



HAL
open science

Étude de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques d'or

Florian Dell'Ova

► **To cite this version:**

Florian Dell'Ova. Étude de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques d'or. Optique / photonique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2024. Français. NNT : 2024UBFCK038 . tel-04790925

HAL Id: tel-04790925

<https://theses.hal.science/tel-04790925v1>

Submitted on 19 Nov 2024

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.



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°553

CARNOT – PASTEUR

Doctorat de Physique

Par

M. DELL'OVA Florian

Étude de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques d'or

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 17 Septembre 2024

Composition du Jury :

M. DEREUX Alain	Professeur des universités, Université Bourgogne Franche-Comté	Président
M. DEGIRON Aloyse	Directeur de recherche CNRS, Université Paris Cité	Rapporteur
M. HUMBERT Christophe	Directeur de recherche CNRS, Université Paris-Saclay	Rapporteur
M. BACHELOT Renaud	Professeur des universités, Institut de Technologie de Troyes	Examineur
M. DUJARDIN Erik	Directeur de recherche CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté	Invité
M. BOUHELIER Alexandre	Directeur de recherche CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté	Directeur de thèse

Titre : Étude de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques d'or

Mots clés : Nanophotonique, Photoluminescence non linéaire, Cavités plasmoniques modales, Portes logiques reconfigurables, Électrons chauds, Contrôle électrique

Résumé : Ce travail de thèse est consacré à l'étude détaillée de la photoluminescence non linéaire émise par des microcavités plasmoniques modales en or. Aujourd'hui encore, l'origine de cette émission lumineuse secondaire fait débat et de nombreuses recherches tentent d'identifier les mécanismes physiques impliqués. Nos résultats démontrent sans ambiguïté le rôle de la dynamique thermique du bain d'électrons chauds, généré par l'absorption d'impulsions laser femtosecondes, dans le processus d'émission non linéaire.

De plus, nos travaux montrent que cette émission secondaire de lumière est intrinsèquement liée au paysage plasmonique riche offert par ce type de structures. Nous proposons donc plusieurs méthodes basées sur des contrôles électriques et optiques pour redistribuer la génération de photoluminescence non linéaire au sein de la cavité plasmonique. Enfin, ces résultats nous ont permis de développer une porte logique reconfigurable tout-optique capable d'effectuer des opérations arithmétiques et logiques simples.

Title: Study of nonlinear photoluminescence in gold plasmonic microcavities

Keywords: Nanophotonics, Nonlinear photoluminescence, Modal plasmonic cavities, Reconfigurable logic gates, Hot electrons, Electrical control

Abstract: This thesis work is devoted to the detailed study of nonlinear photoluminescence emitted by gold modal plasmonic microcavities. Even today, the origin of this secondary light emission is debated, and numerous research attempts to identify the physical mechanisms involved. Our results unambiguously demonstrate the predominant role of the thermal dynamics of the hot electrons bath, generated by the absorption of femtosecond laser pulses, in the nonlinear emission process.

Furthermore, our work shows that this secondary emission of light is intrinsically linked to the rich plasmonic landscape offered by this type of structures. We therefore propose several methods based on electrical and optical controls to redistribute the generation of nonlinear photoluminescence within the plasmonic cavity. Finally, these results allowed us to develop an all-optical reconfigurable logic gate capable of performing simple arithmetic and logic operations.

Étude de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques d'or

Par M. DELL'OVA Florian

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Alexandre BOUHELIER, mon directeur de thèse, avec qui j'ai passé des années formidables, aussi riches scientifiquement que sur le plan personnel. À ses côtés, j'ai aussi bien appris toutes les ficelles pour réaliser un montage optique réussi, qu'à survivre sur une paroi à trois cents mètres du sol, ou encore à me déplacer en ski de fond lors des hivers jurassiens rigoureux. Je voudrais également remercier Erik DUJARDIN avec qui toute cette aventure a commencé à Toulouse. Je le remercie d'avoir été toujours de bon conseil, notamment lors de ces discussions de cinq minutes qui pouvaient durer l'après-midi. Je remercie également Benoit CLUZEL pour m'avoir fait confiance sur la plateforme SMARTLIGHT le temps de ma fin de rédaction de thèse, ce qui m'a finalement permis de continuer l'aventure au sein de l'ICB pour une durée indéterminée.

Je voudrais également remercier les membres de mon jury de thèse, Alain DEREUX pour avoir présidé ce jury, Aloyse DEGIRON et Christophe HUMBERT pour avoir accepté d'être les rapporteurs, et enfin Renaud BACHELOT en tant qu'examineur.

Je souhaite également remercier toutes les personnes avec qui j'ai collaboré dans le cadre de mon travail de thèse au sein du laboratoire ICB, en particulier sur la plateforme ARCEN Carnot. Je remercie également tous les collègues des laboratoires CEMES et CIAD avec qui j'ai eu la chance d'interagir. D'autre part, je voudrais remercier toutes les personnes qui ont rendu ces années aussi agréables, celles avec qui j'ai partagé mon bureau et celles avec qui j'ai partagé mes pauses-café, aussi bien à ARCEN qu'au 3e étage. Avec une mention spéciale pour Rémi, qui a prêté une oreille compréhensive à mes jérémiades, et qui m'a fourni le support logistique nécessaire pour arriver au bout de ce travail.

Enfin, certainement le plus important, je remercie ma femme pour son soutien inconditionnel et pour avoir su prendre soin de ma fille et de moi en toute circonstance durant toutes ces années.

Liste des abréviations

AFM	Microscopie à force atomique
BU	Bain à ultrason
DH	Double hexagone
DHE	Double hexagone avec électrodes
EDI	Eau désionisée
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons
EFISH	Génération de seconde harmonique induite par un champ électrique
EMG	Loi normale modifiée exponentiellement
FIB	Faisceau d'ions focalisé
IPA	Alcool isopropylique
IR	Infra-rouge
ITO	Oxyde d'indium-étain
LSPR	Résonance des plasmons de surface localisés
MBC	Contraste Booléen moyen
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MIM	Métal-isolant-métal
NIR	Proche infra-rouge
NP	Nanoparticule
NPL	Photoluminescence non linéaire
PCB	Circuit imprimé
PDOS	Densité d'états photoniques
PL	Photoluminescence
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
SHG	Génération de seconde harmonique
SP	Plasmons de surface
SP-LDOS	Densité local d'états des plasmons de surface
TCO	Oxyde transparent conducteur
THG	Génération d'harmonique tertiaire
XPS	Spectrométrie photoélectronique X

Table des Matières

Introduction générale	1
1 Émission de lumière dans l'or	3
1.1 Photoluminescence de l'or	4
1.2 Photoluminescence non linéaire de l'or	5
1.2.1 Mécanismes d'absorption non linéaire	6
1.2.2 Mécanismes d'émission non linéaire	8
1.2.3 Compétition des mécanismes à l'origine de la NPL	12
1.3 Photoluminescence non linéaire assistée par les plasmons de surface	14
1.3.1 Les plasmons de surface	14
1.3.2 Exaltation de la réponse non linéaire	15
1.3.3 Génération de photoluminescence non linéaire délocalisée	16
1.4 Les cavités plasmoniques micrométriques bidimensionnelles	18
1.4.1 Dégénérescence des modes plasmoniques	18
1.4.2 Effets de formes et de tailles sur les modes de la cavités	19
1.5 Contenu de la thèse	21
1.6 Conclusion	21
2 Contrôle optique de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques modales	23
2.1 Présentation de la double cavité hexagonale	24
2.1.1 Description de la microcavité	24
2.1.2 Étude modale de la microcavité	24
2.1.3 Procédé de fabrication	25
2.2 Génération de NPL délocalisée dans une microcavité plasmonique 2D	28
2.2.1 Microscopie de photoluminescence non linéaire	29
2.2.2 Contrôle en polarisation de la génération de NPL délocalisée	30
2.3 Contrôle cohérent de la génération de NPL délocalisée dans une microcavité plasmonique	33
2.3.1 Microscopie de photoluminescence non linéaire multifaisceaux	33
2.3.2 Caractérisation de la phase relative	34
2.3.3 Régime cohérent vs incohérent	37
2.3.4 Effet de la phase sur la réponse NPL de la cavité	38
2.4 Conclusion	40
3 Réalisation d'une porte logique reconfigurable avec une microcavité plasmonique modale	41

3.1	Introduction	42
3.1.1	État de l'art des portes logiques plasmoniques	42
3.1.2	Identification des pistes d'amélioration	45
3.2	Porte logique plasmonique basée sur une microcavité modale	46
3.2.1	Principe de fonctionnement	46
3.2.2	Localisation des fonctions logiques : pyLGPS	49
3.2.3	Reconfigurabilité du dispositif	51
3.3	Contrôle cohérent de la porte logique plasmonique	52
3.3.1	Le défis de la porte XOR	52
3.3.2	Les bases d'une ALU : l'additionneur 1-bit	53
3.3.3	Stabilité expérimentale de l'additionneur	55
3.4	Conclusion	58
4	Modulation électrique de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques modales	61
4.1	Motivations	62
4.1.1	L'électro-plasmonique au service de la photonique intégrée	62
4.1.2	Contrôle électrique de phénomènes optiques non linéaires	62
4.2	Procédé de fabrication et montage expérimental	65
4.2.1	Fabrication des doubles cavités hexagonales avec électrodes	65
4.2.2	Description du banc expérimental	70
4.3	Modulation électrique de l'émission NPL dans des microcavités plasmoniques 2D	71
4.3.1	Activation de la modulation	71
4.3.2	Modulation de la génération de NPL délocalisée	74
4.3.3	Modulation déportée de la génération de NPL délocalisée	77
4.3.4	Origine de la modulation délocalisée	79
4.4	Conclusion	81
5	Étude de la photoluminescence non linéaire dans des couches minces d'oxyde d'indium-étain	83
5.1	Motivations	84
5.2	Oxyde d'indium-étain : propriétés et applications	85
5.3	Implantation de Ga dans la couche mince d'ITO	86
5.4	Caractérisation de la réponse non linéaire de l'ITO	87
5.4.1	Effet de la dose sur la réponse NPL	87
5.4.2	Effets de bords et sensibilité en polarisation	91
5.5	Les origines de la génération de NPL dans l'ITO modifié	93
5.6	Conclusion	98
	Conclusion	99
	Bibliographie	101

Introduction générale

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la génération et à la propagation de lumière dans des cavités métalliques dont les dimensions sont réduites à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et dont l'extension latérale est de l'ordre du micromètre. Une émission particulière est au centre de l'étude de ce manuscrit, la photoluminescence non linéaire produite par les métaux. L'origine de cette luminescence est toujours sujette à débat, et est fortement liée au comportement des électrons à la surface du métal. Ces électrons peuvent emmagasiner l'énergie laser et atteindre des températures de plusieurs milliers de Kelvin pendant un temps très court. Nous verrons, que ce comportement transitoire des électrons joue un rôle majeur dans l'émission de photoluminescence non linéaire. Nous verrons également que la présence de modes plasmoniques au sein de microcavités d'or permet de redistribuer l'émission de photoluminescence non linéaire. Dans un premier temps, notre but sera donc d'explorer différentes méthodes basées sur le façonnage de la commande optique pour exciter et exploiter ces plasmons. Dans un second temps, nous implémenterons un contrôle électro-optique de l'émission non linéaire dans ces mêmes microcavités. Cette thèse tentera de faire le lien entre les plasmons de surfaces, les porteurs chauds et la lumière au sein de cavités métalliques bidimensionnelles. Nous verrons également que l'émission de photoluminescence non linéaire ne se limite pas aux métaux, mais peut être également mesurée dans des couches minces d'une dizaine de nanomètres d'oxyde transparent conducteur. Nous démontrerons que même dans ce cas, les porteurs chauds sont une nouvelle fois impliqués dans le mécanisme d'émission. Enfin, les microcavités plasmoniques et la photoluminescence non linéaire vont nous servir de plateforme matérielle pour réaliser des composants plasmoniques fonctionnels. En particulier, nous allons démontrer la réalisation de calculateurs Booléen reconfigurables capables d'effectuer toutes les opérations logiques à 2-bits.

Chapitre 1

Émission de lumière dans l'or

Sommaire

1.1	Photoluminescence de l'or	4
1.2	Photoluminescence non linéaire de l'or	5
1.2.1	Mécanismes d'absorption non linéaire	6
1.2.2	Mécanismes d'émission non linéaire	8
1.2.3	Compétition des mécanismes à l'origine de la NPL	12
1.3	Photoluminescence non linéaire assistée par les plasmons de surface	14
1.3.1	Les plasmons de surface	14
1.3.2	Exaltation de la réponse non linéaire	15
1.3.3	Génération de photoluminescence non linéaire délocalisée	16
1.4	Les cavités plasmoniques micrométriques bidimensionnelles	18
1.4.1	Dégénérescence des modes plasmoniques	18
1.4.2	Effets de formes et de tailles sur les modes de la cavités	19
1.5	Contenu de la thèse	21
1.6	Conclusion	21

1.1 Photoluminescence de l'or

Entre autres mécanismes, les métaux nobles comme l'or sont capables d'émettre de la lumière par un processus de diffusion inélastique appelé photoluminescence (PL). Ce phénomène connu depuis la fin des années soixante, a été mis en évidence pour la première fois par Mooradian [1] sur des films d'or et de cuivre. De l'excitation de films métalliques par une onde monochromatique résulte une luminescence spectralement large. L'émission de PL se fait dans les domaines du visible à l'infra-rouge (IR) [2], cependant ce manuscrit se focalisera sur l'étude de la PL de l'or dans la gamme du visible. Cette émission particulière est étroitement liée à la structure de bande du métal et provient de la recombinaison radiative entre des électrons de la bande de conduction sp et des trous des bandes de valence d [3; 4]. Dans le cas de l'or, ces transitions interbandes apparaissent autour des points de symétrie X et L de la zone de Brillouin. Les énergies de transition E_T au niveau de ces points sont d'environ 1.8 eV (688 nm) et 2.4 eV (510 nm) respectivement [2]. La figure 1.1 schématise les étapes principales du mécanisme de photoluminescence : (i) création d'un trou dans la bande de valence d par l'absorption d'un photon d'énergie $E_0 = \hbar\omega_0 > E_T$, (ii) diffusion des électrons dans la bande de conduction ou des trous dans la bande de valence et (iii) émission d'un photon de plus basse énergie induite par une recombinaison radiative interbande entre un électron proche du niveau de Fermi dans la bande de conduction sp avec un trou de la bande d . À noter que la création d'une paire électron-trou à l'étape (i) est rendue possible car l'énergie du photon incident E_0 est supérieure à l'énergie de transition interbande au niveau des points de symétrie X et L , ce qui permet de promouvoir un électron des bandes de valence vers la bande de conduction.

Dans le cas de la PL émise par des nanoparticules (NPs) métalliques, d'autres mécanismes peuvent s'ajouter aux recombinaisons interbandes de paire électrons-trous. La diminution de la taille de ces particules favorise via les résonances plasmoniques l'apparition de transitions intrabandes [5; 6] ou encore la diffusion Raman électronique [7–9] qui participent au processus de PL.

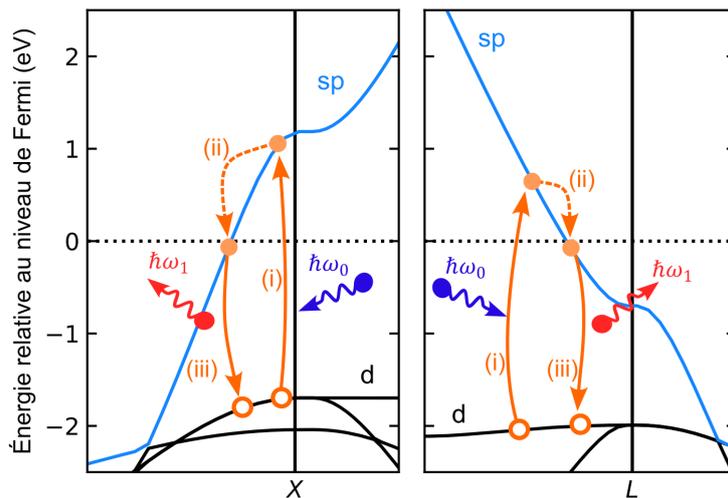


Figure 1.1. Mécanismes de photoluminescence schématisés autour des points de symétrie X et L de la structure de bande de l'or. Les étapes principales sont détaillées dans le texte.

1.2 Photoluminescence non linéaire de l'or

L'utilisation de sources lasers pulsées fait émerger des phénomènes non linéaires grâce aux fortes densités de puissance crête mises en jeu, pouvant atteindre quelques 100 GW cm^{-2} sur des temps très courts $< 1 \text{ ps}$. Une fois soumis à ces conditions d'excitation, il devient possible pour l'or de produire de la PL dans le domaine du visible alors même que l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie de transition interbande $E_0 < E_T$. Dans ce cas précis, l'absorption du photon incident ne permet pas de promouvoir directement un électron de la bande sp vers la bande d . De plus, l'émission de PL se fait à des énergies supérieures à celle du laser utilisée pour exciter l'échantillon, on parle alors de photoluminescence non linéaire (NPL). La figure 1.2 montre un spectre typique de NPL que nous avons mesuré sur un film d'or déposé par évaporation thermique sur un substrat de verre. Comme schématisé en encart de la figure, le substrat est excité avec un laser pulsé proche infra-rouge (NIR) via un microscope inversé équipé d'un objectif à grande ouverture numérique (N.A. = 1.49), qui sert également à collecter la réponse non linéaire de l'échantillon. La durée d'impulsion est d'environ 140 fs et le pic d'intensité du laser à 810 nm (1.53 eV) est toujours visible sur le spectre. Ceci est dû au système de détection qui ne bloque que partiellement le laser à cause de la forte densité de puissance utilisée d'environ 7 MW cm^{-2} . Le signal NPL quant à lui couvre l'intégralité du spectre visible dans la gamme de détection de notre système comprise entre 400 et 700 nm (zone grise). L'intensité est maximale dans la partie rouge du spectre et décroît exponentiellement vers les longueurs d'onde courtes. La chute abrupte du signal autour de 700 nm est due au filtre utilisé pour isoler l'émission de l'excitation. On distingue également le pic de génération de seconde harmonique (SHG) à 405 nm (3.06 eV). La SHG est un phénomène non linéaire cohérent qui fait intervenir l'absorption simultanée de deux photons [10–13]. La NPL au contraire est un

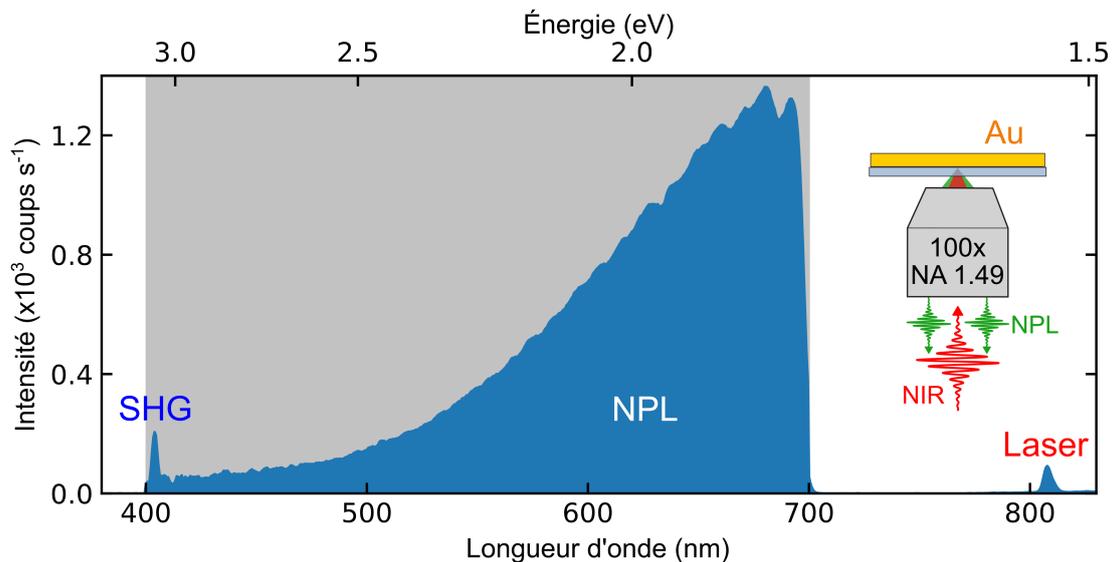


Figure 1.2. Spectre de photoluminescence non linéaire mesuré sur un film d'or. Les pics de l'excitation laser à 810 nm (1.53 eV) et de la SHG à 405 nm (3.06 eV) sont également visibles. La zone grisée représente la gamme de détection du système comprise entre 400 et 700 nm. L'encart montre un schéma du banc expérimental utilisé pour exciter la NPL du film d'or.

phénomène incohérent, bien qu'elle puisse le devenir dans le cas d'excitations avec des durées d'impulsion extrêmement courtes de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes [14–16]. L'étude des mécanismes sous-jacents à l'émission de NPL est toujours un domaine de recherche vivement débattu ce qui lui vaut un grand nombre d'appellations différentes comme la PL à deux photons (TPL, TP-PL, TPA-PL), la PL multiphotonique (MP-PL), la photoluminescence thermique ou encore la luminescence des électrons chauds. Dans le reste de ce manuscrit, nous continuerons d'utiliser le terme générique de photoluminescence non linéaire.

D'autres études [8; 17–20] montrent qu'il est également possible de générer de la NPL avec des sources lasers continues (CW) délivrant une faible densité de puissance $<1 \text{ kW cm}^{-2}$. Dans ces conditions, l'intensité NPL-CW est plus faible et présente une bande spectrale plus étroite en comparaison de la NPL induite par une source laser pulsée. Les études s'accordent sur le fait que cette NPL-CW provient de la diffusion électronique inélastique de la lumière par les électrons chauds de structures plasmoniques. Ce processus de diffusion Raman électronique met en jeu une fraction des électrons excités thermiquement au-dessus du niveau de Fermi. Ces électrons chauds sont excités dans un état virtuel transitoire avant de se relaxer vers des niveaux de plus faible énergie sous le niveau de Fermi. Cela nécessite un transfert de moment fourni par la localisation du champ électromagnétique au voisinage des résonances plasmoniques, qui augmentent également la densité d'états photoniques dans la structure. L'émission de NPL en régime d'excitation CW sort du cadre de recherche de cette thèse et ne sera plus abordée dans la suite du manuscrit.

1.2.1 Mécanismes d'absorption non linéaire

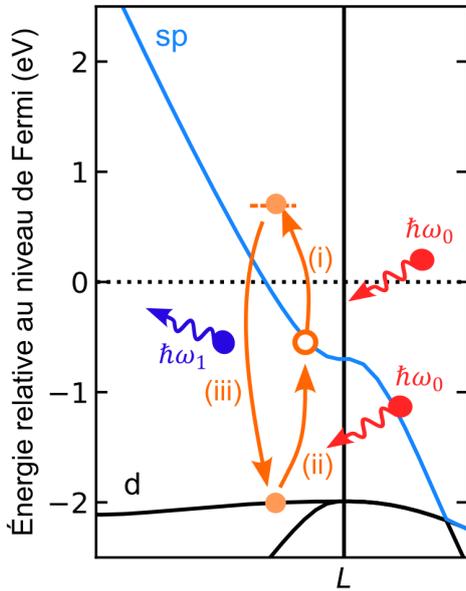


Figure 1.3. Processus de photoluminescence non linéaire modélisé par un mécanisme d'absorption séquentielle multiphotonique schématisé autour du point de symétrie L de la structure de bande de l'or.

Historiquement la NPL a été interprétée comme issue d'un mécanisme incohérent d'absorption séquentielle à deux photons, dont elle tire initialement le nom de photoluminescence à deux-photons (TPL, TPA-PL ou TP-PL) [3; 21–23]. Les trois étapes de ce processus d'absorption non linéaire sont schématisées sur la figure 1.3. Un premier photon est absorbé et libère un trou dans la bande sp . L'absorption d'un second photon crée un trou dans la bande d . Enfin il y a une recombinaison interbande radiative de l'électron de la bande sp avec le trou de la bande d . Le temps de vie de la NPL, de l'ordre de la picoseconde, correspond à la durée de vie de l'état intermédiaire dans la bande sp [24–26].

Cette interprétation de la NPL comme étant le résultat d'un processus d'absorption non linéaire a longtemps été soutenue par de nombreuses publications montrant une dépendance quasi-quadratique entre l'intensité NPL intégrée I_{NPL} et l'intensité du laser I_L . Cette dépendance quadratique est attendue pour tout processus impliquant l'absorption de deux photons comme par exemple la SHG, c'est-à-dire $I_{SHG} \propto I_L^2$. Pour illustrer ce propos, la figure 1.4a issue de la référence [27] montre une dépendance quasi-quadratique avec la puissance laser du signal NPL émis par un film de nanoparticules

d'argent. Les mesures de dépendance sont obtenues en intégrant le partie visible du spectre d'émission (bleu) excité avec un laser femtoseconde à 770 nm en faisant varier la puissance du laser. Sur le même principe, nous avons répété les mesures de la figure 1.2 pour différentes densités de puissance du laser afin d'étudier la dépendance en puissance de la SHG et de la NPL émises par le film d'or. La SHG est intégrée au niveau du pic à 405 nm sur une largeur de bande de 6 nm et la NPL est intégrée de 410 nm à 700 nm. Le résultat de ces mesures est présenté en échelle logarithmique sur la figure 1.4b. Chaque signal est normalisé par rapport à son propre maximum d'intensité puis ajusté (trait continu) avec une loi de puissance du type $I_{Signal} \propto I_L^p$. En échelle logarithmique, l'exposant p de la loi de puissance représente directement la pente des données. L'ajustement de la loi de puissance sur les mesures de SHG confirme la dépendance quadratique attendue avec un exposant $p = 2.0 \pm 0.1$.

Au contraire, les mesures réalisées sur la NPL ne confirment pas ce résultat et donnent un exposant $p = 3.36 \pm 0.01$. Les pentes à $p = 3$ (pointillé) et $p = 4$ (point-pointillé) sont données à titre de comparaison. La différence entre les résultats de la figure 1.4a et les notres pourrait s'expliquer en partie par la différence notable de gamme de puissance utilisée. L'effet du régime de puissance sur le mécanisme d'émission NPL dans les métaux nobles est abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre. La valeur de p obtenue pour le film d'or pose deux problèmes : (i) l'exposant est supérieur à 2 et (ii) il prend une valeur non entière. Des résultats similaires aux nôtres sont déjà parus dans d'autres études montrant des exposants non entiers et parfois bien plus grands pouvant aller jusqu'à 8 [27–35]. En réponse au problème (i), il a été proposé de complexifier le processus d'absorption en augmentant le nombre de photons impliqués [25; 29]. Cependant cette proposition échoue à rendre compte du problème (ii), d'où la nécessité de chercher d'autres origines à la NPL.

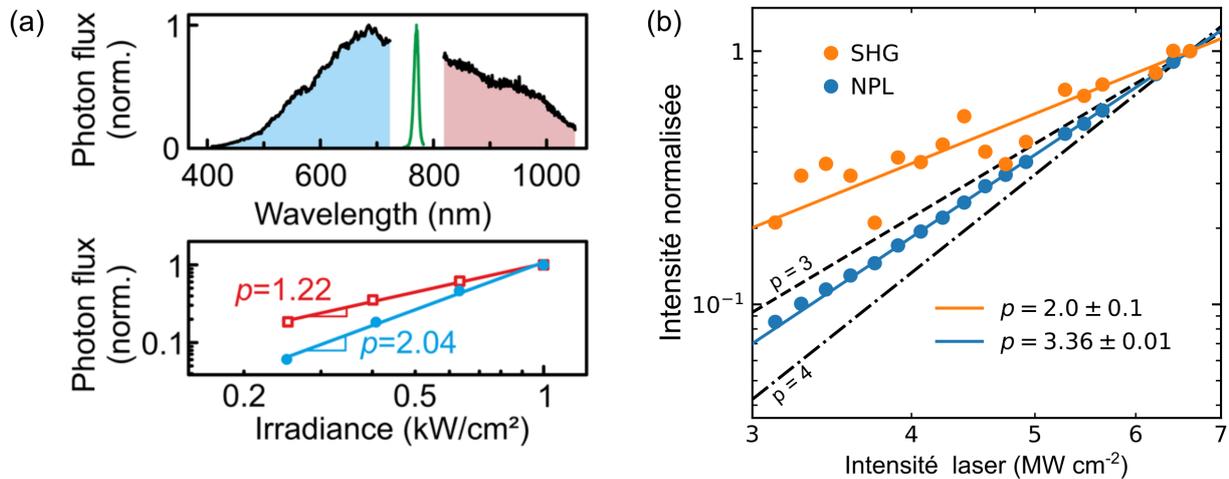


Figure 1.4. Dépendance en puissance de la photoluminescence non linéaire. (a) Spectres de NPL et dépendance en puissance mesurés sur un film de nanoparticules d'argent. Reproduit avec la permission de [27] ©2015 American Physical Society. (b) Représentation logarithmique des dépendances en puissance de la SHG (orange) et de la NPL (bleu) mesurées sur le film d'or. Les droites en trait plein sont des ajustements des mesures expérimentales avec une loi de puissance. Les droites en trait discontinu montrent des lois de puissance dont l'exposant p est un entier.

1.2.2 Mécanismes d'émission non linéaire

Génération transitoire d'électrons chauds

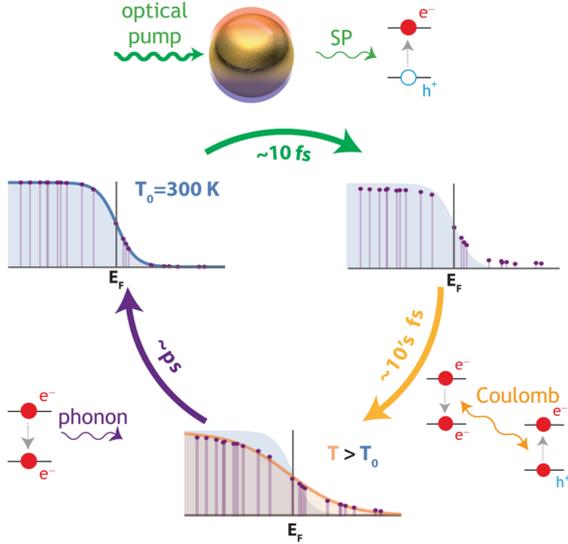


Figure 1.5. Schématisation du caractère transitoire de la température des électrons d'un métal noble excités par une impulsion laser ultracourte. Reproduit avec la permission de [36] ©2016 American Chemical Society.

thermalisation électron-électron et électron-phonon, le système se trouve donc dans un état transitoire où $T_e \gg T$. Dans cet état de transition, il a été proposé que le bain d'électrons chauds du métal puisse se relaxer via des transitions intrabandes radiatives [27; 32]. À ce stade, nous pouvons faire un parallèle avec l'observation d'électroluminescence non linéaire émise dans le visible par des jonctions métalliques pompées électriquement. L'émission de photons à des énergies supérieures à l'énergie électrique fournie aux électrons est également attribuée à la relaxation radiative du bain d'électrons chauds entrant en collision avec les limites physiques du métal [39–44]. Ces phénomènes de luminescence non linéaire, dont fait partie la NPL, peuvent être associés à un rayonnement thermique de type corps noir décrit par la loi de Planck :

$$I_{NPL}(\lambda, T_e) = \frac{C(\lambda)}{\lambda^4 (\exp \frac{hc}{\lambda k_B T_e} - 1)} \quad (1.1)$$

où λ est la longueur d'onde du photon émis. h , k_B et c sont respectivement la constante de Planck, la constante de Boltzmann et la célérité de la lumière dans le vide. Le préfacteur $C(\lambda)$ dépend de la densité d'états photoniques $\rho_P(\lambda)$ (PDOS) qui représente le nombre d'états électromagnétiques disponibles pour l'émission d'un photon. Cette dernière est constante en l'absence de résonance dans les spectres, par conséquent C l'est également et est considéré comme un paramètre libre [45]. Le spectre d'émission de la NPL dépend donc seulement de la température électronique T_e . La figure 1.6a montre des spectres de NPL, similaires à celui de la figure 1.2, mesurés sur le film d'or en faisant varier l'irradiance du laser I_L de 3.1 à 6.6 MW cm⁻². Pour ces mesures le pic de SHG a été filtré de l'émission afin d'étudier uniquement la réponse NPL.

Que se passe-t-il lorsqu'on excite un métal, initialement à température ambiante $T = 300$ K, avec une impulsion laser à forte densité de puissance et à durée d'impulsion ultra-courte ? La température du gaz d'électrons du système T_e se met à varier de plusieurs ordres de grandeur au cours du temps (voir figure 1.5). Tout d'abord, un grand nombre d'électrons des états occupés sous le niveau de Fermi ε_f sont promus vers des états inoccupés au dessus du niveau de Fermi. La nouvelle distribution des électrons induite par l'absorption de l'impulsion laser devient non thermique. Dans un second temps très court de l'ordre de ~ 100 fs, les électrons hors équilibre thermalisent via des collisions électron-électron [37]. Après thermalisation, les électrons chauds retrouvent une distribution de Fermi-Dirac associée à une température électronique T_e élevée de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvin [36; 37]. Enfin, la thermalisation du gaz d'électrons avec le réseau via les interactions électron-phonon ramène les électrons à température ambiante après une durée de l'ordre de 1 ps [38]. Entre les deux étapes de

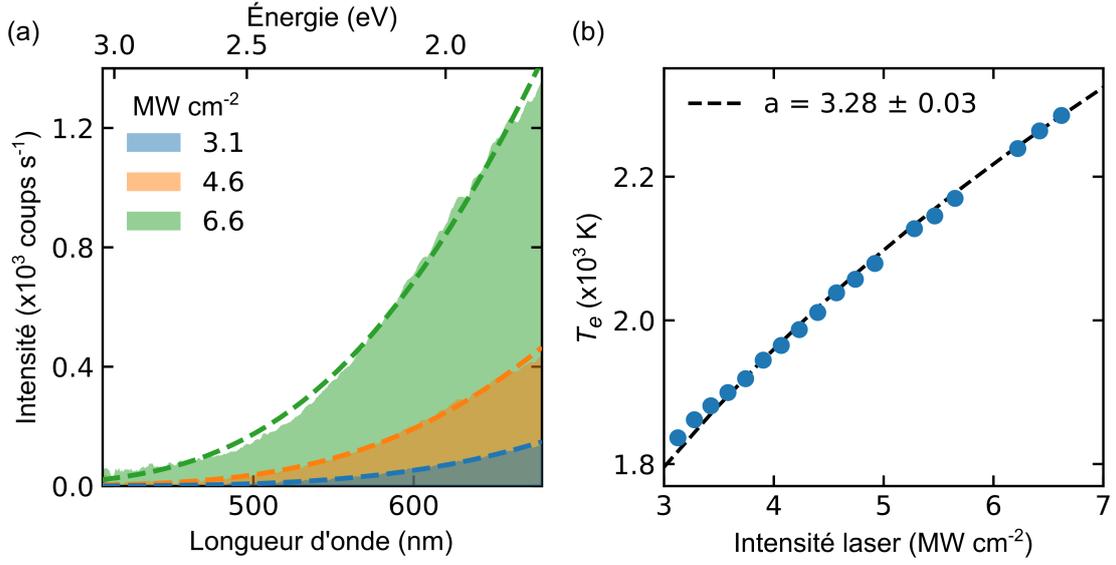


Figure 1.6. Mesure de la température des électrons photo-excités. (a) Spectres NPL d'un film d'or mesurés pour différentes intensités laser. Les lignes en pointillé sont des ajustements des spectres expérimentaux avec une loi de Planck. (b) Dépendance de la température électronique T_e avec l'intensité laser. Les températures électroniques sont déduites de l'ajustement de la loi de Planck en (a). La ligne en pointillé est un ajustement d'une loi de puissance qui permet de déduire le coefficient thermique du film d'or $a = 3.28 \pm 0.03$.

La température électronique est caractérisée pour chaque spectre à partir de l'ajustement des données expérimentales avec l'équation 1.1 (courbes en pointillé). La constante C est déterminée sur le spectre enregistré avec la plus haute intensité laser, puis utilisée pour l'ensemble du jeu de données. La loi de Planck reproduit fidèlement la tendance du signal NPL à décroître vers les longueurs d'onde les plus courtes pour l'ensemble des spectres. L'évolution de la température électronique en fonction de l'intensité du laser est présentée en figure 1.6b. Les valeurs ainsi obtenues se situent autour de 2000 K ce qui confirme l'hypothèse de départ $T_e \gg T$.

Dans la limite $k_B T_e \ll \varepsilon_F$, où ε_F est le niveau de Fermi, il est possible de déterminer la température électronique à partir de l'énergie absorbée par le système lors de l'impulsion. Cela revient à équilibrer la densité d'énergie absorbée par le métal à la fin l'impulsion W_{abs} avec la densité d'énergie du gaz d'électron W_e , c'est-à-dire $W_{abs} = W_e$ [46]. Avec W_{abs} qui est défini par :

$$W_{abs} = 2A \frac{F_L}{\delta} \quad (1.2)$$

où δ est la profondeur de peau, A est le coefficient d'absorption de Fresnel, F_L est l'énergie du laser intégrée sur la durée d'impulsion. W_e dépend de la capacité calorifique des électrons $C_e = \pi^2 k_B^2 T_e / 2\varepsilon_F$ et s'écrit :

$$W_e = C_e n_e T_e = \frac{\pi^2 n_e k_B^2}{2\varepsilon_F} T_e^2 \quad (1.3)$$

où n_e est la densité électronique. Comme $I_L \propto F_L$, à partir des Équations 1.2 et 1.3, on peut déduire que $T_e^2 \propto I_L$. Cependant cette dépendance quadratique n'est seulement valable que si

la capacité électronique est proportionnelle à la température électronique du bain d'électrons chauds [46]. Or la linéarité de C_e n'est pas conservée pour des températures électroniques élevées [47; 48]. La relation entre les deux grandeurs s'exprime alors selon la loi de puissance $T_e^a \propto I_L$ où l'exposant a , appelé aussi coefficient thermique, peut prendre une valeur différente de 2. En ajustant les résultats de la figure 1.6b par une loi de puissance, nous obtenons une valeur de $a = 3.28 \pm 0.03$. D'autres études ont montré des valeurs de coefficient thermique similaires ou supérieures à la notre [27; 34].

Recombinaisons radiatives intrabandes

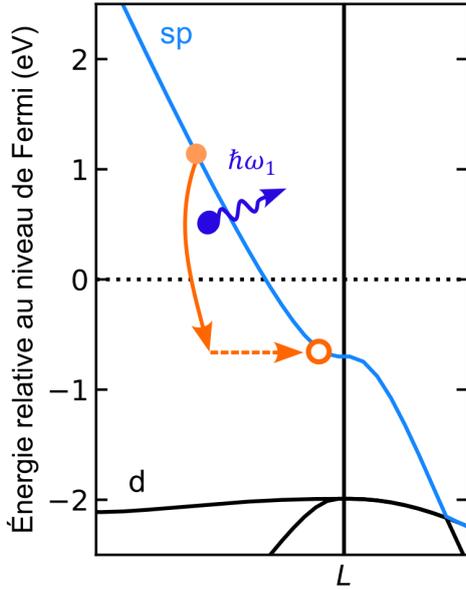


Figure 1.7. Processus de photoluminescence non linéaire modélisé par la recombinaison radiative des électrons chauds schématisé autour du point de symétrie L de la structure de bande de l'or.

Revenons maintenant à la dépendance en puissance de la réponse NPL et l'étude de la non linéarité de ce phénomène. D'après les références [27; 32], la NPL est issue de la relaxation radiative intrabande de la distribution transitoire des électrons chauds décrite précédemment (figure 1.7). Les auteurs montrent que dans ce contexte, l'exposant p de la loi de puissance $I_{NPL} \propto I_L^p$ n'est plus constant mais dépend de la longueur d'onde. Il est possible de retrouver ce résultat en exprimant l'émission de NPL à partir du taux de transitions intrabandes radiatives spontanées au sein de la bande de conduction pour des électrons thermalisés à une température T_e . En négligeant la conservation de moment et en supposant une densité d'états raisonnablement plate autour du niveau Fermi, l'expression du taux de transition s'écrit :

$$I_{NPL}(\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_P(\nu) F(\varepsilon) [1 - F(\varepsilon - h\nu)] d\varepsilon \quad (1.4)$$

où $F(\varepsilon) = (\exp(\varepsilon/k_B T_e) + 1)^{-1}$ est la distribution de Fermi-Dirac et $\rho_P(\nu)$ la PDOS définie précédemment. Dans la limite où $h\nu \gg k_B T_e$ l'intégrale devient simplement :

$$I_{NPL}(\nu) \approx f(\nu) \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T_e}\right) \quad (1.5)$$

avec $f(\nu) \propto h\nu \rho_P(\nu)$ une fonction qui ne dépend pas de T_e ni de I_L . En faisant varier légèrement l'irradiance du laser autour d'une valeur moyenne I_L^* on peut utiliser l'expression normalisée $(T_e/T_e^*)^a = I_L/I_L^*$ dans l'équation 1.5, où T_e^* est la température moyenne induite lors de la mesure. On obtient alors en écriture logarithmique normalisée :

$$\log(I_{NPL}) = \log(f(\nu)) - \frac{h\nu}{k_B T_e^*} \exp\left[-\frac{1}{a} \log\left(\frac{I_L}{I_L^*}\right)\right] \quad (1.6)$$

Comme I_L ne varie jamais de plus d'un facteur 3 autour de la valeur moyenne I_L^* , nous pouvons alors approximer linéairement le terme exponentiel avec un développement limité du 1^{er} ordre :

$$\log(I_{NPL}) = g(\nu, T_e^*) + \frac{h\nu}{ak_B T_e^*} \log\left(\frac{I_L}{I_L^*}\right) \quad (1.7)$$

avec $g(\nu, T_e^*) = \log(f(\nu)) - h\nu/k_B T_e^*$ qui ne dépend pas de I_L . Finalement, l'équation 1.7 décrit une dépendance en puissance du type $I_{NPL} \propto I_L^p$. Il devient possible de retrouver par identification l'expression de l'exposant p , qui vaut alors :

$$p(\nu) = \frac{h\nu}{ak_B T_e^*} \quad \text{ou} \quad p(\lambda) = \frac{hc}{\lambda ak_B T_e^*} \quad (1.8)$$

Cet exposant n'est donc plus supposé constant, mais varie proportionnellement avec l'énergie du photon émis. Ce résultat implique que l'exposant puisse prendre des valeurs non entières et supérieures à 2, ce qui répond aux deux problèmes (i) et (ii) énoncés dans la section 1.2.1.

Diffusion Raman électronique

Dans leurs travaux Huang *et al.* [7] mentionnent également le rôle des électrons chauds dans l'émission de NPL mais propose une alternative au mécanisme de recombinaison radiative présenté précédemment. Ils associent le décalage antiStokes de la lumière secondaire émise à la diffusion Raman électronique résonante du continuum de paires électron-trou générées par l'absorption d'une impulsion laser intense. Ce mécanisme de diffusion électronique inélastique correspond à la promotion des électrons chauds vers un état intermédiaire virtuel (voir figure 1.8), ce qui signifie que l'absorption et la rémission d'un photon sont instantanées et sans décorrélation de phase. Dans la référence [32], les auteurs prennent également en compte la diffusion de Raman électronique et montrent que dans ce cas l'exposant de la loi de puissance s'écrit :

$$p(\nu) = \frac{h\nu - h\nu_0}{ak_B T_e^*} \quad \text{ou} \quad p(\lambda) = \frac{hc(1/\lambda - 1/\lambda_0)}{ak_B T_e^*} \quad (1.9)$$

Comme précédemment, l'exposant n'est plus constant mais varie de façon similaire en fonction de l'énergie du photon émis avec un décalage par rapport à l'énergie du photon incident $E_0 = h\nu_0 = hc/\lambda_0$. Comme dans le cas des recombinaisons radiatives, ce modèle répond aux deux problématiques énoncées dans la section 1.2.1. Il devient alors intéressant d'étudier la dépendance en puissance du signal NPL non plus intégrée sur l'ensemble de la gamme du visible, mais résolue spectralement afin de déterminer quel mécanisme entre en jeu dans l'émission de NPL du film d'or.

Caractérisation de la dispersion de l'exposant de la loi de puissance

La figure 1.9a montre la dépendance en puissance de la NPL émise par le film d'or pour plusieurs longueurs d'onde en échelle logarithmique. On constate que l'exposant, c'est-à-dire la pente des données, prend des valeurs non entières comprises entre 2 et 5 pour les trois longueurs d'onde : 450 nm, 500 nm et 650 nm. La dispersion de l'exposant p évaluée sur la totalité de la

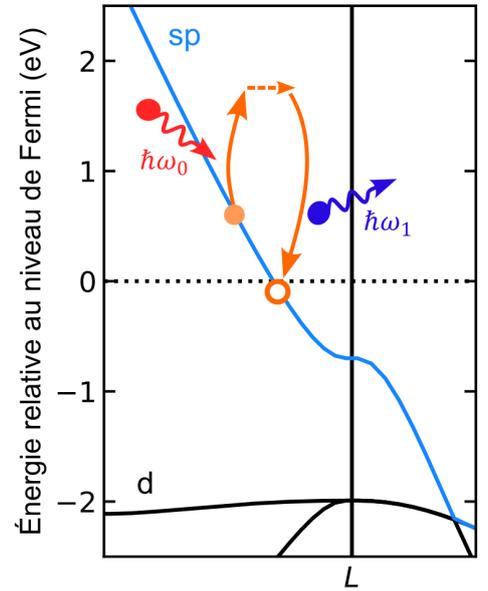


Figure 1.8. Processus de photoluminescence non linéaire modélisé par un mécanisme de diffusion Raman électronique schématisé autour du point de symétrie L de la structure de bande de l'or.

gamme de détection du banc de mesure est montrée sur la figure 1.9b. À noter que les barres d'erreurs sont plus grandes aux basses longueurs d'onde car le rapport signal sur bruit de la mesure NPL décroît vers le bleu. La valeur de p n'est pas constante pour l'ensemble des longueurs d'onde ce qui élimine d'office les mécanismes d'absorption à deux photons (ligne en point) ou plus. Au contraire, les mesures de l'exposant suivent de manière satisfaisante la décroissance inversement proportionnelle à la longueur d'onde prédite par l'équation 1.8 (courbe en pointillé) dans le cadre de recombinaisons intrabandes. De plus, en utilisant la valeur de a obtenue précédemment, la température moyenne déduite de l'ajustement du modèle $T_e^* = 2117K$ tombe parfaitement dans la gamme des températures obtenues en figure 1.6b. En revanche, le modèle de diffusion inélastique décrit par l'équation 1.9 (courbe en point-pointillé) présente une pente trop importante et ne s'ajuste pas aux données expérimentales. Ces mesures confirment donc le rôle clé des électrons chauds dans l'émission de NPL qui, dans ce cas, est due à la relaxation de ces derniers via des recombinaisons intrabandes radiatives.

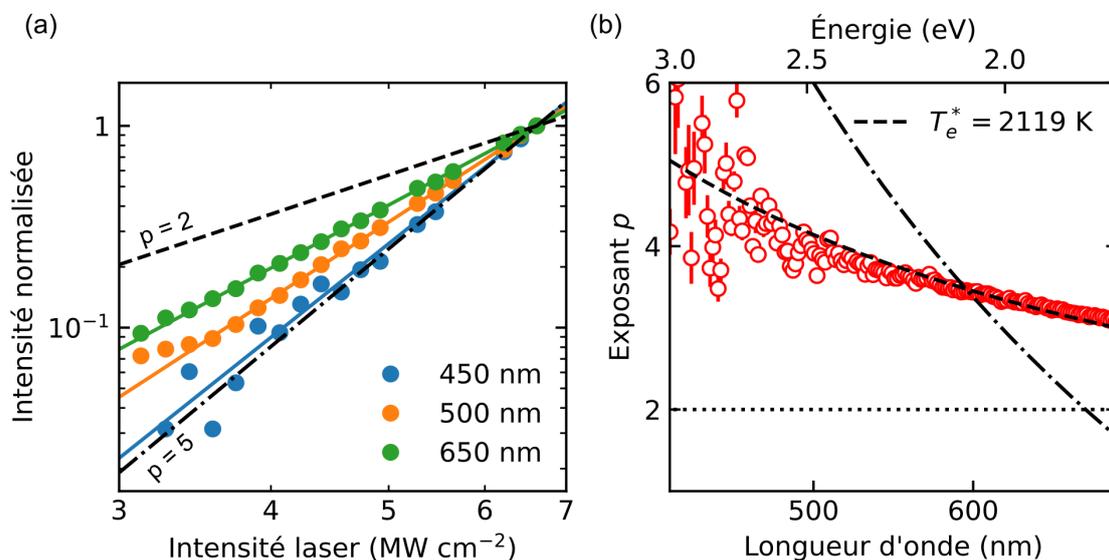


Figure 1.9. Étude l'exposant non linéaire. (a) Représentation logarithmique de la dépendance en puissance de la NPL résolue spectralement pour trois longueurs d'onde représentatives : 450 , 500 et 650 nm. Les droites en trait continu sont des ajustements de la loi de puissance. (b) Dispersion de l'exposant p de la loi de puissance sur l'ensemble de la gamme de détection. Pour l'ajustement des données voir détails dans le texte.

1.2.3 Compétition des mécanismes à l'origine de la NPL

À ce point de la discussion, il devient important d'apporter un peu de nuance dans nos propos. Même si nos mesures réalisées sur un film d'or confirment que la NPL est à l'origine issue du rayonnement thermique du bain d'électrons chauds, cela ne signifie pas pour autant que ce modèle est suffisant pour décrire les résultats obtenus dans toutes les autres études sur le sujet. La référence [32] mentionne pour la première fois la possibilité que les deux mécanismes, l'absorption multiphoton et le rayonnement thermique, existent tous deux mais pour des régimes d'excitation différents. Leurs résultats expérimentaux montrent que le mécanisme d'absorption

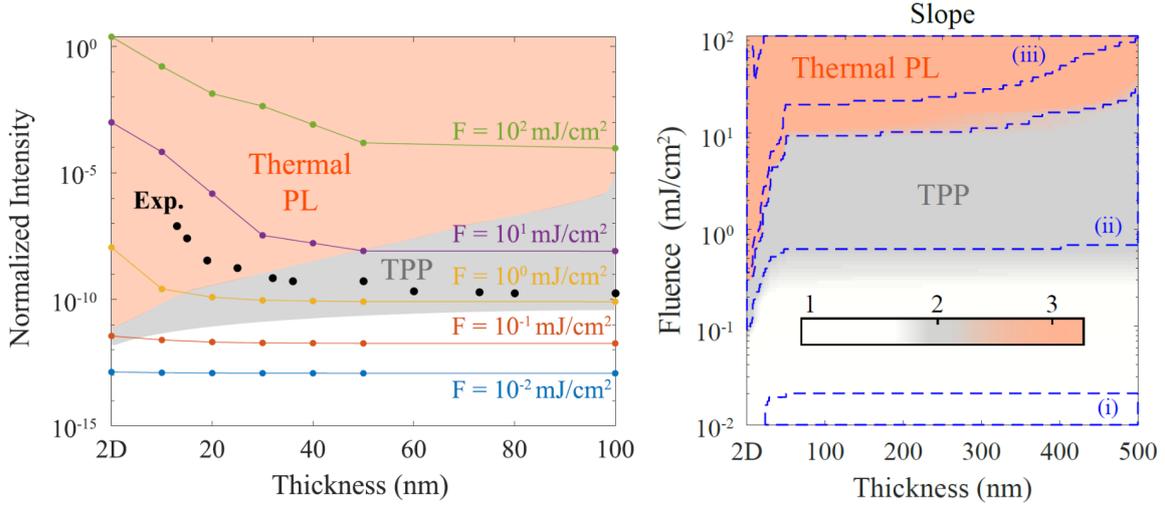


Figure 1.10. Compétition entre l’absorption multiphoton et le rayonnement thermique dans le processus de photoluminescence non linéaire en fonction de la fluence et de l’épaisseur du film (gauche). Variation de l’exposant non linéaire en fonction du type de NPL (droite). Reproduit avec la permission de [49] ©2023 American Chemical Society.

multiphoton (respectivement le rayonnement thermique) est dominant à faible (respectivement forte) intensité laser. Cette hypothèse semble se confirmer dans une étude plus récente de Rodríguez Echarri *et al.* [49], qui fournit une description de l’émission NPL dans des films d’or en fonction de l’énergie apportée au système et de l’épaisseur du film (figure 1.10). Leurs travaux montrent d’une part, que le régime thermique de NPL domine à haute intensité pour une épaisseur de film donnée. D’autre part, ils montrent que le seuil entre le régime thermique et le régime d’absorption multiphoton diminue en réduisant l’épaisseur du film car elle change la dynamique thermique de l’échantillon. Pour situer les mesures de NPL réalisées sur les films d’or, la fluence du laser était de l’ordre de 10 mJ cm^{-2} pour une épaisseur de film inférieure à 50 nm qui correspondraient à un régime d’émission thermique, ce que confirme la mesure de l’exposant non linéaire. La compétition entre les deux mécanismes se répercute directement sur les valeurs que l’exposant de la loi de puissance peut prendre. Leur modèle assume une réponse isotrope du film dans le plan et néglige la génération délocalisée de porteurs chauds, ainsi que les effets de résonances qui peuvent émerger du confinement des électrons. L’extension spatiale de la génération de NPL reste donc un point clé à étudier, ce que nous tenterons de faire dans la suite de ce manuscrit.

Le modèle ne prend également pas en compte le rôle des électrons suivant une distribution non thermique générés lors des premières 100 fs. Ce point est adressé dans l’étude de Sivan *et al.* [50] qui confirme que la nature transitoire de l’émission de NPL est directement liée à la dynamique thermique des électrons du système selon deux régimes distincts : thermal et non thermal. Le premier correspondant à l’émission de NPL dans le contexte décrit précédemment, à savoir un système pour lequel les électrons suivent une distribution de Fermi-Dirac associée à une température électronique $T_e \gg T$ et qui se relaxent soit non radiativement via l’excitation de phonons, soit radiativement via des transitions intrabandes. Le second régime étant l’émission de NPL induite par la part des électrons suivant une distribution non thermique obtenue juste après l’absorption de l’impulsion laser. Ce dernier régime est dominant au début de l’émission de NPL, avant de disparaître au profit du régime purement thermique. Les spectres de NPL présentés dans

la section précédente sont intégrés temporellement et ne permettent donc pas de discriminer les deux régimes car seulement représentatifs du phénomène à l'équilibre. La signature des électrons non thermaux n'apparaît donc pas dans la mesure de l'exposant non linéaire de la figure 1.9b qui reste dominé sur le temps long par la distribution thermique des électrons chauds.

1.3 Photoluminescence non linéaire assistée par les plasmons de surface

Nous venons de voir dans les sections précédentes, qu'exciter optiquement le gaz d'électrons d'un métal noble peut mener à la génération de lumière secondaire dans le domaine du visible. Cette même excitation optique peut déclencher sous certaines conditions des oscillations collectives des électrons à la surface du métal, appelées plasmons de surface (SP) [51]. Il est légitime de se questionner sur l'impact des plasmons de surface sur la photoluminescence non linéaire de l'or.

1.3.1 Les plasmons de surface

Les plasmons de surface polaritons (SP) sont des ondes électromagnétiques qui se propagent à l'interface entre un diélectrique et un conducteur. Ces ondes de surface résultent du couplage entre le champ électromagnétique et les oscillations collectives des électrons libres du conducteur. Les plasmons de surface existent seulement à l'interface entre deux matériaux dont les parties réelles de leurs permittivités diélectriques respectives sont de signes opposés. Cette condition est notamment remplie à l'interface entre un métal et un diélectrique pour des fréquences d'excitation $\omega < \omega_p$, car la partie réelle de la permittivité diélectrique du métal ϵ_m devient alors négative. ω_p étant la fréquence plasma qui représente la fréquence d'oscillation naturelle du gaz d'électrons libres et est définie comme $\omega_p^2 = ne^2/\epsilon_0 m$, avec m la masse effective des électrons et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Les plasmons de surface se propagent dans le plan mais sont évanescents perpendiculairement à l'interface. La profondeur à laquelle pénètre le champ

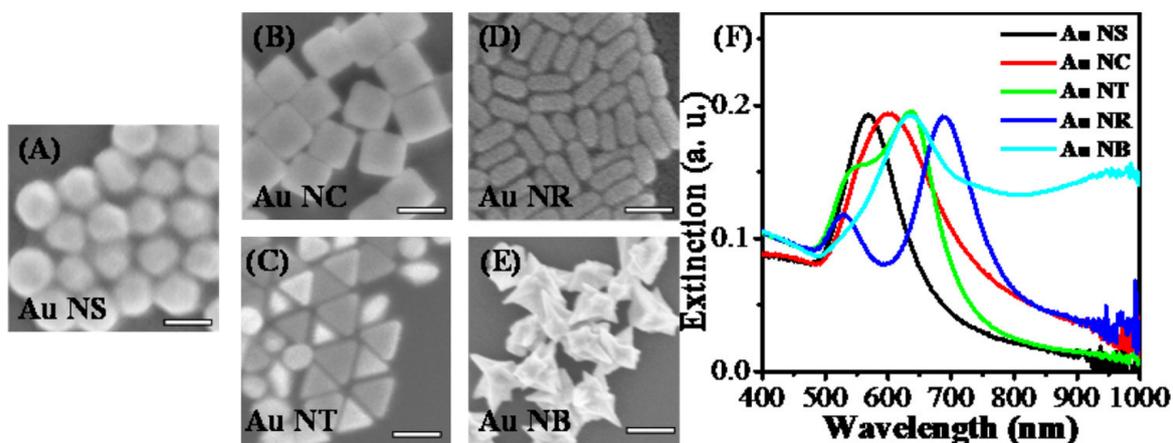


Figure 1.11. Effet de la morphologie des nanoparticules sur la résonance des plasmons de surface localisés. (A-E) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoparticules d'Or avec différentes formes et (F) leurs spectres d'extinction respectifs. Les barres d'échelles blanches font 100 nm. Reproduit avec la permission de [52] ©2014 American Chemical Society.

évanescents des plasmons est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre dans le métal [53; 54].

Le confinement des SP dans une particule plasmonique de dimension caractéristique $d \ll \lambda_0$, où λ_0 est la longueur d'onde du champ incident, favorise l'émergence de modes non propagatifs et entraîne l'apparition de résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) [51; 55]. Les LSPRs dépendent de la taille et de la forme des NPs utilisées [52; 56], ainsi que de leur interaction avec l'environnement [57; 58]. Les panneaux (A-E) de la figure 1.11 reproduits à partir de la référence [52], montrent plusieurs types de NPs d'Or de tailles similaires mais de formes différentes. Les LSPRs de ces différents types de NPs induisent des pics marqués dans leurs spectres d'extinction respectifs (figure 1.11F). Par exemple, les nanosphères (NS) présentent un seul pic de résonance autour de 570 nm correspondant au mode plasmon dipolaire. Tandis que les nanobâtonnets (NR) présentent deux pics bien distincts à 530 nm et 690 nm attribuables aux modes plasmons transverse et longitudinal.

1.3.2 Exaltation de la réponse non linéaire

L'exaltation locale du champ électromagnétique par les LSPRs à l'intérieur et dans la proximité directe des particules plasmoniques favorise l'émergence de phénomènes non linéaires [2; 56; 59; 60]. L'apparition des LSPRs modifie la PDOS ce qui améliore grandement l'efficacité d'excitation de la NPL en offrant des canaux radiatifs résonnants supplémentaires [52; 56]. Le préfacteur $C(\lambda)$ dans l'équation 1.1 n'est alors plus constant, ce qui a pour conséquence de moduler significativement le profil spectral de NPL émis dans le champ lointain par les NPs plasmoniques [52; 61; 62]. Pour illustrer ce propos, la figure 1.12a, reproduite de la référence [56], montre trois arrangements de nanoparticules sphériques de diamètre d'environ 90 nm. Ces NPs présentent des résonances plasmons dans la gamme du visible révélées par les mesures de diffusion en champ sombre (figure 1.12b, rouge). En excitant ces NPs avec un laser femtoseconde

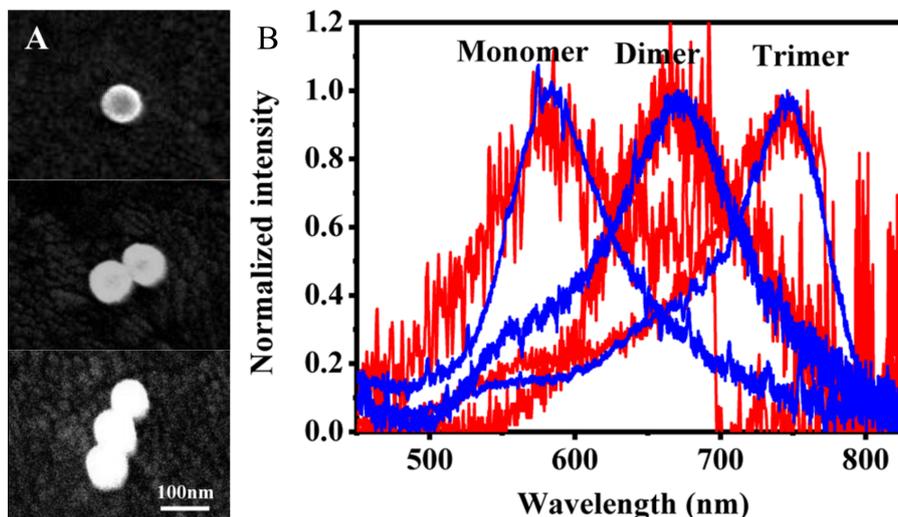


Figure 1.12. Façonnage des spectres de NPL par les LSPRs. (A) Images MEB d'un monomère, d'un dimère et d'un trimère de nanosphères d'Or d'environ 90 nm de diamètre et (B) leurs spectres de diffusion en champ sombre (bleu) et de NPL (rouge) respectifs. Les spectres de NPL sont excités avec un laser femtoseconde à 785 nm. Reproduit avec la permission de [56] ©2013 American Chemical Society.

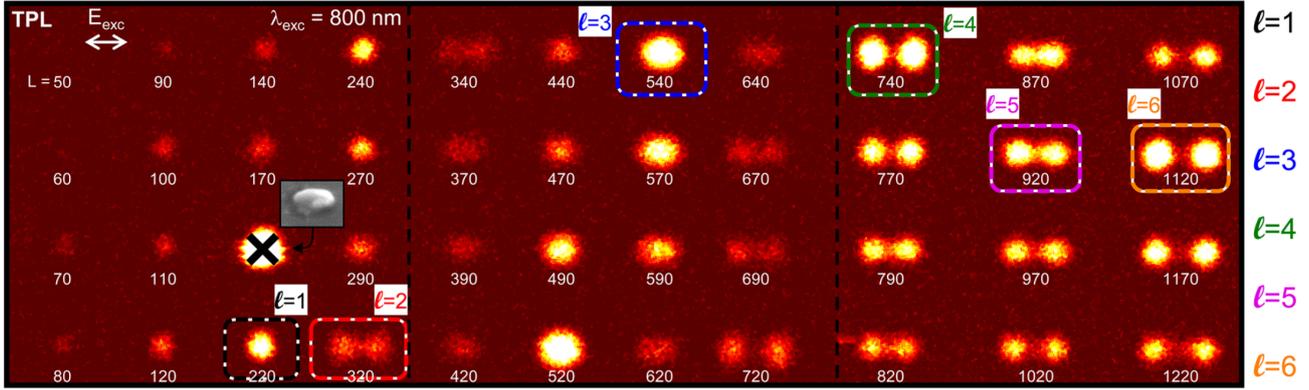


Figure 1.13. Cartographie des modes plasmons par imagerie NPL. Images NPL de nanobâtonnets de longueurs variables allant de 50 nm à 1220 nm. Les cadres colorés montrent les nanobâtonnets résonnants à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 800$ nm. L'excitation laser est polarisée horizontalement (flèche blanche) suivant l'orientation du grand axe des nanobâtonnets. Reproduit avec la permission de [63] ©2015 American Chemical Society.

à 785 nm, les auteurs de l'étude ont mesuré la réponse NPL (bleu) de ces dernières. À la différence des spectres NPL montrés précédemment qui présentaient seulement une décroissance exponentielle vers le bleu, les spectres NPL de ces NPs montrent chacun un pic de résonance fortement corrélé avec leurs LSPRs respectives.

D'autre part, il a été montré que la NPL peut être utilisée pour sonder localement la distribution spatiale des modes plasmons à des échelles sous longueur d'onde du fait de sa dépendance non linéaire avec l'intensité du champ électromagnétique [64; 65]. Dans l'étude [63], Verellen *et al.* ont cartographié la réponse NPL de nanobâtonnets d'or dont la longueur varie entre 50 nm et 1220 nm (figure 1.13). Ces mesures permettent d'identifier les nanobâtonnets présentant des modes résonnants à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 800$ nm, ainsi que la distribution spatiale de ces modes. Les bâtonnets d'ordre 1 et 3 révèlent un pic d'émission au centre, tandis que ceux d'ordre 2, 4, 5 et 6 présentent des pics d'émission à leurs extrémités. Cette grande sensibilité de la NPL vis-à-vis du champ local permet également d'imager les modes plasmoniques sombres, c'est-à-dire des résonances purement en champ proche ayant une nature peu radiative [66; 67]. Leur excitation est interdite par symétrie pour les sources d'ondes planes normalement incidentes ce qui nécessite une rupture de symétrie du système soit par la forme de la structure elle-même, soit par la géométrie d'excitation. Ces modes sombres sont intéressants en terme d'interaction lumière-matière à l'échelle nanométrique car ils ont une durée de vie intrinsèque augmentée avec un meilleur facteur de qualité et offrent des longueurs de propagation accrues. La combinaison des propriétés non linéaires et plasmoniques des métaux nobles trouve des applications dans le domaine de l'imagerie biologique [68].

1.3.3 Génération de photoluminescence non linéaire délocalisée

Jusqu'à présent nous nous sommes implicitement intéressés à l'émission de NPL dans la région du point focal d'excitation et pour des structures dont la taille est inférieure à λ_0 . Or, les SP excités dans le NIR peuvent se propager sur des distances allant de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres à la surface d'une structure de plus haute dimensionnalité [53; 69]. Ce qui signifie que les SP peuvent transporter l'énergie électromagnétique bien au-delà du point focal d'excitation et servir à générer des porteurs chauds délocalisés [70]. Or, nous

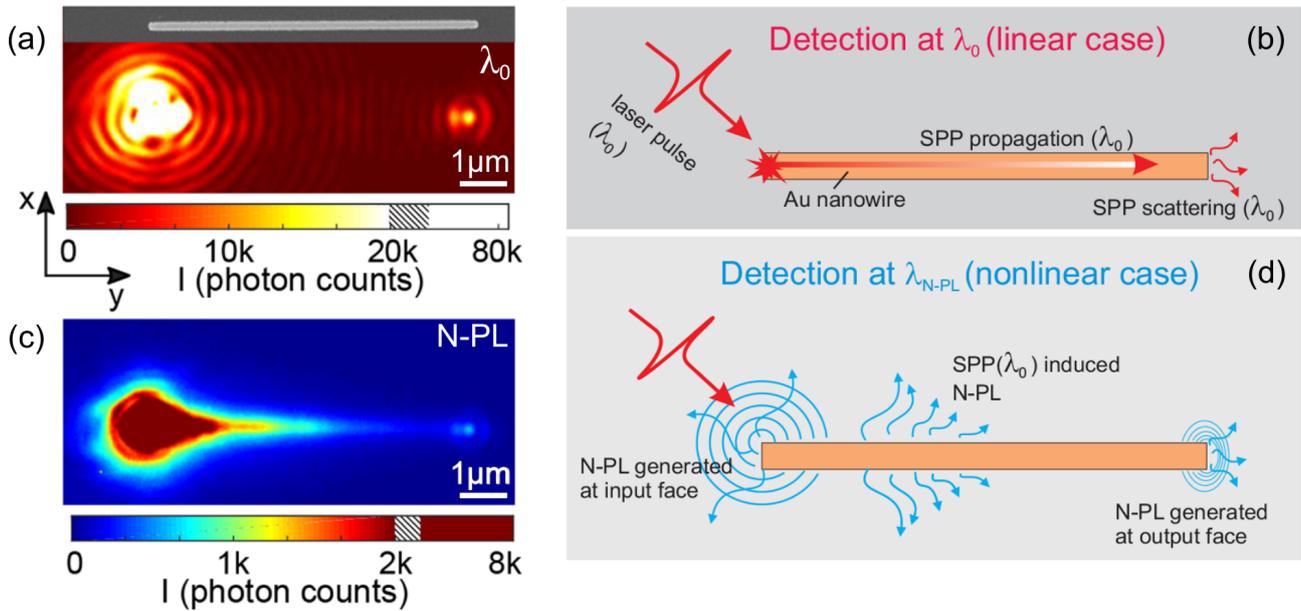


Figure 1.14. Génération de NPL délocalisée dans un nanofil d'or. (a) Image grand champ du plan objet enregistré à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_0 = 810$ nm) d'un nanofil d'or excité à l'extrémité gauche par un laser focalisé à la limite de diffraction. L'encart montre une image MEB du nanofil de $7 \mu\text{m}$ de long par 160 nm de large réalisé par lithographie électronique. (b) Schéma de l'excitation, de la propagation et de la diffusion du plasmon de surface dans le nanofil. (c) Image grand champ de la réponse NPL de ce même nanofil excité dans les mêmes conditions. (d) Schéma de la génération de NPL délocalisée le long du nanofil. Reproduite avec la permission de [76] ©2019 American Chemical Society.

avons vu précédemment que l'émission de NPL est intimement liée à la distribution des porteurs chauds. Plusieurs études [71–73] ont mesuré de l'émission de NPL délocalisée par l'intermédiaire des plasmons de surface se propageant aléatoirement sur des films de NPs d'argent agrégées. Il pourrait être intéressant de remplacer les films métalliques par des structures présentant des modes délocalisés afin de façonner l'étendue spatiale de la NPL. En effet, le contrôle de l'émission de lumière non linéaire grâce à l'ingénierie des modes plasmoniques est une voie prometteuse à explorer pour le développement de l'optique intégrée [74; 75].

D'autres études se sont intéressées à l'extension spatiale de la NPL générée dans des structures plasmoniques à une dimension [76–79]. La figure 1.14, reproduite à partir de la référence [76], illustre la génération de NPL délocalisée assistée par les plasmons de surface dans des nanofils métalliques. L'encart de la figure 1.14a montre une image MEB d'un nanofil d'or de $7 \mu\text{m}$ de long réalisé par lithographie électronique et présentant une section de $160 \times 50 \text{ nm}^2$. Le panneau (a) montre l'image du plan objet du nanofil d'or filtrée à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_0 = 810$ nm lorsqu'un faisceau laser pulsé est focalisé à la limite de diffraction sur l'extrémité gauche du nanofil. Il en résulte deux points lumineux que nous pouvons clairement distinguer sur l'image. Le premier à gauche, dont l'intensité est saturée, correspond au point d'excitation laser. Le second, moins intense au niveau de l'extrémité droite, est la preuve de l'excitation de modes plasmons propagatifs à la longueur d'onde de pompe λ_0 . Comme schématisé sur la figure 1.14b, les plasmons excités se propagent le long du nanofil jusqu'à la pointe où ils diffractent en émettant un photon à la longueur d'onde d'excitation. Si maintenant au lieu de collecter la réponse du nanofil à λ_0 , on collecte sa réponse NPL on obtient la figure 1.14c. Le

signal NPL le plus intense est bien évidemment produit au niveau du point focal d'excitation où l'intensité du champ est maximale. Ce qui est surprenant en revanche, c'est que la NPL possède une extension spatiale le long de la totalité du nanofil, dont l'intensité décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point d'excitation. L'origine de cette génération particulière de NPL délocalisée a été attribué à la relaxation radiative des électrons chauds générés à distance par les collisions des plasmons de surface sur les bords physiques de l'échantillon lors de leur propagation (figure 1.14d).

1.4 Les cavités plasmoniques micrométriques bidimensionnelles

Dans ce manuscrit de thèse, nous souhaitons étendre la compréhension et le contrôle de la génération de photoluminescence non linéaire assistée par les plasmons de surface au cas des cavités plasmoniques à deux dimensions. Contrairement aux films, nous verrons dans la suite que les cavités plasmoniques micrométriques bidimensionnelles (2D) offrent un paysage plasmonique riche capable de façonner l'émission de NPL. Ce type de contrôle trouve des applications dans la réalisation tout-optique d'opérations de logique Booléenne [80].

1.4.1 Dégénérescence des modes plasmoniques

Nous avons vu précédemment que le type de modes plasmoniques, propagatifs ou non propagatifs, excités dans une structure métallique dépend essentiellement de sa géométrie et en particulier de sa taille. Il existe un régime de tailles intermédiaires qui combine les deux types de modes plasmoniques, les cavités micrométriques dont la dimension caractéristique est de l'ordre de la longueur onde effective du plasmon. Pour illustrer ce principe, intéressons-nous au cas simple de cavités à une dimension. La figure 1.15 montre des spectres de perte d'énergie des électrons (EELS) réalisés sur des nanobâtonnets de différentes longueurs, extraits des travaux de thèse de

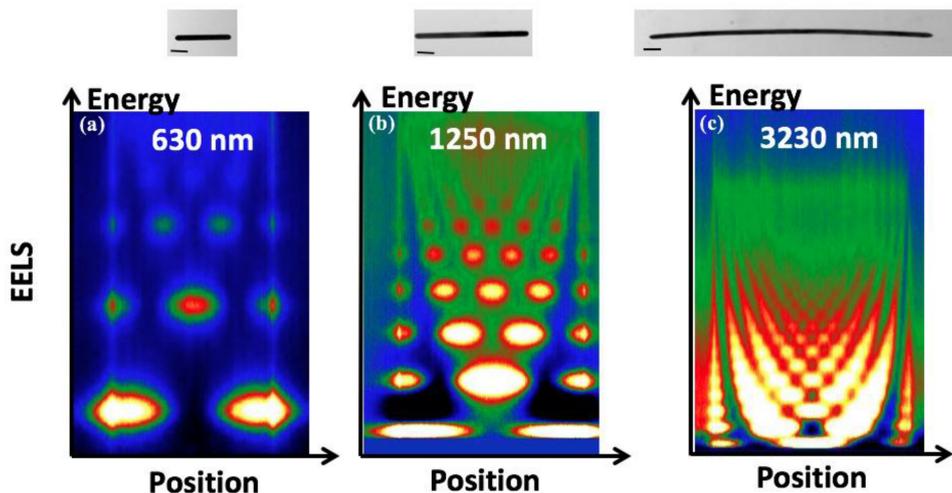


Figure 1.15. Dégénérescence des modes plasmoniques dans les cavités micrométriques. Mesures de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) pour trois nanobâtonnets de tailles croissantes. Les barres d'échelle noires sur les images MEB des nanobâtonnets font 200 nm. Reproduit de [81].

U. Kumar [81]. Les encarts au-dessus montrent les images MEB des bâtonnets correspondants avec une barre d'échelle de 200 nm. Ces mesures permettent de visualiser la répartition en énergie des modes plasmons ainsi que leur distribution spatiale dans le nanobâtonnet. On observe clairement que l'augmentation de la taille de la cavité entraîne l'apparition de modes d'ordre supérieur jusqu'au point où les modes se recouvrent spatialement et spectralement.

La description des modes plasmons dans les cavités micrométriques a requis le développement d'un outil théorique adapté appelé densité local d'états des plasmons de surface (SP-LDOS). La SP-LDOS décrit la densité de modes plasmons dans la structure de manière équivalente au concept de PDOS photonique qui décrit les modes photoniques dans la proximité de la structure. La SP-LDOS devient nécessaire pour décrire la composition modale dans le cas de microcavités bidimensionnelles (2D) car ces dernières supportent un continuum de modes non quantifiable [82; 83]. La SP-LDOS est définie selon un axe $i = x, y$ ou z à une position \mathbf{r} donnée de la structure métallique par l'équation :

$$\rho_i(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{1}{\pi\omega_0^2} \text{Im}[S_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)] \quad (1.10)$$

où S_{ii} est la $i^{\text{ème}}$ composante diagonale du tenseur de Green S . La SP-LDOS dans le plan de l'échantillon vaut $\rho_{\parallel} = (\rho_x + \rho_y)/2$. Il a été montré empiriquement que la NPL en champ lointain donne également accès la SP-LDOS dans la structure [82]. À noter que ce modèle développé au début des années 2010 ne prend pas en compte les phénomènes de rayonnement des électrons chauds décrits dans la section précédente et se limite à une description multiphotonique du phénomène. Dans ce contexte, on considère que l'intensité NPL au point d'excitation \mathbf{R}_0 est liée au carré de la SP-LDOS convoluée avec la fonction d'étalement du point du microscope. Pour une excitation à $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$, l'intensité NPL s'exprime selon l'équation :

$$I_{NPL}(\mathbf{R}_0, \omega_0) \approx \omega_0^4 \int_V |E_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)|^4 \rho_{\parallel}^2(\mathbf{r}, \omega_0) d\mathbf{r} \quad (1.11)$$

où $|E_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)|^2$ est l'intensité du champ incident et V le volume total de la structure. Ce modèle bien qu'incomplet, permet d'évaluer de manière satisfaisante la SP-LDOS d'une structure en cartographiant sa réponse NPL.

1.4.2 Effets de formes et de tailles sur les modes de la cavités

Dans la référence [83], les auteurs de l'étude s'intéressent aux modes plasmons dans des cavités triangulaires dont la taille varie entre 400 nm et 900 nm. À l'instar des LSPRs dans les NPs plasmoniques, la forte densité de modes soutenue par ce type de cavités micrométriques induit des pics de résonances dans leur spectres de diffusion en champ sombre. La figure 1.16 montre la position de ces pics de résonances calculés pour différentes tailles de cavité, ainsi que les cartes de SP-LDOS associées (code couleur). Comme dans le cas des cavités à une dimension, l'augmentation de la taille de la cavité entraîne l'apparition de modes d'ordres supérieurs. Une première façon de définir la répartition des modes dans une cavité plasmonique revient donc à contrôler sa taille.

Si la taille joue un rôle important sur la distribution des modes dans la cavité, la forme de cette dernière est aussi importante. Comme le montre les travaux de Cuche *et al.* [85], une simple modification du périmètre la cavité a pour conséquence la suppression d'une partie des modes soutenus par cette dernière. La figure 1.17A présente deux spectres de SP-LDOS calculés au niveau d'un sommet (point jaune) d'une cavité triangulaire avec et sans altération de sa forme.

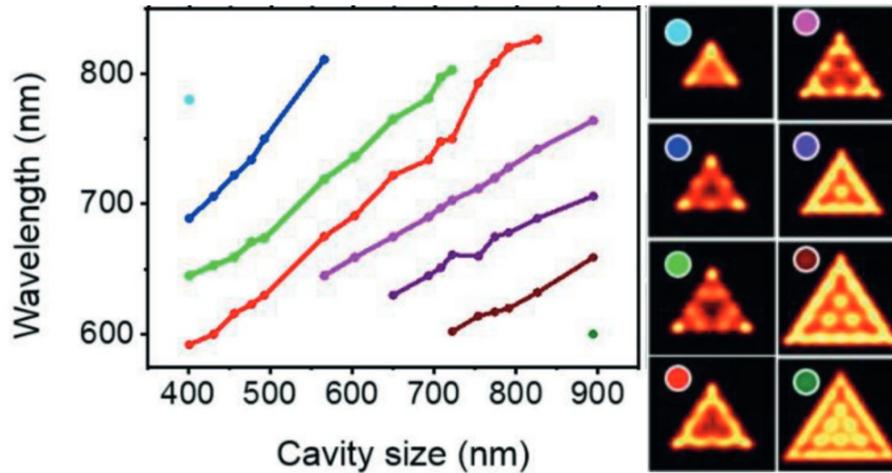


Figure 1.16. Résonances plasmons d'ordre supérieur dans des cavités micrométriques 2D. À gauche, positions des pics de résonance de diffusion en fonction de la taille, calculés pour des cavités plasmoniques triangulaires. À droite, cartes de SP-LDOS correspondantes aux différentes résonances avec le même code couleur. Reproduit avec la permission de [83] ©2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

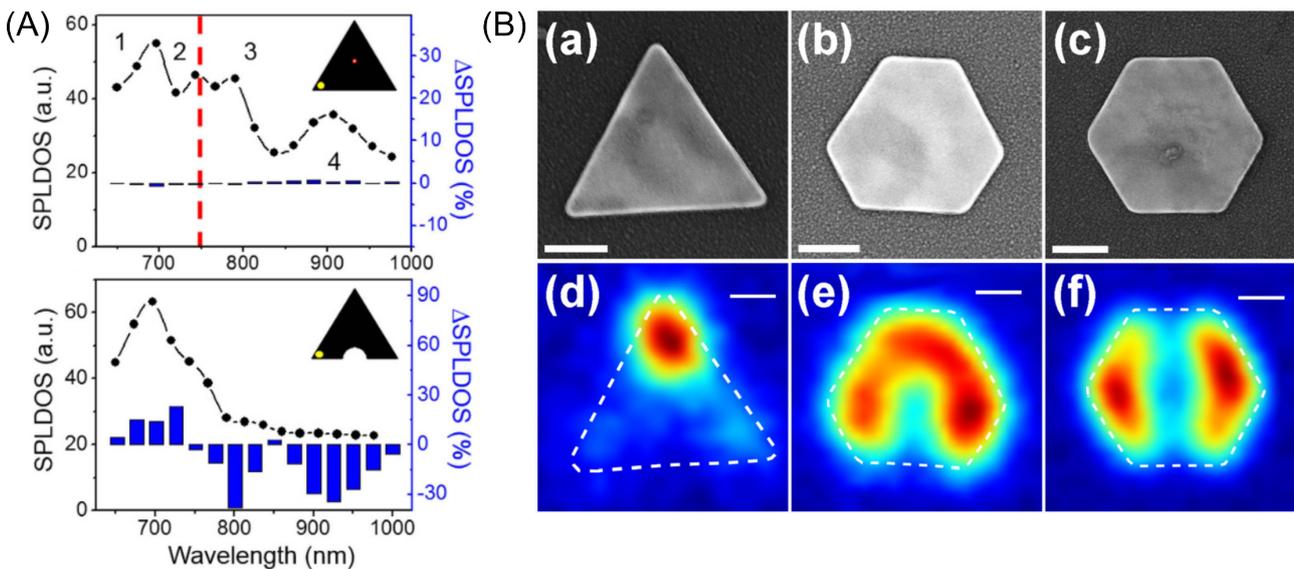


Figure 1.17. Impact la forme sur les résonances plasmons dans des cavités micrométriques 2D. (A) Spectres de SP-LDOS calculés au niveau d'un sommet (point jaune) d'une cavité plasmonique triangulaire (haut) avec et (bas) sans altération de sa forme. Reproduit avec la permission de [84]. (B) (a-b) Images MEB de cavité plasmoniques micrométriques de dimensions similaires mais de formes différentes (barres d'échelles 200 nm), et (d-f) leurs réponses NPL confocales respectives. Reproduit de [85] avec la permission de AIP Publishing.

Les deux cavités sont identiques en taille, mais une ouverture circulaire a été introduite sur une arête de la seconde cavité. En comparant les spectres, il apparaît clairement que l'introduction de cette variation dans le périmètre de la structure réduit le nombre de pics de résonance par 4 en supprimant tous les pics au-delà de 700 nm. Dans cette autre étude [85], les auteurs comparent la structure modale de cavités de tailles similaires mais de formes différentes (voir figure 1.17B)

en mesurant leurs réponses confocales NPL respectives car d’après l’équation 1.11 $I_{NPL} \propto \rho_{\parallel}^2$, où ρ_{\parallel} est la composante dans le plan de la SP-LDOS [64; 82]. Les cartographies montrent que la distribution des densités de modes est directement liée à la géométrie de la cavité. Il existe donc une infinité de possibilités en jouant sur la forme et la taille d’une cavité plasmonique pour façonner sa composition modale. Ces modes peuvent ensuite être exploités pour contrôler les plasmons comme dans cette étude de 2018 [80] qui propose un dispositif de transmission directionnelle de signaux optiques basé sur des modes supportés par des microcavités cristallines. Dans cette thèse, nous allons donc tenter d’étendre ces concepts pour réaliser des opérations de calcul logique et arithmétique, en étudiant d’une part les mécanismes à l’origine de l’émission de NPL dans l’or, et d’autre part en explorant la dépendance de la génération de NPL délocalisée dans des cavités plasmoniques 2D.

1.5 Contenu de la thèse

Dans le chapitre 2, nous présenterons tout d’abord la double cavité hexagonale au cœur de l’étude de ce manuscrit. Nous décrirons un procédé de fabrication pour réaliser ce type de cavité plasmonique à partir de monocristaux d’or. Nous détaillerons également les différentes techniques de caractérisation optique utilisées pour étudier ces cavités. Nous présenterons ensuite plusieurs méthodes pour contrôler la photoluminescence non linéaire en exploitant les sous-ensembles de modes soutenus par la cavité plasmonique micrométrique.

Le chapitre 3 est une mise en application directe pour le calcul logique des concepts développés dans les chapitres précédents. Nous verrons le principe général de fonctionnement d’une porte logique tout-optique basée sur la double cavité hexagonale. Nous explorerons l’ensemble des opérations réalisables par le dispositif, et nous étudierons le maintien de ses performances face aux fluctuations expérimentales en questionnant notamment la sensibilité du dispositif vis-à-vis de la phase.

Dans le chapitre 4, nous proposerons une méthode alternative basée sur l’application d’un champ électrostatique pour reconfigurer le calculateur plasmonique. Nous tenterons de comprendre l’effet de la commande électrique sur la réponse optique de la cavité.

Enfin dans le chapitre 5, nous verrons que le procédé de fabrication des cavités plasmoniques par faisceau d’ion focalisé conduit à l’émergence d’un nouveau signal non linéaire dans la couche mince du substrat d’ITO. L’étude de ce signal parasite provenant du substrat nous permettra d’apporter des éléments de réponses à la question plus générale de l’origine de la photoluminescence non linéaire.

1.6 Conclusion

Pour conclure ce premier chapitre, nous avons vu que l’or excité par une onde électromagnétique monochromatique est capable d’émettre de la lumière dans le domaine du visible. Cette émission peut même avoir lieu si l’énergie du faisceau laser incident est inférieure à la gamme d’énergie du visible. Cette émission de plus haute énergie, appelée photoluminescence non linéaire, nécessite l’emploi de lasers impulsionsnels à forte densité de puissance. L’identification des mécanismes à l’origine de ce phénomène est une thématique de recherche active, car de nombreuses zones d’ombre restent à éclaircir. Nos résultats expérimentaux, appuyés par la littérature sur le sujet, ont permis d’identifier les principaux mécanismes expliquant ce

phénomène non linéaire. Nous pouvons distinguer d'une part le rôle des mécanismes d'absorption non linéaire soutenus par une dépendance quasi-quadratique du signal avec l'intensité laser. Et d'autres parts les mécanismes d'émission non linéaire liés à la dynamique thermique transitoire du bain d'électrons chauds suite à l'absorption d'une impulsion ultracourte, caractérisés par un rayonnement thermique de type corps noir. Les études plus récentes tendent à montrer que la compétition entre ces différents mécanismes est dictée par la quantité d'énergie initialement fournie au système ainsi que sa capacité à thermaliser plus ou moins rapidement du fait de sa géométrie propre. Cependant, une question reste très peu explorée, le cas de la NPL délocalisée générée à distance du point focal d'excitation. Or, nous savons que les métaux nobles comme l'or sont capables de supporter des oscillations collectives électroniques appelées plasmons de surface. Ces derniers transportent l'énergie électromagnétique emmagasinée à plusieurs microns de distance du point focal. Nous cherchons dans cette thèse à mieux comprendre les mécanismes qui lient les plasmons de surface et l'émission de NPL délocalisée dans des cavités plasmoniques. L'exploration et une meilleure compréhension de ces phénomènes permettront à l'avenir de développer des dispositifs plasmoniques de traitement de l'information.

Chapitre 2

Contrôle optique de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques modales

Sommaire

2.1	Présentation de la double cavité hexagonale	24
2.1.1	Description de la microcavité	24
2.1.2	Étude modale de la microcavité	24
2.1.3	Procédé de fabrication	25
2.2	Génération de NPL délocalisée dans une microcavité plasmonique 2D	28
2.2.1	Microscopie de photoluminescence non linéaire	29
2.2.2	Contrôle en polarisation de la génération de NPL délocalisée	30
2.3	Contrôle cohérent de la génération de NPL délocalisée dans une microcavité plasmonique	33
2.3.1	Microscopie de photoluminescence non linéaire multifaisceaux	33
2.3.2	Caractérisation de la phase relative	34
2.3.3	Régime cohérent vs incohérent	37
2.3.4	Effet de la phase sur la réponse NPL de la cavité	38
2.4	Conclusion	40

2.1 Présentation de la double cavité hexagonale

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, nous nous intéressons à la génération de NPL délocalisée assistée par les plasmons de surface dans des cavités plasmoniques bidimensionnelles. Nous avons également vu que la forme, les dimensions et l'environnement de la cavité définissent sa composition modale. Cette première section donne une description physique et modale de la structure étudiée dans ce manuscrit, ainsi qu'une description de son procédé de fabrication.

2.1.1 Description de la microcavité

La figure 2.1 montre une image MEB d'une cavité plasmonique bidimensionnelle qui se compose de deux hexagones réguliers juxtaposés l'un à l'autre. Les côtés de chaque hexagone font 715 nm et les angles des sommets sont de 120° . Au total le double hexagone (DH) mesure $2.48 \mu\text{m}$ de long et $1.43 \mu\text{m}$ de large, avec une empreinte totale de $3.5 \mu\text{m}^2$, pour une épaisseur d'environ 40 nm. Le choix de cette géométrie particulière est issu de précédents travaux de thèse [81] et est dicté par plusieurs aspects. Premièrement, les dimensions latérales de la structure offrent un continuum de modes qui peuvent être mobilisés simultanément car ils se recouvrent spatialement et spectralement [80; 83]. Deuxièmement, les symétries miroir et de rotation typiques de cette forme réduisent la complexité du motif des modes. Enfin, un DH offre un grand nombre de sommets (10) et d'arêtes (10), qui sont autant de points d'excitation potentiels des plasmons de surface [86].

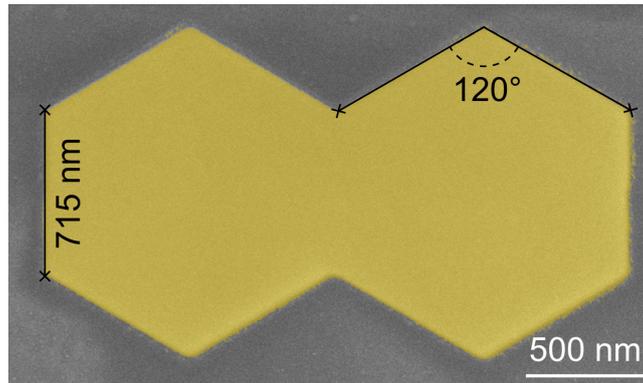


Figure 2.1. Image MEB colorisée d'une cavité plasmonique monocristalline d'or en forme de double hexagone.

2.1.2 Étude modale de la microcavité

Nous avons vu précédemment que la SP-LDOS est un outil pertinent pour évaluer la distribution des modes plasmoniques dégénérés dans les cavités micrométriques. La figure 2.2a est une carte de SP-LDOS calculée dans le plan du DH à 1.53 eV (calculs réalisés par E. Dujardin). Cette énergie correspond à l'énergie du laser du montage expérimental utilisé pour les mesures de NPL, et décrit en détail dans la section 2.2.1. Comme anticipé au dessus, la périphérie du DH concentre la plus grande densité de modes plasmoniques. C'est un avantage car la diffraction du faisceau focalisé, par le bord physique de l'échantillon, fournit le moment additionnel nécessaire pour le couplage optique entre l'illumination laser et les modes des plasmons [51]. Nous avons

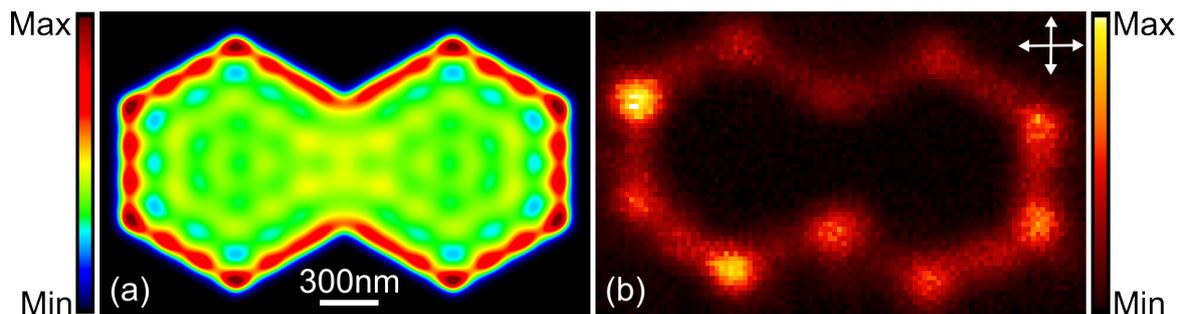


Figure 2.2. Description modale de la double cavité hexagonale. (a) Carte de SP-LDOS calculée dans le plan du DH à 1.53 eV. (b) Somme de deux cartographies de la réponse NPL confocale du DH présenté en figure 2.1 mesurées pour des polarisations orthogonales du faisceau incident (flèches blanches). La barre d'échelle est commune aux deux images.

également vu que l'imagerie NPL sert à sonder expérimentalement la SP-LDOS car dans la limite de l'absorption multiphotonique $I_{NPL} \propto \rho_{\parallel}^2$, où ρ_{\parallel} est la composante de la SP-LDOS dans le plan de l'échantillon. La SP-LDOS étant une grandeur vectorielle, sa valeur en un point donné de la structure dépend de la direction de projection de la polarisation du champ électrique incident. Pour recouvrer expérimentalement la totalité de l'information sur la SP-LDOS, il faut donc sommer la réponse NPL mesurée pour deux polarisations orthogonales en chaque point de la cavité (figure 2.2b). Dans ce cas, l'approximation quadratique de la dépendance entre l'intensité NPL et la SP-LDOS reste valide, car en se référant à la figure 1.10 avec une fluence d'environ 6 mJ cm^{-2} et une épaisseur de plaquette d'environ 40 nm le mécanisme d'absorption à deux photons est dominant. De ce fait, on observe sur la périphérie de la cavité une forte similitude entre la carte de SP-LDOS calculée et la cartographie de la réponse NPL confocale, à ceci près que la réponse NPL est convoluée par la fonction d'étalement du microscope. Les régions avec la SP-LDOS la plus importante correspondent aux régions fournissant l'intensité NPL la plus élevée. En effet, la réponse NPL est forte le long du périmètre de la structure et présente des points chauds sur les sommets. À noter que l'amplitude du signal NPL peut aussi localement dépendre de l'intrication de la structure de bande sur les bords de l'échantillon [87]. Au contraire, lorsque que le point focal se situe à l'intérieure de la structure, l'intensité du signal NPL est plus faible de plusieurs ordres de grandeur. Une combinaison de facteurs peut expliquer ce phénomène, incluant : une plus faible densité de modes plasmons disponibles, une excitation inefficace de ces modes par les vecteurs d'onde dans le plan de l'échantillon imposés par l'ouverture numérique de l'objectif ou encore la faible rugosité de surface des plaquettes cristallines.

2.1.3 Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication des cavités plasmoniques bidimensionnelles se décompose en deux étapes majeures [80; 88] : (i) la synthèse chimique de plaquettes monocristallines bidimensionnelles d'or et (ii) la gravure de la forme de cavité souhaitée par une technique de faisceau d'ions focalisé (FIB). L'utilisation de structures cristallines permet d'avoir une meilleure reproductibilité des échantillons et une réponse optique améliorée en comparaison des techniques classiques de lithographie électronique associées à un dépôt métallique amorphe et généralement rugueux [89; 90].

Synthèse chimique de plaquettes bidimensionnelles d'or cristallin

Le protocole de synthèse utilisé a été proposé par Guo *et al.* dans la référence [91]. Il permet d'obtenir des plaquettes monocristallines d'or de taille micrométrique en forme de triangle, de triangle tronqué ou d'hexagone (voir figure 2.3a). La synthèse consiste à introduire de l'aniline dans une solution chauffée d'éthylène glycol tétrachloroaurate d'hydrogène ($\text{HAuCl}_4 - 4 \text{H}_2\text{O}$) pour faire croître des cristaux d'or pur, comme confirmé par les mesures de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (figure 2.3b). La dimension latérale des plaquettes obtenues varie de quelques microns à quelques dizaines de microns pour une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres. La taille est contrôlée par la concentration d'aniline introduite dans la solution. L'encart de la figure 2.3b montre un cliché de diffraction obtenu à partir d'une plaquette unique par microscopie électronique en transmission (MET). Le motif symétrique hexagonal révèle que ces plaquettes sont des monocristaux qui présentent une facette (111) perpendiculaire au faisceau d'électrons incident.

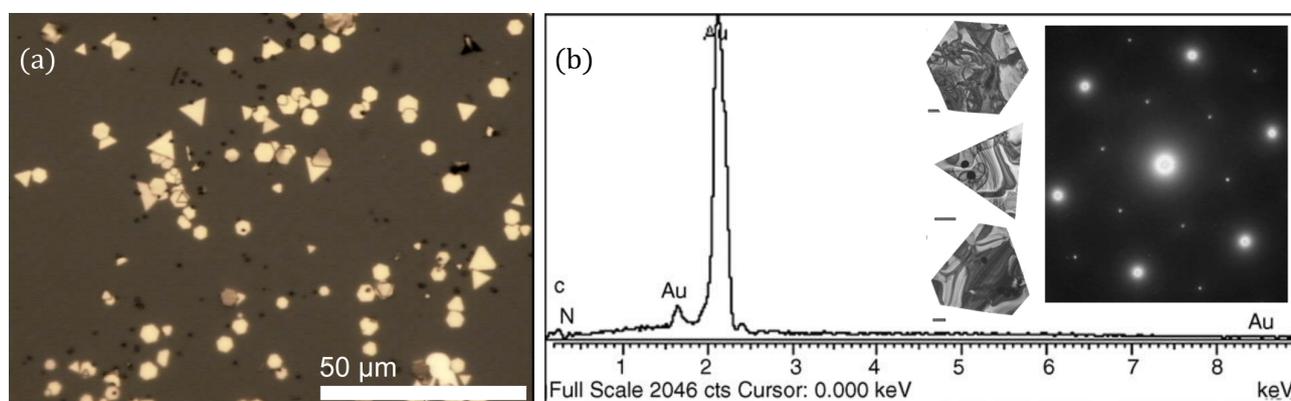


Figure 2.3. Résultat de la synthèse de microplaquettes d'or monocristallines. (a) Image de microscopie optique en transmission d'un dépôt de plaquettes sur un substrat de verre. (b) Spectre de rayons X à dispersion d'énergie obtenu sur des plaquettes d'or purifiées. L'encart montre un cliché de diffraction électronique typique acquis par microscopie électronique en transmission sur une plaquette unique, ainsi que des micrographies MET des 3 différentes géométries de plaquette (barres d'échelle 1 µm). Le panneau (b) est reproduit de la publication [91] ©2006 avec la permission de Elsevier.

Gravure par faisceau ionique focalisé

Pour pouvoir réaliser l'étape de gravure les plaquettes sont d'abord déposées sur un substrat de verre recouvert de 10 nm d'oxyde d'indium-étain (ITO). L'ITO sert de couche conductrice lors de l'étape de FIB, et à l'avantage d'être transparent dans la domaine du visible. Pour supprimer toute trace de résidus organiques, les substrats sont nettoyés avant dépôt par une succession de bains : acétone, eau désionisée et alcool isopropylique. La solution de synthèse est dispersée au préalable par ultra-sonication, puis déposée en goutte sur le substrat. La quantité de solution déposée et le temps de décantation des plaquettes dans la goutte dépendent de la concentration en plaquette dans la solution. Il est donc nécessaire de faire des essais de dépôt pour ajuster ces paramètres à chaque nouvelle synthèse. Le substrat est ensuite rincé dans un bain éthanol/eau (1:10), puis séché sous un flux d'azote N_2 . Après dépôt, les plaquettes sont nettoyées de leurs surfactants en passant les substrats sous un plasma d'oxygène pendant plusieurs minutes.

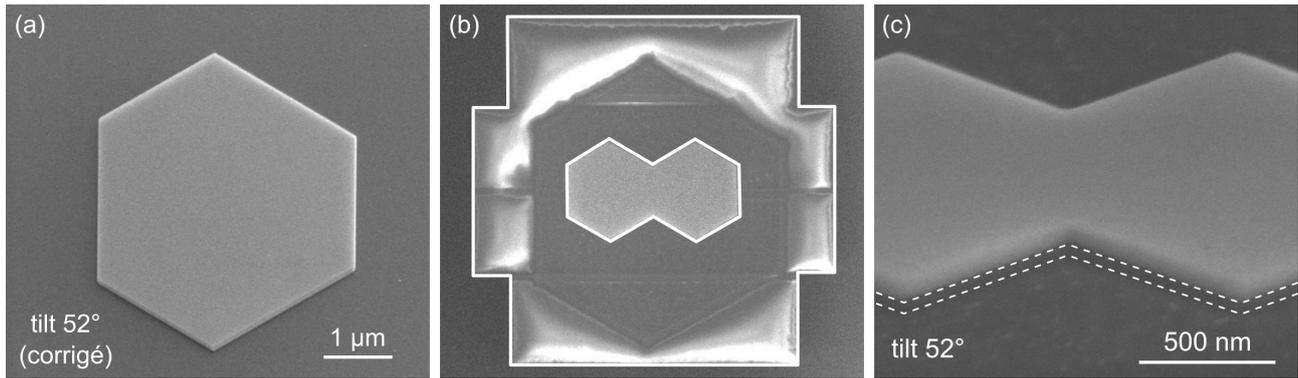


Figure 2.4. Gravure au FIB d'une cavité en forme de DH dans une plaquette d'or cristalline. Images MEB de la plaquette sur un substrat de verre recouvert de 10 nm d'ITO (a) avant et (b) après gravure au FIB du DH. Le contour blanc en (b) met en évidence la zone balayée par le faisceau d'ions Ga. (c) Observation de la tranche du DH présentant une surgravure dans le substrat d'ITO.

La gravure de la forme de cavité souhaitée est réalisée avec un FIB gallium FEI Helios Nanolab 600i «dual beam», équipé d'une colonne ionique pour la gravure et d'une colonne électronique pour l'imagerie. L'angle entre la colonne électronique et la colonne ionique est de 52° . Les échantillons sont placés dans l'enceinte du FIB perpendiculairement à la colonne ionique et inclinés par rapport à la colonne électronique. Le logiciel planarise les images MEB pour compenser l'angle de 52° et donner un rendu en vue du dessus. La figure 2.4a est une image MEB corrigée, d'une plaquette sur un substrat d'ITO avant la gravure. La plaquette mesure environ $4.5 \mu\text{m}$ dans sa plus grande dimension et présente sa face cristalline $\{111\}$. Le panneau (b) montre la même plaquette après gravure d'une cavité en forme de DH similaire à celle présentée dans la section 2.1.1. Le contour blanc superposé à l'image montre la surface balayée par le faisceau d'ions Ga lors de la gravure.

Les paramètres de gravure utilisés sont une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 7 pA. Le faisceau d'ions Ga balaye la surface à graver de manière répétée selon un motif de balayage linéaire à deux axes lent et rapide. Le temps d'exposition par pixel est de $1 \mu\text{s}$ et le balayage s'arrête lorsque la dose d'exposition définie par l'utilisateur est atteinte. La dose s'exprime selon l'équation $D = It/S$, où I est le courant (A), t le temps total d'exposition (s) et S la surface exposée (cm^2). Il est nécessaire d'utiliser une dose suffisante pour retirer l'intégralité de l'or dans les zones désirées. Cela entraîne nécessairement une surgravure dans le substrat, comme on peut le voir en observant la tranche du DH (figure 2.4c). La cavité d'or repose sur une marche de substrat, délimitée par les traits en pointillé, qui représente moins de 30% de la hauteur totale de l'échantillon.

Nous avons mené une étude afin de déterminer la dose la plus adaptée pour la gravure des plaquettes d'or. La figure 2.5 montre les images, obtenues par (a) microscopie électronique et (b) microscopie à force atomique (AFM), d'une plaquette sur laquelle sont gravés 9 carrés de $1 \mu\text{m}^2$. La mesure du profil de hauteur (figure 2.5c) extrait de l'image AFM permet d'estimer l'épaisseur de la plaquette (courbe rouge) à environ 35 nm. Les traits en pointillé donnent à titre indicatif la position des faces supérieure et inférieure de la plaquette. La dose utilisée pour chaque gravure augmente de droite à gauche et de bas en haut selon les valeurs suivantes : 32, 38, 44, 48, 51, 57, 63, 159, et 317 pC cm^{-2} . Des doses plus faibles ne permettent pas de graver l'intégralité de l'épaisseur de la plaquette. L'analyse des profils de hauteur révèle que même pour la dose la plus faible (violet), la profondeur de gravure est supérieure à l'épaisseur de la

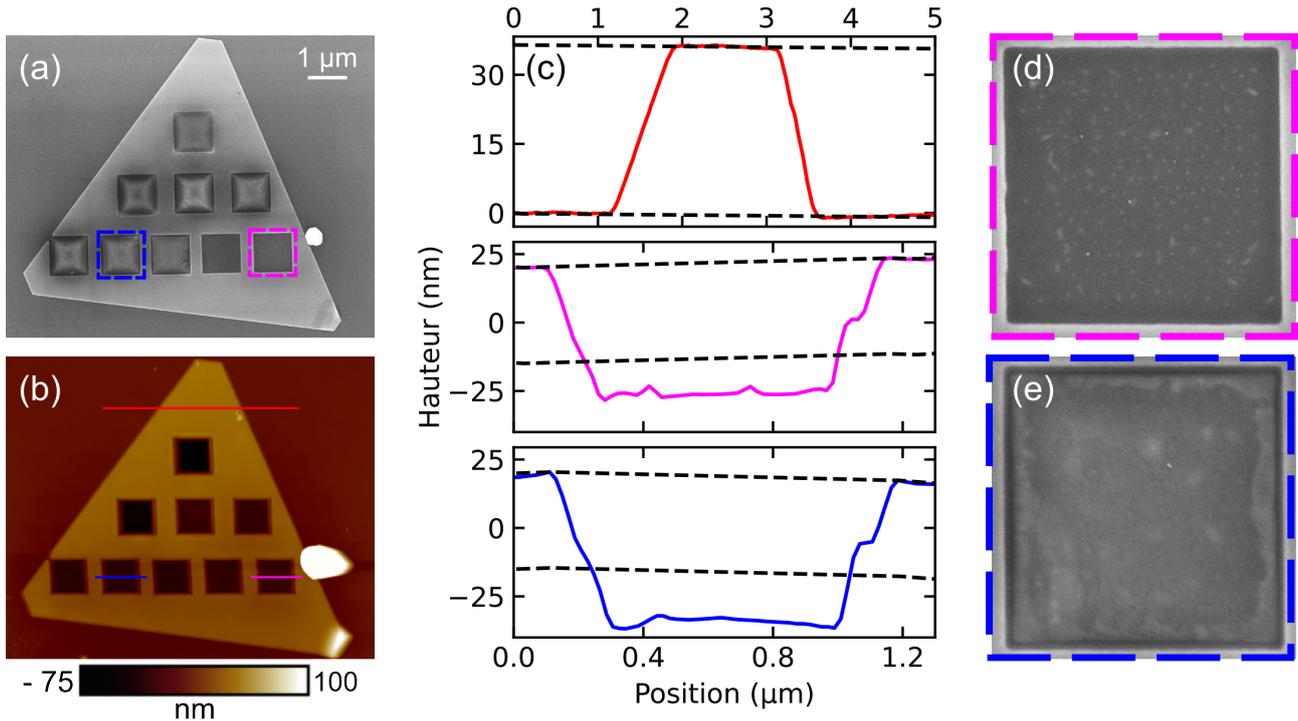


Figure 2.5. Essais de dose de gravure sur une plaquette d'or de 35 nm d'épaisseur. Image (a) MEB et (b) AFM d'une plaquette d'or présentant 9 zones de $1\ \mu\text{m}^2$ gravées avec différentes doses. (c) Profils de hauteur extraits de (b) suivant le code couleur. Les traits en pointillé donnent à titre indicatif la position des bords supérieur et inférieur de la plaquette. (d) et (e) Images MEB des deux zones définies sur le panneau (a) par le code couleur.

plaquette. Pourtant cette dose ne permet pas d'éliminer la totalité de l'or. En effet la zone gravée présente des résidus d'or clairement visible sur l'image MEB (figure 2.5d). Ces résidus émettent un signal NPL intense, capable de parasiter le signal NPL d'intérêt émis par la cavité plasmonique. Ce dernier point, ainsi que les effets de la gravure sur la réponse optique de la couche d'ITO sont présentés en détail dans le chapitre 5. Au delà de $45\ \text{pC cm}^{-2}$ (bleu), le fond de gravure présente un aspect plus lisse avec peu de résidus correspondant essentiellement au substrat de verre. En pratique la dose utilisée est comprise entre 45 et $70\ \text{pC cm}^{-2}$ pour s'adapter à l'épaisseur de la plaquette à graver, qui varie généralement entre 20 nm et 40 nm. La qualité de la gravure est contrôlée à posteriori par imagerie confocale de NPL, pour déterminer les structures ne présentant pas de réponse non linéaire parasite provenant du substrat.

2.2 Génération de NPL délocalisée dans une microcavité plasmonique 2D

Dans cette section, nous nous intéressons à la génération de NPL délocalisée dans la microcavité plasmonique 2D présentée précédemment. Nous verrons tout d'abord le montage expérimental utilisé pour exciter et détecter la réponse non linéaire de l'échantillon. Nous présenterons ensuite une première méthode pour contrôler la distribution spatiale de la NPL dans le DH.

2.2.1 Microscopie de photoluminescence non linéaire

Les éléments principaux du montage expérimental utilisé pour l'étude de la réponse non linéaire des cavités plasmoniques sont représentés sur la figure 2.6. La base du banc est un microscope inversé (NIKON TU-2000) combiné avec une source laser pulsée Ti:Saphir (COHERENT Chameleon Ultra) accordable dans la gamme 690–950 nm. Le taux de répétition du laser est de 80 MHz avec une durée d'impulsion de 140 fs. Le laser est réglé à la longueur d'onde de 810 nm et nettoyé de sa fluorescence avec un filtre (LLF). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'utilisation d'un laser pulsé femtoseconde favorise l'émergence de phénomènes non linéaires [92; 93]. Un objectif à huile 100× (NIKON Apo TIRF) à grande ouverture numérique (N.A. 1.49) est utilisé pour focaliser le faisceau laser à sa limite de diffraction, soit environ 300 nm de diamètre au point focal, ce qui permet l'excitation des plasmons de surface. Du fait de la nature liée des SP, il existe une différence de moment entre les vecteurs d'onde de ces derniers k_{sp} et de la lumière se propageant en espace libre k_0 . L'utilisation d'un objectif à très grande ouverture numérique assure une large diffusion angulaire du faisceau focalisé, ce qui permet d'atteindre l'angle d'excitation des plasmons à la surface de films métalliques $\theta_{sp} = \arcsin(k_{spp}/nk_0) > \theta_c$ supérieur à l'angle critique de réflexion interne total (ici n est l'indice de réfraction du substrat de verre). Dans le cas de nanostructures à dimensions finies, la différence de moment pour l'excitation des plasmons de surface est comblée par la présence de discontinuités dans la géométrie et éventuellement par la présence des résonances plasmoniques [94]. Lors de leur désexcitation les plasmons de surface émettent de la lumière qui fuit dans le substrat de verre et qui peut également être collectée par le même objectif.

L'intensité du laser est contrôlée au début du montage par la combinaison d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) avec un cube séparateur polarisant. La lame demi-onde est montée sur une platine de rotation motorisée pilotée par ordinateur. En fonction de l'angle de polarisation incident, plus ou moins de puissance est transmise en sortie du cube. Une seconde lame demi-onde placée en aval du contrôle de puissance permet de choisir l'orientation de la polarisation au niveau de

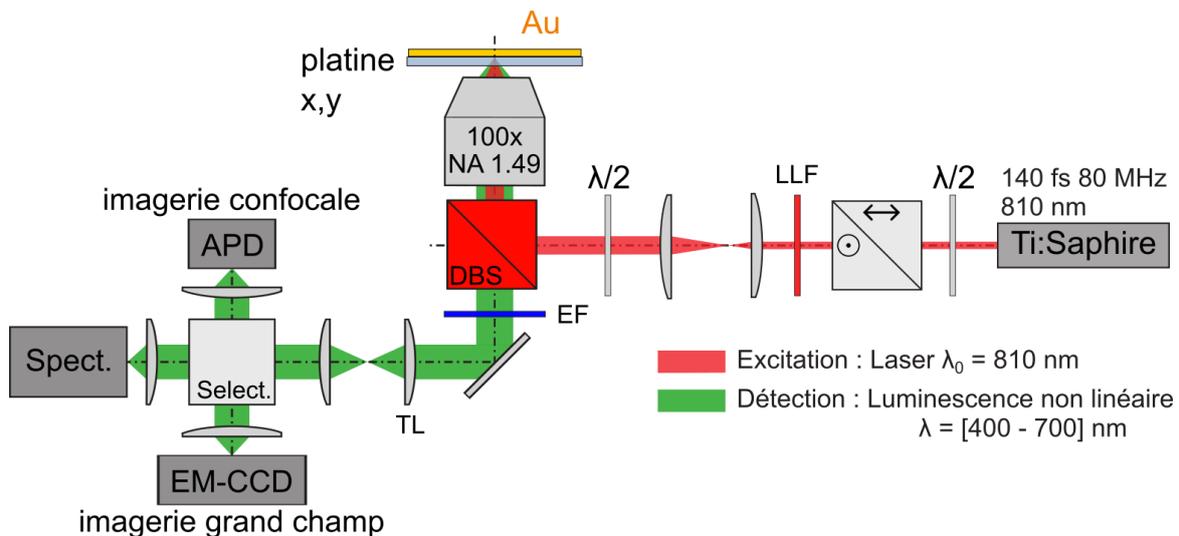


Figure 2.6. Montage expérimental de microscopie de photoluminescence non linéaire. Liste des éléments du montage : lame demi-onde ($\lambda/2$), filtre de fluorescence du laser (LLF), lame séparatrice dichroïque (DBS), filtre d'émission (EF), lentille tube (TL), photodiode à avalanche (APD), caméra CCD à gain électronique (EM-CCD), spectromètre (Spect.).

l'échantillon. La position du point focal du faisceau principal dans le plan de l'échantillon est fixe. Ce dernier est placé en haut du microscope sur une platine piézoélectrique x, y qui permet un contrôle précis de son positionnement relativement au point focal.

Du côté de la détection, le laser est filtré de la réponse non linéaire par une lame séparatrice dichroïque (DBS). Il est possible d'ajouter un filtre (EF) supplémentaire pour sélectionner une partie de l'émission. Un sélecteur permet de choisir entre trois détecteurs, chacun associé à un mode de détection différent : imagerie confocale, imagerie grand champ et spectroscopie. Le mode d'imagerie confocale est un mode de cartographie de l'intensité NPL intégrée sur la région du point focal par une photodiode à avalanche (APD). L'échantillon est balayé dans le point focal grâce à la platine piezo, et l'intensité NPL est enregistrée en chaque point pour reconstruire une image 2D. Pour le mode d'imagerie grand champ, le signal émis par l'échantillon est envoyé vers une caméra CCD à gain électronique (EM-CCD) placée dans un plan conjugué au plan objet de l'échantillon. Enfin, un spectromètre permet d'analyser la distribution spectrale de la réponse non linéaire de la structure étudiée.

2.2.2 Contrôle en polarisation de la génération de NPL délocalisée

Sélection des modes plasmons

Nous avons vu dans la section 2.1.2 que les modes plasmons sont essentiellement concentrés sur la périphérie du DH et en particulier sur les sommets. La SP-LDOS étant une grandeur vectorielle, il est possible de calculer sa valeur en une position donnée projetée selon une direction définie. Pour illustrer ce point, les figures 2.7a et 2.7b montrent les cartes de SP-LDOS dans le plan projetées selon les directions indiquées par les doubles flèches noires (calculs réalisés par E. Dujardin). Pour les deux directions de projection, l'amplitude de la SP-LDOS reste élevée au

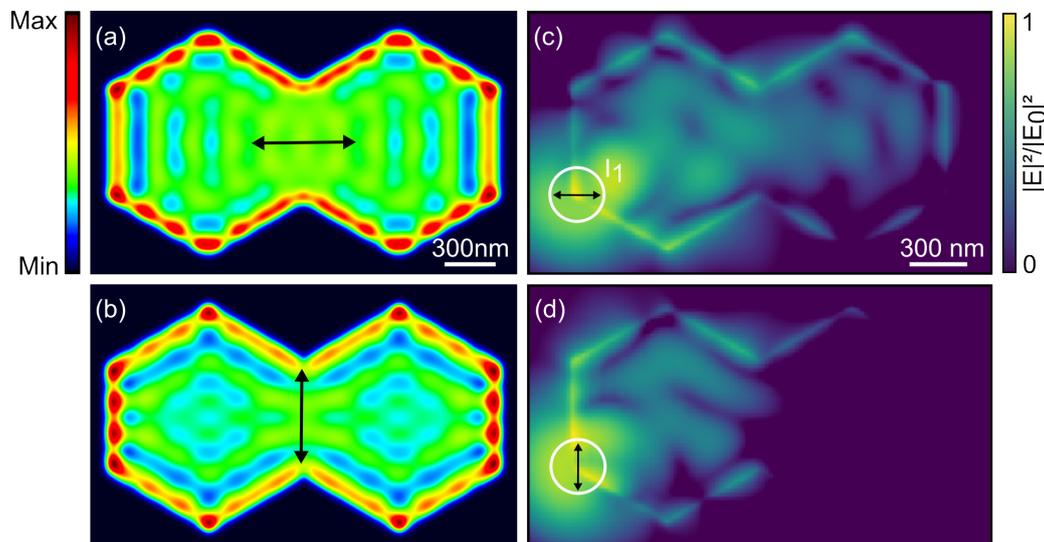


Figure 2.7. Sélection d'un sous ensemble du continuum de modes plasmons du DH. (a,b) Cartes de SP-LDOS dans le plan du DH projetées le long des deux directions indiquées par les doubles flèches noires. (c,d) Cartographies de l'intensité normalisée en champ-proche du champ des plasmons de surface induit dans la structure par une excitation pour deux polarisations orthogonales : (c) 0° et (d) 90° . Toutes les cartes sont calculées à l'énergie du laser 1.53 eV. Simulations réalisées par (a,b) E. Dujardin et (c,d) Y. Brûlé.

niveau des sommets, mais celle des bords diffère. La SP-LDOS est maximisée quand les bords sont alignés avec la direction de projection. Cela signifie qu'un faisceau laser focalisé en un point donné sur la périphérie du DH ne pourra mobiliser qu'une sous partie du continuum de modes plasmoniques disponibles en ce point, c'est-à-dire ceux possédant une projection non nulle dans la direction de polarisation.

Utiliser la polarisation du faisceau laser incident semble donc un moyen pertinent pour contrôler la génération de NPL dans la cavité. Pour tester la sélectivité des modes par la polarisation, nous avons simulé (simulations réalisées par Y. Brûlé) dans un premier temps l'intensité du champ proche des plasmons de surface se développant dans la cavité (figure 2.7c,d) pour deux polarisations orthogonales en utilisant la méthode des tenseurs de Green implémentée dans la librairie python pyGDM [95; 96]. Un faisceau gaussien polarisé linéairement, de longueur d'onde $\lambda_0 = 810$ nm et de 300 nm de diamètre, est positionné sur le sommet inférieur gauche du DH (I_1). Ce sommet, comme tous les autres, possède une SP-LDOS élevée qui assure un couplage efficace entre l'excitation laser et les modes de la cavité. La polarisation du faisceau est orientée selon un angle de 0° (c, horizontale) et 90° (d, verticale). En comparant les cartographies, il apparaît clairement que l'état de polarisation du faisceau incident affecte la distribution spatiale de l'intensité du champ des plasmons de surface. Seuls les modes disponibles en I_1 possédant une projection non nulle avec l'orientation du champ électrique incident contribuent au champ total en un point donné de la cavité. Cela se traduit par un champ plasmonique présent dans l'ensemble de la cavité pour une polarisation de 0° , tandis qu'il est essentiellement confiné dans l'hexagone de gauche à 90° .

Mesures grand champ de NPL

Expérimentalement, la figure 2.8 montre un ensemble d'images NPL grand champ enregistrées lorsque le faisceau est focalisé sur le même sommet (I_1) que celui des simulations de la figure 2.7. Les images sont corrigées du bruit de fond et le temps d'acquisition par image est de 1 s. La position du point d'excitation est fixée pour l'ensemble des images, seule la polarisation change. Cette dernière est indiquée par une double flèche blanche sur chaque image, et varie entre 0° (horizontale) et 150° par pas de 30° dans le sens trigonométrique. Les images sont en fausses couleurs et l'échelle utilisée est logarithmique pour améliorer la visibilité des zones à faible contraste relativement au point d'excitation. À la différence de l'imagerie confocale qui utilise une APD pour intégrer l'intensité totale émise par la cavité pour chaque position du faisceau laser, en imagerie grand champ la caméra EM-CCD enregistre l'intensité émise résolue spatialement pour une position fixe du faisceau incident.

On remarque immédiatement que la réponse NPL n'est pas restreinte au point d'excitation, mais s'étend dans l'ensemble du double hexagone. Cette information n'est pas accessible par la technique d'imagerie confocale qui donne uniquement l'intensité NPL totale émise. L'imagerie du plan objet de l'échantillon est donc une technique complémentaire pour étudier la réponse non linéaire de la cavité dans son intégralité. Les images grand champ montrent que la NPL est émise principalement par les bords de la structure et que l'intensité diminue lorsqu'on s'éloigne du point d'excitation. Deux effets peuvent expliquer la localisation de l'émission sur la périphérie. Tout d'abord en faisant le parallèle avec les cavités plasmoniques 1D [76; 77], on peut supposer que l'émission de NPL est liée à la propagation des plasmons de surface excités en I_1 à la longueur d'onde de pompe λ_0 . Les plasmons de surface interagissent avec les bords physiques du DH en étant réfléchis ou diffusés. La réflexion des plasmons de surface sur les bords de la cavité donne le motif oscillatoire à la SP-LDOS sur la

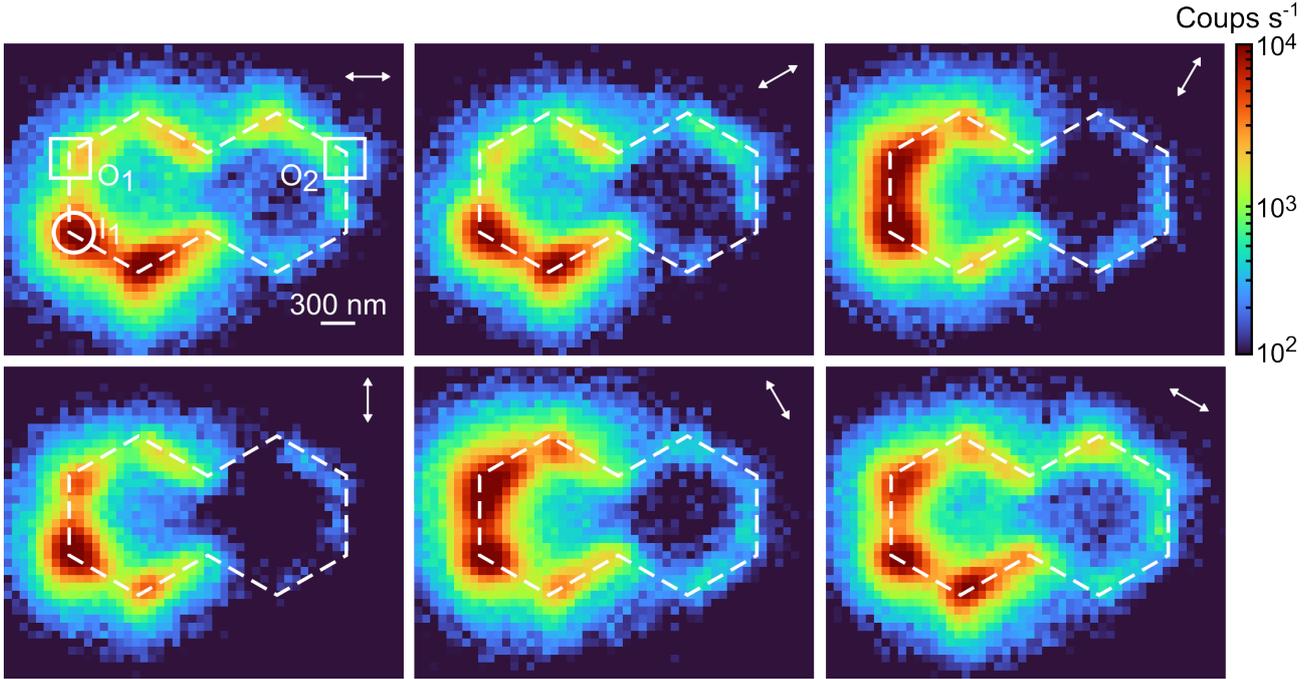


Figure 2.8. Images grand champ de la réponse NPL du DH lorsque le laser est focalisé en bas à gauche de la structure (cercle blanc O_1). Chaque image est enregistrée pour une polarisation du faisceau incident différente indiquée par la double flèche blanche. Les contours en pointillé servent d'aide visuelle pour définir la position du DH. L'échelle de couleur est logarithmique.

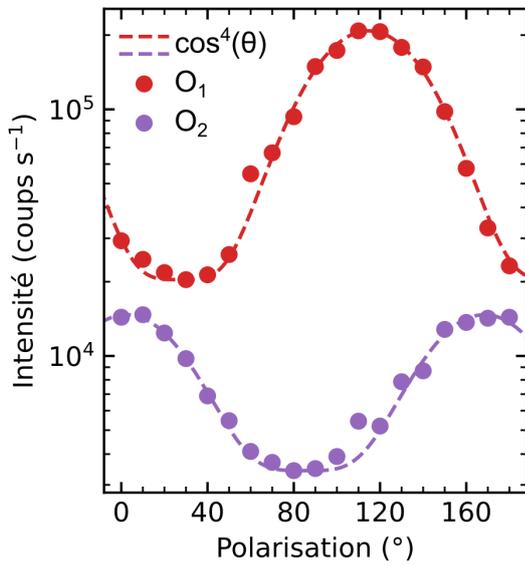


Figure 2.9. Dépendance en polarisation de la réponse NPL délocalisée. L'intensité NPL est intégrée sur les zones O_1 et O_2 définies sur la figure 2.8, et est représentée en échelle logarithmique.

figure 2.7. Leur diffusion en espace libre se traduit par l'émission de photons à λ_0 et par la génération de NPL. L'interaction avec le contour est généralement associée à une exaltation locale du champ électromagnétique et en conséquence de la NPL. Ensuite, en assumant que la NPL représente le rayonnement de corps noirs des électrons chauds [32; 34], l'émission d'un photon doit être favorisée par un échange de moment [97]. Dans ce cas, l'échange est promu par les porteurs chauds qui entrent en collision avec les bords physiques de l'objet. Donc, l'amplitude NPL en un point donné du périmètre est avant tout dictée par la force du champ plasmonique à la position considérée.

Intéressons nous maintenant plus en détail à l'effet de la polarisation sur la distribution de NPL dans la cavité. En comparant l'ensemble des images, on observe clairement une redistribution de l'émission dans le DH en fonction de la polarisation. Même si à ce stade nous ne pouvons pas lier formellement l'intensité NPL à l'intensité du champ des plasmons, on retrouve les mêmes tendances que sur les cartes simulées en figure 2.7c,d. Le signal

NPL est distribué dans l'ensemble de la structure pour une polarisation de 0° , tandis qu'il est principalement confiné dans l'hexagone de gauche pour une polarisation de 90° . Cela confirme que la présence d'un champ électrique intense est une des conditions nécessaires à l'émission de NPL en un point donné de la structure. La figure 2.9 montre de manière plus claire les variations d'intensité NPL induites par la polarisation du faisceau incident. Le réponse non linéaire est intégrée à chaque extrémité du DH sur une zone de $355 \text{ nm} \times 355 \text{ nm}$, correspondant approximativement à la résolution optique du microscope. Les zones intégrées au niveau des sommets supérieurs gauche (O_1) et droit (O_2), sont représentées par des carrés blancs sur la première image de la figure 2.8. La figure 2.9 met en avant la périodicité de la réponse NPL avec la polarisation. Dans les deux régions intégrées, le signal NPL suit une dépendance en \cos^4 avec l'angle de polarisation du faisceau incident. Ce type de dépendance a été observé pour l'émission de NPL médiée par les LSPRs, montrant un maximum d'intensité lorsque la polarisation est orientée dans la direction du mode [15; 98–100]. Nos résultats montrent une dépendance similaire entre l'orientation de la polarisation et des modes participant à l'émission de NPL délocalisée respectivement en O_1 et O_2 . Cette dépendance révèle une implication incontestable des plasmons de surface dans l'émission délocalisée du signal NPL. D'autre part, on note que l'amplitude des oscillations diffère en fonction des sommets choisies, et que l'intensité moyenne diminue avec l'augmentation de la distance par rapport au point d'excitation. Ce comportement peut être attribué au fait que la dimension de la cavité est du même ordre de grandeur que la longueur de propagation des plasmons de surface dans l'or [76]. De plus, les extrema sont atteints pour des polarisations différentes en fonction des régions, ce qui confirme qu'on assiste à une redistribution du champ dans la cavité. Le principe de contrôle en polarisation de la génération de NPL délocalisée, supportée par les modes plasmons, peut être généralisé à n'importe quelle position du faisceau sur la cavité présentant une densité de mode élevée et le transfert de moment requis.

2.3 Contrôle cohérent de la génération de NPL délocalisée dans une microcavité plasmonique

Grâce à sa géométrie en 2D, il est possible d'adresser simultanément la cavité plasmonique avec plusieurs faisceaux lasers focalisés à la limite de diffraction. Or, nous avons vu que les modes plasmons dans la cavité possèdent une extension spatiale en 2D responsable de l'émission de NPL délocalisée. Le recouvrement spectral et spatial des modes plasmons offre la possibilité de créer des interférences plasmoniques constructives et destructives au sein même de la cavité. Dans cette section nous allons mettre en place le contrôle cohérent des interférences plasmoniques pour étudier leurs effets sur la génération de NPL délocalisée dans la cavité. Ce niveau de contrôle additionnel a été identifié précédemment comme un prérequis nécessaire pour implémenter expérimentalement des fonctions Booléennes complexes et des opérations arithmétiques [88].

2.3.1 Microscopie de photoluminescence non linéaire multifaisceaux

Pour produire des interférences plasmoniques dans la microcavité, la partie excitation du montage expérimental présenté précédemment a été modifiée afin de réaliser une excitation à deux faisceaux (figure 2.10). La partie détection n'a pas été modifiée, le banc conserve donc ses trois modes d'imagerie. Le nouveau montage est équivalent à un interféromètre de Mach-Zehnder grâce à l'introduction de deux cubes séparateurs (50:50) sur le chemin du faisceau laser. Le premier cube, placé après le contrôle de puissance et le nettoyage du laser, scinde l'impulsion

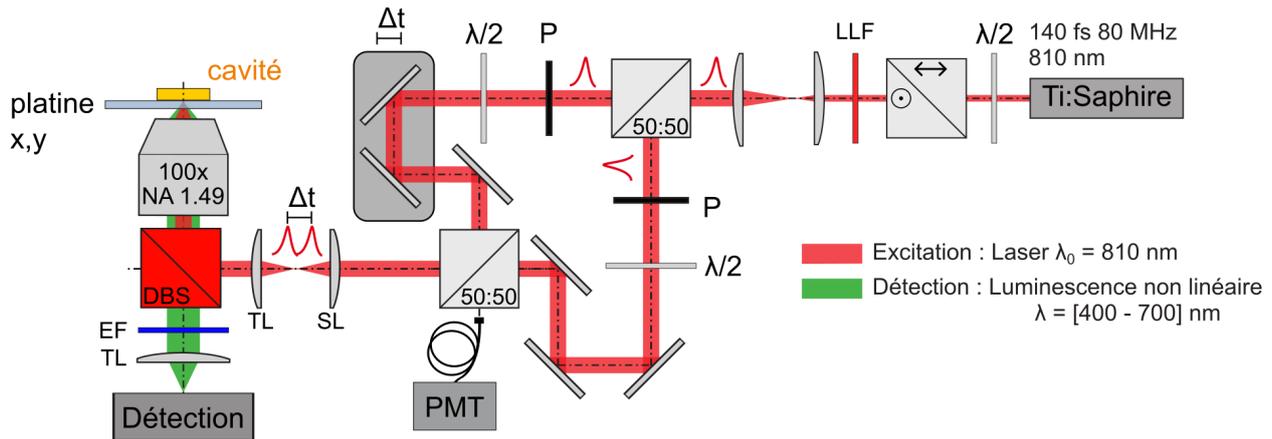


Figure 2.10. Montage expérimental de microscopie de photoluminescence non linéaire intégrant une excitation à deux faisceaux.

initialement délivrée par le laser en deux impulsions identiques. Le second, placé avant l'entrée du microscope, permet de les recombiner vers l'échantillon. La puissance entre les deux bras du montage est équilibrée grâce à l'utilisation de polariseurs (P). La polarisation de chacun des bras du montage est contrôlée indépendamment par une lame demi-onde ($\lambda/2$) placée juste après le polariseur. La position du point focal du faisceau principal dans le plan de l'échantillon est fixe. Un miroir à cardan motorisé (non représenté), placé avant le deuxième cube séparateur, permet de déplacer le point focal du second faisceau dans le plan de l'échantillon. L'utilisation d'une lentille de balayage (SL) combinée avec une lentille tube (TL) placées à l'entrée du microscope permet de réaliser un balayage du second faisceau sur une distance large sans détérioration du point focal [101].

Le montage est réalisé de telle sorte que les deux bras de l'interféromètre soient de longueurs équivalentes. Une ligne à retard permet de faire varier sensiblement la longueur relative d'un bras par rapport à l'autre. En changeant la distance parcourue par l'un des deux faisceaux, un délai temporel Δt ajustable est introduit entre les impulsions arrivant sur l'échantillon. Lorsque Δt est suffisamment court, c'est-à-dire de l'ordre de la durée d'impulsion de 140 fs, les impulsions sont synchronisées temporellement ce qui offre un nouveau degré de liberté : le contrôle de la phase relative $\Delta\phi$ entre les impulsions. La section 2.3.2 décrit plus en détail la caractérisation de la phase relative avec un photo-multiplicateur (PMT) aligné sur la deuxième sortie du cube recombinant.

2.3.2 Caractérisation de la phase relative

Comme nous venons de le voir, dans sa configuration d'excitation à deux faisceaux, le banc offre une dimension de contrôle temporel grâce à la ligne à retard. Nous allons voir en détail la méthodologie mise en place pour ajuster et mesurer la différence de phase entre les faisceaux. Après le deuxième cube séparateur une moitié de l'intensité laser n'est pas redirigée vers le microscope, mais vers le PMT par l'intermédiaire d'une fibre optique (voir figure 2.10). À ce niveau du montage, les deux faisceaux collimatés se superposent, chacun ayant un diamètre d'environ 1 cm. La figure 2.11a montre l'évolution du signal mesuré par le PMT en faisant varier le délai entre les impulsions de plusieurs picosecondes. Lorsque les faisceaux ne sont pas synchronisés temporellement (zone grise), le PMT délivre une tension proportionnelle à la

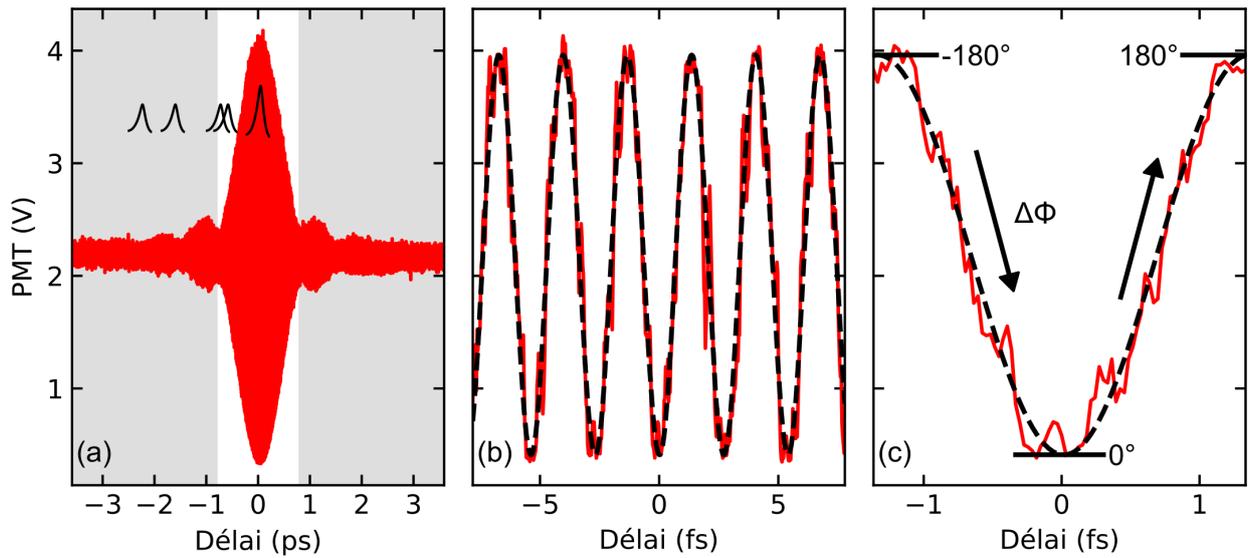


Figure 2.11. Calibration de la mesure de déphasage entre les impulsions des deux bras de l'interféromètre. (a) Figure d'interférence du laser mesurée avec le photo-multiplicateur (PMT). Deux régimes d'excitation, illustrés par les pictogrammes, se distinguent en fonction du délai Δt : le régime incohérent (zone grise) et le régime cohérent (zone blanche). (b) Agrandissement sur la région centrale du pic, avec un ajustement de la fréquence de pulsation du laser (courbe en pointillé). (c) Schématisation, sur le délai centré autour de 0 fs, de la conversion de la valeur mesurée par le PMT en phase relative $\Delta\phi$.

somme de l'intensité des deux faisceaux. Au contact optique, quand les deux impulsions sont synchronisées temporellement (zone blanche), le PMT collecte l'intensité d'une frange de la figure d'interférence qui apparaît à la sortie du cube. En faisant varier le délai avec la ligne à retard, les franges se décalent ce qui fait varier l'intensité collectée par le PMT comme on peut le voir sur le panneau (b). La période des oscillations correspond à une variation de la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre équivalente à λ_0 , ce qui équivaut à faire varier le déphasage entre les deux impulsions sur 360° . L'ajustement des données avec un cosinus permet de retrouver la pulsation du laser $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$. Comme schématisé sur la période centrale (figure 2.11c), on peut donc évaluer la phase relative $\Delta\phi$ entre les faisceaux à partir de la mesure du pic d'interférence avec le PMT. Une fois cette calibration réalisée, la valeur du déphasage entre les impulsions pendant l'acquisition d'images NPL grand champ, est connue car proportionnelle à la tension délivrée par le PMT.

À titre d'exemple, la figure 2.12a montre une trace temporelle du signal enregistré par le PMT lors d'une expérience où la phase relative entre les impulsions évolue au cours du temps. Pendant cette expérience, six séquences de vingt images NPL grand champ sont acquises. La caméra EM-CCD délivre un signal de 5 V durant chaque acquisition. Le tracé vert représente les six séquences de 20 images, mais les fronts correspondants à chaque image ne sont pas résolus sur cette trace. En faisant correspondre chaque image NPL à l'évolution du signal PMT, il est aisé de déterminer une phase moyenne durant le temps d'intégration de l'image. La trace temporelle du PMT montre l'acquisition d'une première séquence d'images, puis entre 45 s et 60 s le déplacement de la ligne à retard pour atteindre le contact optique. Une fois au contact optique à $t = 65$ s, la tension enregistrée par le PMT correspond au déphasage entre les deux faisceaux. S'en suit l'acquisition de quatre séquences d'images NPL pendant

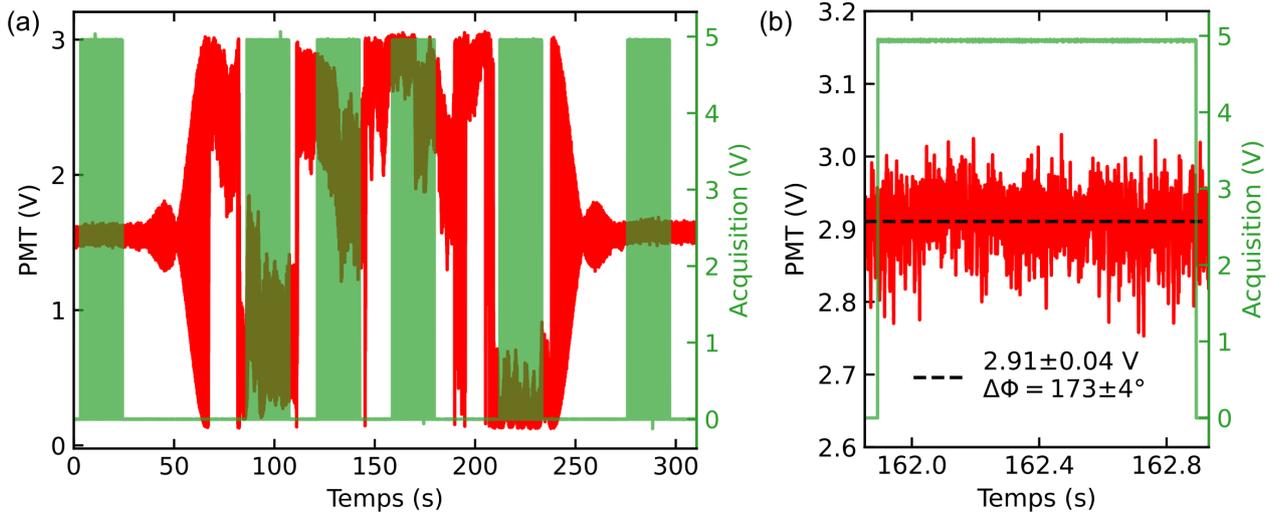


Figure 2.12. Exemple de la mesure du déphasage pendant l’acquisition d’images NPL grand champ. (a) Trace temporelle du signal enregistré par le PMT pendant une expérience. La caméra EM-CCD délivre un signal de 5 V (vert) lors de l’acquisition d’images NPL grand champ. (b) Mesure du PMT enregistré pendant l’acquisition d’une seule image. La droite en pointillé montre la valeur moyenne enregistrée par le PMT associée à l’image et la valeur de phase relative convertie grâce à la calibration.

que la phase relative mesurée évolue au court du temps. Les sauts visibles dans la mesure de phase sont dus au déplacement de la ligne à retard, auquel s’ajoute une dérive expérimentale. Enfin vers $t = 240$ s, la ligne à retard est de nouveau déplacée pour acquérir une dernière séquence d’images hors du contact optique à $t = 275$ s. Comme le montre le panneau (b), chaque image acquise au cours de cette expérience est donc associée à une mesure du PMT.

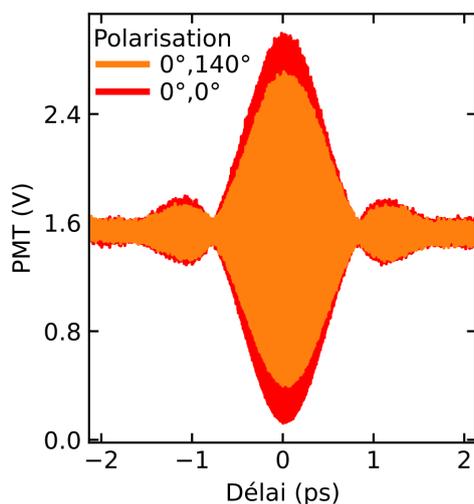


Figure 2.13. Diminution de l’amplitude du pic d’interférence due au changement de polarisation d’un faisceau.

À partir de la mesure du pic d’interférence (figure 2.11) et de la valeur enregistrée sur la durée d’exposition de l’image, ici 1 s, il est possible de retrouver le déphasage associé à cette dernière. Dans l’exemple de la figure 2.12b, la valeur moyenne enregistrée pendant l’acquisition est de 2.91 ± 0.04 V (courbe en pointillé), ce qui correspond à un déphasage $\Delta\phi = 173 \pm 4^\circ$.

Le changement des conditions d’excitation, c’est-à-dire la polarisation des faisceaux ou leurs positions relatives, entraîne une modification de l’amplitude du pic d’interférence. La figure 2.13 montre l’atténuation du pic d’interférence lorsque l’on change la polarisation d’un des faisceaux. L’amplitude du pic est inférieure dans le cas où les polarisations sont différentes à cause d’une diminution de la visibilité entre les franges. Cela signifie que cette étape de calibration doit être réalisée pour chaque nouvelle configuration d’excitation, afin de pouvoir transposer la valeur de tension enregistrée par le PMT en phase relative.

2.3.3 Régime cohérent vs incohérent

Impact sur la réponse confocale

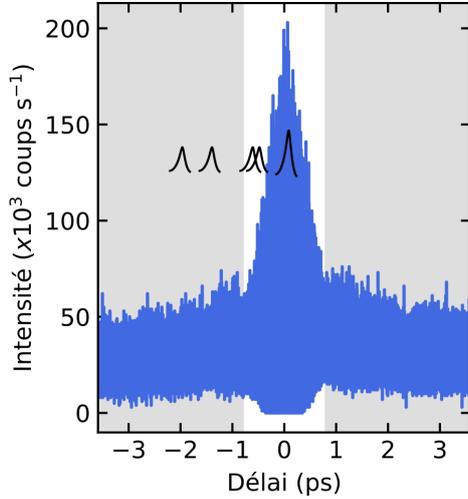


Figure 2.14. Réponse confocale NPL en fonction du délai entre les impulsions. Les deux faisceaux sont superposés spatialement sur un sommet du DH et possède la même polarisation de 0° .

Maintenant que nous avons vu comment caractériser le délai entre les impulsions, intéressons nous à son impact sur la réponse optique non linéaire de la microcavité. La figure 2.14 montre la réponse confocale NPL mesurée par l'APD en fonction du délai pendant le balayage de la ligne à retard. Pour cette mesure, les deux faisceaux sont focalisés sur un même sommet du double hexagone avec une polarisation de 0° , c'est-à-dire parallèle au grand axe de la cavité. Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'intensité NPL mesurée au point focal est proportionnelle à une puissance du champ électrique incident E_0 (équation 1.11). Il est donc logique de retrouver dans la réponse confocale NPL les deux régimes d'excitation, cohérent (blanc) et incohérent (gris), définis lors de la mesure du pic d'interférence (figure 2.11). En régime incohérent, la réponse NPL reste constante à l'image de l'intensité laser mesurée par le PMT. Elle est directement proportionnelle à la somme des intensités NPL induite par chacune des deux impulsions. Au contact optique, lorsque les deux impulsions sont synchronisées temporellement, on observe l'émergence d'un pic d'intensité dans la réponse NPL. Dans ce cas, la NPL résulte de la somme cohérente des faisceaux pompes. Cette mesure confocale ne donne cependant pas d'information concernant l'impact du délai sur l'émission de NPL dans les régions distantes du point d'excitation puisque la mesure a été effectuée avec deux faisceaux superposés sur le même sommet. Dans la suite, nous allons donc étudier l'effet de la synchronisation des impulsions sur la NPL délocalisée à l'aide du mode d'imagerie grand champ.

Impact sur la réponse délocalisée

La figure 2.15 montre deux images NPL grand champ excitées avec un seul faisceau positionné respectivement en (a) I_1 et (b) I_2 avec une polarisation horizontale. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2, le motif de la distribution de NPL dans la cavité dépend du sous ensemble de modes plasmoniques mobilisés au point d'excitation. La différence entre les deux images vient donc de la différence des modes disponibles entre ces deux points, à laquelle s'ajoute la sélection en polarisation d'un sous ensemble de ces modes. Afin d'étudier l'effet de la cohérence des modes sur l'émission de NPL délocalisée, la figure 2.15c montre à titre de référence la somme numérique, et donc incohérente, des images NPL (a) et (b). Expérimentalement, le montage optique dans sa configuration multifaisceaux permet d'exciter la cavité simultanément aux deux positions I_1 et I_2 . Les résultats de ces mesures réalisées en régime d'excitation incohérent et cohérent, c'est-à-dire hors ou au contact optique, sont présentés respectivement sur les panneaux (d) et (e). Pour identifier plus facilement les variations relatives d'intensité NPL par rapport à l'image de référence (c), la figure 2.15f montre les différences d'intensité NPL le long du périmètre de la cavité entre (d) et (c), et (e) et (c). Il est clair que la mesure incohérente à deux faisceaux est quasiment identique à la somme numérique des images (a) et (b). Cela vient du

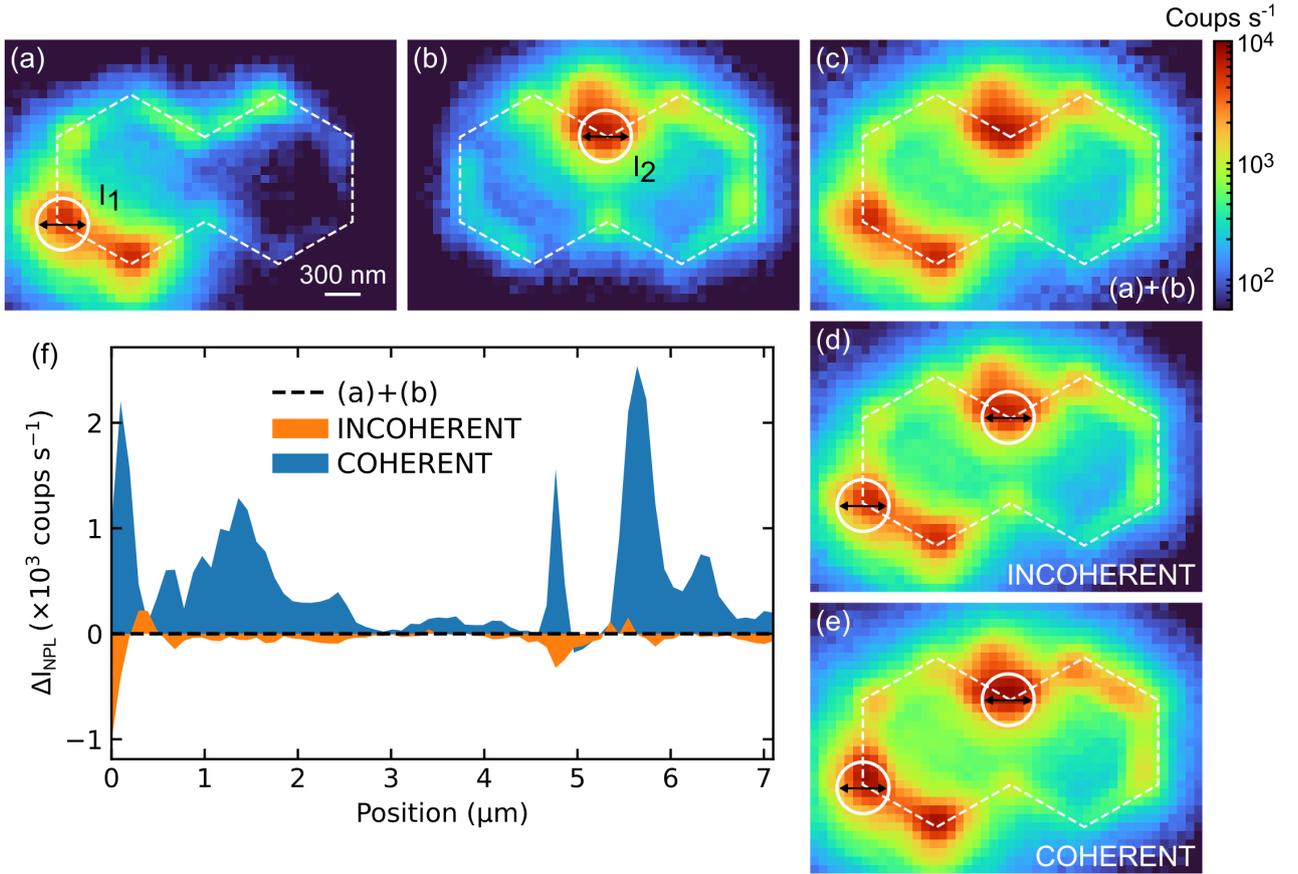


Figure 2.15. Impact du délai sur la réponse NPL délocalisée. (a,b) Images NPL grand champ du DH pour une excitation simple faisceau positionné (a) en I_1 et (b) en I_2 . (c) Somme numérique des images (a) et (b). (d,e) Images NPL grand champ du DH pour une excitation multifaisceaux simultanée des positions I_1 et I_2 en régime (d) incohérent et (e) cohérent. (f) Différence d'intensité le long du périmètre du DH : (INCOHERENT) $\Delta I_{NPL} = I_{NPL}^{(d)} - I_{NPL}^{(c)}$ et (COHERENT) $\Delta I_{NPL} = I_{NPL}^{(e)} - I_{NPL}^{(c)}$.

fait que le temps d'intégration des images est largement supérieur au taux de répétition du laser, la figure 2.15c représente donc la moyenne temporelle de la somme des réponses NPL induite par chacun des faisceaux. Cette observation n'est plus vraie si l'on diminue suffisamment Δt pour entrer dans le régime d'excitation cohérent. Dans ce cas là, on observe distinctement une redistribution de l'intensité NPL sur le contour de la cavité. De plus l'émission de NPL est globalement exaltée en comparaison de l'excitation incohérente, avec une intensité supérieure de plus de trois ordres de grandeur dans certaines régions.

Nous venons donc de démontrer que la cohérence des modes excités a non seulement un impact sur la réponse confocale, mais également sur la réponse délocalisée. Dans la suite nous allons nous intéresser de manière plus approfondie au régime d'excitation cohérent, qui offre un contrôle de phase supplémentaire pour redistribuer l'émission de NPL dans la cavité.

2.3.4 Effet de la phase sur la réponse NPL de la cavité

Dans cette section, les simulations et les mesures expérimentales s'inscrivent uniquement dans le cadre du régime cohérent d'excitation. Intéressons nous dans un premier temps à l'impact de la variation de phase relative $\Delta\phi$ sur la distribution du champ des plasmons de surface dans

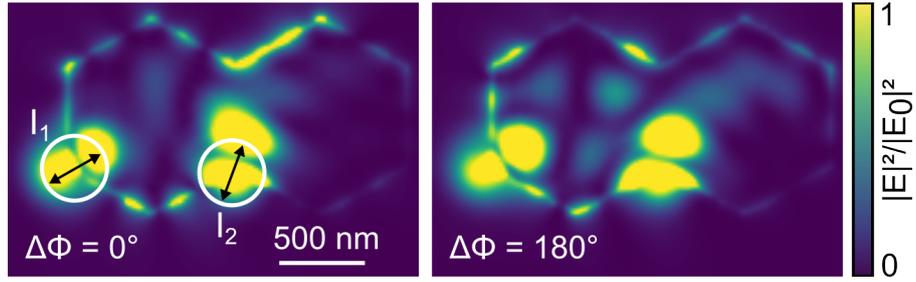


Figure 2.16. Cartographies de l'intensité normalisée du champ proche des plasmons de surface pour deux déphasages $\Delta\phi$ différents. Les positions des faisceaux I_1 et I_2 , ainsi que leurs polarisations respectives, sont identiques pour les deux cartes. Simulations réalisées par E. Dujardin.

la cavité. La figure 2.16 montre deux cartes de champ proche simulées de l'intensité normalisée du champ des plasmons de surface (simulations réalisées par E. Dujardin). Chaque image est calculée avec une phase relative différente, respectivement $\Delta\phi = 0^\circ$ et $\Delta\phi = 180^\circ$. Les autres paramètres, à savoir les positions des faisceaux I_1 et I_2 , ainsi que leurs polarisations respectives de 30° et 70° , sont identiques pour les deux cartes. Cela signifie que les mêmes modes plasmons sont mobilisés dans les deux cas et que les différences observées sur les cartes sont uniquement dues aux effets de phase. Du fait de leur recouvrement spectral et spatial, les modes excités simultanément peuvent interférer au sein de la cavité. La comparaison des deux cartes suggère que l'interaction cohérente des plasmons de surface dans la cavité est influencée par la différence

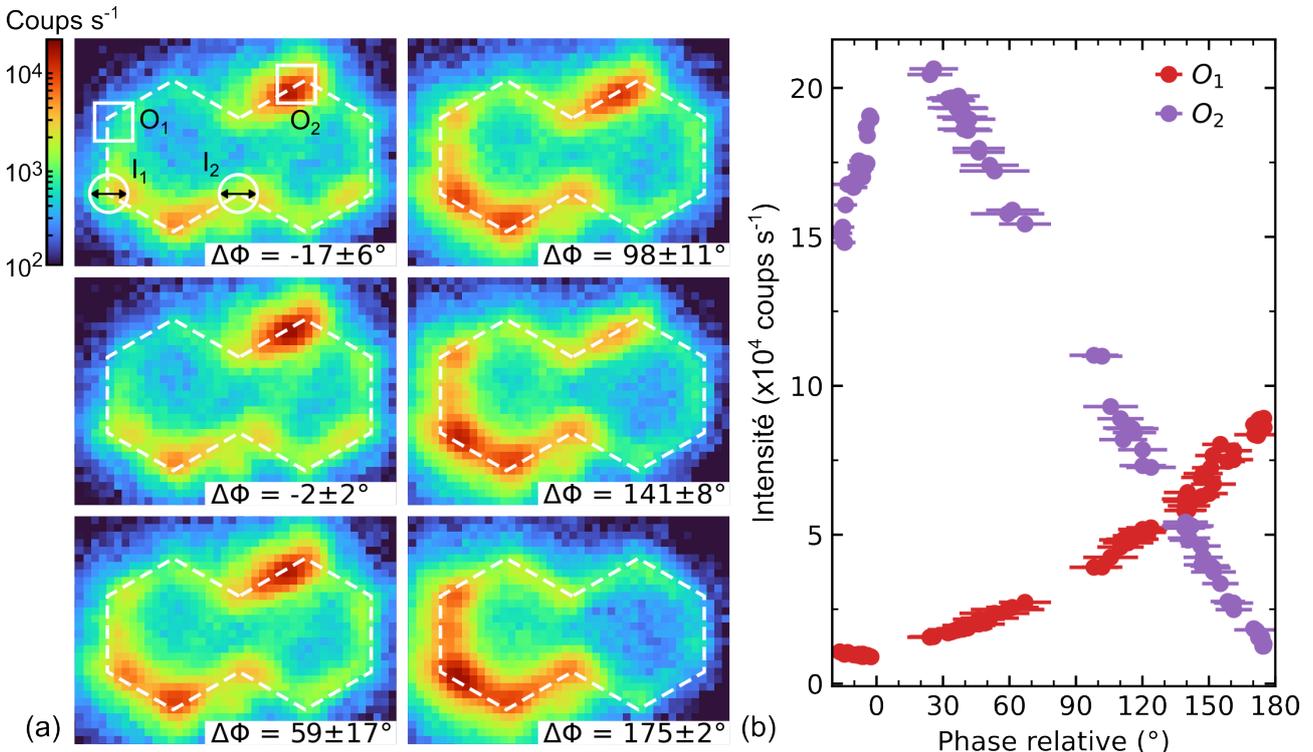


Figure 2.17. Impact de la phase sur la génération de NPL délocalisée. (a) Images NPL grand champ enregistrées pour différents déphasages. La position des faisceaux (cercles blanc) et les polarisations (flèches doubles noires) sont identiques pour chaque image. (b) Évolution des intensités intégrées sur les sommets O_1 et O_2 en fonction de la phase relative entre les deux faisceaux.

de phase. Le motif d'interférence des plasmons varie en fonction de $\Delta\phi$, ce qui se traduit par une redistribution du champ des plasmons en particulier sur le périmètre de la cavité. Or, nous avons vu dans les sections précédentes que la distribution de NPL dans la cavité dépend directement du champ des plasmons. On s'attend donc à pouvoir redistribuer le motif d'émission de NPL en jouant uniquement sur le déphasage.

La figure 2.17a montre une série de cartes NPL grand champ enregistrées pour différents déphasages compris entre $\Delta\phi = -17^\circ$ à $\Delta\phi = 175^\circ$. Afin d'isoler l'effet de la phase relative des autres paramètres, ceux-ci sont fixés pour l'ensemble des acquisitions. Les positions des faisceaux, I_1 et I_2 , et leurs états de polarisation sont indiqués sur la première image. La valeur de déphasage associée à chaque image NPL a été déterminé selon la méthodologie présentée dans la sous-section 2.3.2. Les différences visibles entre les images NPL sont dues à la phase relative entre les impulsions qui affecte le motif d'interférence et donc la distribution du champ des plasmons de surface dans la cavité. La figure 2.17b montre le signal NPL en fonction du déphasage, intégré sur les zones O_1 et O_2 définies sur la première image. Sur la gamme sondée, on observe que le signal en O_1 augmente continuellement avec la phase relative entre les impulsions. Au contraire, en O_2 , le signal augmente jusqu'à un maximum autour de $\Delta\phi = 30^\circ$, puis décroît pour pratiquement s'annuler quand $\Delta\phi$ tend vers 180° . Le distribution spatiale de l'émission de NPL peut donc être ajustée finement dans la cavité en contrôlant la phase relative entre les impulsions. De plus, l'intensité du signal NPL en un point donné peut être réglé sur deux ordres de grandeur en contrôlant la superposition cohérente des modes plasmons dans la cavité. Ce qui est démontré ici peut être généralisé à n'importe quelles autres positions des faisceaux sur la périphérie du DH et n'importe quel couple de polarisations non orthogonales. En effet, la perte de visibilité totale entre les faisceaux rend la mesure de déphasage impossible s'ils sont polarisés perpendiculairement. Nos résultats expérimentaux démontrent une nouvelle fois le lien certain entre l'intensité du champ des plasmons et l'intensité NPL émise loin du point d'excitation.

2.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté l'étude de l'émission de photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques bidimensionnelles. La fabrication de ce type de cavité en forme de double hexagone est un procédé en seulement deux étapes : synthèse chimique et gravure FIB. Ce protocole permet d'obtenir des échantillons de qualité avec une grande reproductibilité. La cristallinité et la géométrie des cavités leurs confèrent de bonnes propriétés optiques combinés à un paysage plasmonique riche. Notre étude a démontré le rôle primordial des plasmons de surface dans la génération de NPL délocalisée. L'intensité NPL émise en un point de la cavité est liée à la force du champ des plasmons en ce point. L'intensité du champ des plasmons dans la cavité, et donc la distribution spatiale de la NPL, dépend des modes plasmons mobilisés. La sélection des modes plasmons excités passe par le choix de la position et de la polarisation du faisceau laser incident. La cohérence des modes permet dans le cas d'une excitation multifaisceaux de la cavité de produire des interférences plasmoniques. Ces interférences sont sensibles au déphasage entre les impulsions laser et participent à la redistribution de la NPL dans la cavité. Nous avons donc identifié plusieurs stratégies pour contrôler l'émission de photoluminescence non linéaire dans une cavité ayant une empreinte totale de $3.5 \mu\text{m}^2$. Le chapitre suivant s'articulera autour de la mise en application des concepts développés ici pour réaliser une porte logique plasmonique.

Chapitre 3

Réalisation d'une porte logique reconfigurable avec une microcavité plasmonique modale

Sommaire

3.1	Introduction	42
3.1.1	État de l'art des portes logiques plasmoniques	42
3.1.2	Identification des pistes d'amélioration	45
3.2	Porte logique plasmonique basée sur une microcavité modale	46
3.2.1	Principe de fonctionnement	46
3.2.2	Localisation des fonctions logiques : pyLGPS	49
3.2.3	Reconfigurabilité du dispositif	51
3.3	Contrôle cohérent de la porte logique plasmonique	52
3.3.1	Le défis de la porte XOR	52
3.3.2	Les bases d'une ALU : l'additionneur 1-bit	53
3.3.3	Stabilité expérimentale de l'additionneur	55
3.4	Conclusion	58

3.1 Introduction

Ce chapitre est une mise en application dans le domaine du traitement de l'information des concepts développés dans les chapitres précédents. Toute information, quel que soit son type, peut faire l'objet d'une décomposition binaire, c'est-à-dire qu'elle peut s'écrire sous forme de série de 0 et de 1 associés aux états logiques Booléens Faux et Vrai. Traiter l'information revient donc simplement à manipuler et transformer une série d'états en une autre. Un dispositif de traitement de l'information doit posséder des entrées et des sorties en nombre variable, accessibles à l'écriture ou à la lecture, et capables de distinguer les deux états Booléens. De plus, le dispositif doit intégrer un moyen physique de transformer l'état des sorties en fonction de ceux des entrées, selon des règles établies au préalable par une table de vérité.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons en particulier aux portes logiques plasmoniques. Une porte logique est un dispositif élémentaire dans le traitement binaire de l'information permettant de réaliser les opérations logiques de base. Les tables 3.1 et 3.2 sont respectivement les tables de vérité des fonctions logiques usuelles à une et deux entrées. Chaque ligne d'une table de vérité donne l'état de sortie en fonction de celui des entrées. En électronique, la combinaison d'un très grand nombre de ces briques élémentaires permet de réaliser des calculs complexes. À titre d'exemple, pour réaliser une simple multiplication 2×2 -bits, il faut cascader 6 portes AND et 2 portes XOR.

entrée	True	False	Copy	Not
0	1	0	0	1
1	1	0	1	0

Table 3.1. Fonctions logiques à une entrée et une sortie

1e entrée	2e entrée	AND	NAND	OR	NOR	XOR	XNOR
0	0	0	1	0	1	0	1
0	1	0	1	1	0	1	0
1	0	0	1	1	0	1	0
1	1	1	0	1	0	0	1

Table 3.2. Fonctions logiques à deux entrées et une sortie

3.1.1 État de l'art des portes logiques plasmoniques

Commençons par décrire ici les principes généraux du calcul logique avec des dispositifs plasmoniques, ainsi que les différentes sous-familles existantes (voir figure 3.1). La majorité d'entre eux exploitent les mécanismes d'interférences linéaires implémentés dans des embranchements de guides d'ondes plasmoniques. Chaque guide représente une entrée ou une sortie du dispositif pouvant prendre les deux états Booléens haut "1" et bas "0". En entrée, l'état Booléen repose généralement sur la modulation tout ou rien (OOK pour "ON-OFF Keying"), c'est-à-dire une modulation d'amplitude où l'entrée est considérée dans l'état "1" seulement si elle est excitée optiquement par un laser. En sortie, on compare l'intensité transmise à un seuil défini arbitrairement : au-dessus du seuil on considère la sortie à "1" et en dessous c'est un "0". De ce fait, même si l'OOK est simple à mettre en place, il requiert l'ajout d'entrées supplémentaires

lorsque l'on souhaite toutes les entrées à "0" et la sortie à "1". L'intensité transmise en sortie du dispositif est contrôlée par les interférences constructives et destructives au sein du dispositif, qui dépendent directement de la différence de phase relative entre les signaux optiques des différents guides. Le contrôle d'une phase stable est donc un élément clé dans la plupart des dispositifs.

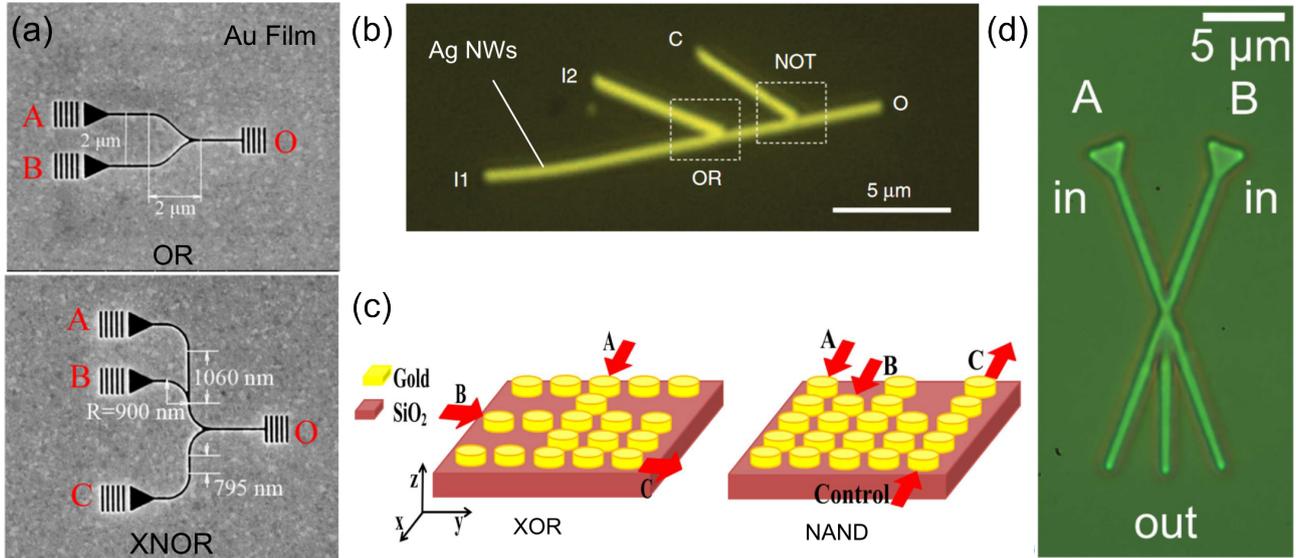


Figure 3.1. Exemples de conception de portes logiques plasmoniques. (a) Portes logiques OR et XNOR basés sur le principe d'interférences linéaires imposées par la différence de marche entre des guides. Reproduit avec la permission de [102]. ©2012, American Chemical Society. (b) Porte logique NOR implémentée dans un embranchement de nanofils d'argent. Reproduit de [103] avec la permission de Springer Nature. (c) Portes logiques XOR et NAND qui exploitent les LSPRs dans des arrangements de NPs d'or. Reproduit de la publication [104] ©2017 avec la permission de Elsevier. (d) Portes logiques plasmoniques chargées diélectriquement qui combinent les modes optiques et plasmoniques. Reproduit à partir de [105].

Guides plasmoniques à différence de marche

La première sous-famille correspond aux dispositifs dont les interférences destructives sont imposées par la conception du dispositif lui-même [106; 107]. La figure 3.1a issue de la référence [102], montre un exemple de porte logique plasmonique à différence de marche basée sur des guides Au/Air/Au. Ce type de dispositif nécessite que la phase des faisceaux adressant chaque entrée soit parfaitement identique. La longueur de chaque guide plasmonique est calculée précisément pour que la différence de marche entre deux canaux résulte en une opposition de phase à leur intersection. Si un seul guide est excité le signal est transmis en sortie du dispositif. Au contraire si deux entrées sont excitées simultanément, le déphasage entraîne une interférence destructive à la jonction des deux guides qui bloque la transmission du signal vers la sortie. Comme la fonction réalisée est encodée dans la géométrie du dispositif, deux motifs de guides sont nécessaires pour réaliser deux fonctions, ici une porte OR et une XNOR. Yang *et al.* proposent une variante de ce principe qui exploite les modes couplés entre des guides juxtaposés et non pas embranchés [106]. Les modes des différents guides se couplent pour former des super modes qui sont soit bloquants, soit passants. Avec cette première sous famille de dispositif, le nombre de fonctions logiques réalisées par géométrie est très limité, le plus souvent une géométrie peut réaliser une seule fonction avec une empreinte de l'ordre de $10 \mu\text{m}^2$. À titre

de comparaison, en microélectronique une porte NAND basée sur la technologie finFET peut avoir une empreinte d'environ $0.02 \mu\text{m}^2$ [108].

Guides plasmoniques avec contrôle de phase externe

La seconde sous famille utilise le même principe d'embranchement de guides plasmoniques, cependant la différence de marche entre deux guides n'est plus imposée par la géométrie. Les interférences destructives et constructives aux intersections des différents guides sont contrôlées en externe en changeant la phase des faisceaux adressant chaque entrée [109; 110]. Il est donc nécessaire de mettre en place un système de contrôle de phase performant en amont du dispositif. La figure 3.1b issue de la référence [103] montre un exemple de dispositif plasmonique qui fonctionne sur ce principe. Un réseau de nanofils d'Ag embranchés est utilisé pour réaliser une fonction NOR. Même si l'intensité de sortie dépend toujours de la différence de phase entre les différents canaux, les auteurs proposent de remplacer l'encodage OOK des états Booléens en entrée par un encodage sur l'état de polarisation des faisceaux incidents. Ce système en particulier présente deux inconvénients : les nanofils doivent être positionnés individuellement avec des micro-manipulateurs et ont une durée de vie limitée du fait de l'oxydation rapide de l'argent à l'air. Plus généralement, ces dispositifs ont une empreinte équivalente aux précédents, mais ils ont l'avantage de pouvoir réaliser plusieurs fonctions avec une seule architecture.

Guides plasmoniques couplés avec des résonateurs

Une autre classe de dispositifs utilise le couplage entre des guides et des résonateurs plasmoniques pour bloquer ou transmettre le signal vers la sortie du dispositif. Malgré la variété de résonateurs comme des disques [111], des résonateurs annulaires circulaires [112], elliptiques [113] ou encore carrés [114], le principe reste sensiblement le même. Lorsque deux entrées sont couplées à un même résonateur, elles interfèrent constructivement ou destructivement en fonction de leur déphasage ce qui modifie la transmission du signal vers la sortie. Comme précédemment ces dispositifs requièrent en amont un contrôle de phase performant, mais ils ont l'avantage d'être plus compact d'un ou deux ordres de grandeur. Cependant, à notre connaissance, toutes les études sur ce type de portes logiques plasmoniques sont uniquement théoriques et aucune démonstration expérimentale n'a été réalisée.

Guides plasmoniques avec milieu diélectrique non linéaire

Les différentes sous familles de dispositifs plasmoniques présentées précédemment peuvent être combinées avec des effets optiques non linéaires en remplaçant la partie diélectrique par un médium non linéaire. Par exemple, le milieu non linéaire est utilisé pour changer par effet Kerr la résonance du résonateur [115] ou les modes d'une nano-cavité couplés aux guides plasmoniques [116; 117], afin de modifier la transmission du signal optique vers la sortie du dispositif. La référence [118] propose un système hybride qui exploite les propriétés d'un guide d'onde plasmonique couplées à l'effet Kerr non linéaire d'un cristal photonique pour réaliser un additionneur 2×1 -bit avec une empreinte d'environ $0.9 \mu\text{m}^2$. Ce système requiert cependant un contrôle du délai entre les impulsions de l'ordre de 0.7 fs et différents seuils de puissance pour chacune des entrées. Cette autre référence [119] propose une porte logique plasmonique basée sur le mixage à quatre ondes dépendant en polarisation rendu possible par l'utilisation d'un matériau non-linéaire comme isolant du guide plasmonique.

Réseaux de nanoparticules plasmoniques

Il existe une catégorie de dispositifs ultra-compacts, basés non pas sur les plasmons de surface propagatifs mais sur les plasmons de surface localisés dans des réseaux de NPs (voir figure 3.1c). Nozhat *et al.* [104] utilisent des réseaux de nanodisques (ND) avec une empreinte totale réduite de seulement $0.07 \mu\text{m}^2$. La transmission du signal optique passe par le couplage des LSPs entre les NDs et peut être bloquée par des interférences destructives. Les fonctions NAND et XOR sont réalisées théoriquement en utilisant deux arrangements différents des NDs sur le substrat en plus d'une longueur d'onde d'excitation différente. La référence [120] propose un dispositif multicanal plus abouti basé sur le même principe qui utilise un réseau 1D de nanobâtonnets d'or avec une empreinte équivalente. Chaque nanobâtonnets peut réaliser trois fonctions logiques différentes grâce à un contrôle de phase et ils peuvent être opérés en parallèle. Encore une fois, les dispositifs proposés restent à l'état de concept théorique.

Portes logiques plasmoniques chargées diélectriquement

Il existe également des portes logiques hybrides qui supportent à la fois des modes plasmoniques et photoniques, les portes logiques plasmoniques chargées diélectriquement [105; 121]. Ces structures consistent en un guide d'onde photonique posé sur une couche de métal plasmonique (figure 3.1d). Ils marchent sur le même principe que les guides plasmoniques à contrôle de phase externe présentés précédemment, mais ont l'avantage d'avoir des pertes faibles en comparaison des structures purement plasmoniques. Cependant ils manquent de compacité avec une empreinte pouvant atteindre quelques $100 \mu\text{m}^2$ par porte.

Métamatériaux plasmoniques

Dans une étude récente, Dan *et al.* [122] utilisent des algorithmes de design inverse pour produire tous les types de portes logiques à deux entrées basées sur des métamatériaux plasmoniques. Selon cette étude théorique, ce type de solution permet de réaliser une fonction logique dans une structure d'environ $0.9 \mu\text{m}^2$, en contrôlant la distribution des pixels Ag/Air dans la zone programmable de la structure. Aucune réalisation expérimentale n'a été démontrée et le système reste très sensible aux variations de phase entre les entrées qui doivent restées parfaitement identiques.

3.1.2 Identification des pistes d'amélioration

Grâce à un survol des différents types de portes logiques plasmoniques qui existent actuellement, nous avons pu identifier un certain nombre de problèmes qu'il conviendrait d'adresser pour les prochaines générations de calculateurs plasmoniques. Toutes les portes logiques basées sur le principe d'interférence linéaire souffrent d'une forte sensibilité à la phase des entrées qui peut compromettre les performances des portes logiques, voir les rendre inopérantes. Le second point est le manque de reconfigurabilité des dispositifs, certains ne peuvent réaliser qu'un type d'opération logique et parmi ceux capables d'en effectuer plusieurs cela n'est généralement rendu possible que par la modification de la géométrie même du dispositif. À ceci s'ajoute un troisième problème, la nécessité de cascader les dispositifs pour réaliser des opérations plus complexes, qui s'accompagne d'une augmentation des pertes et des problèmes liés aux inter-connexions. De plus, certains dispositifs manquent de compacité, avec une empreinte par fonction pouvant dépasser d'un ou deux ordres de grandeurs le $1 \mu\text{m}^2$. Enfin, un autre inconvénient récurrent, l'encodage

tout-ou-rien utilisé par la majorité des dispositifs complexifie l'utilisation de ces derniers, car nécessite l'ajout de ports de contrôles supplémentaires. Pour réaliser une fonction logique à deux entrées, en réalité il faut piloter trois canaux ou plus. D'autres méthodes d'encodage de l'information sur les entrées permettent de palier à ce problème, comme le contrôle par la polarisation proposé dans la référence [103].

Pour résumer, nous souhaitons réaliser un dispositif capable d'accomplir un maximum d'opérations logiques différentes avec une seule structure reconfigurable, ne nécessitant pas d'être cascadée. Nous souhaitons garder l'empreinte la plus réduite possible afin de faciliter l'intégration du dispositif. Et enfin nous souhaitons réaliser un dispositif tolérant face aux fluctuations des entrées dues aux perturbations environnementales, notamment vis-à-vis de la phase.

3.2 Porte logique plasmonique basée sur une microcavité modale

Pour répondre aux besoins décrits ci-dessus, il a été proposé pour la première fois en 2013 [82] d'utiliser les modes dégénérés de cavités plasmoniques micrométriques pour réaliser un dispositif de calcul tout-optique. Dans la suite nous allons voir comment utiliser la double cavité hexagonale présentée dans le chapitre précédent pour réaliser une porte logique toute-optique qui lit l'information dans le NIR, et la transfère dans le visible après son traitement par l'intermédiaire des plasmons de surface (voir schéma figure 3.2).

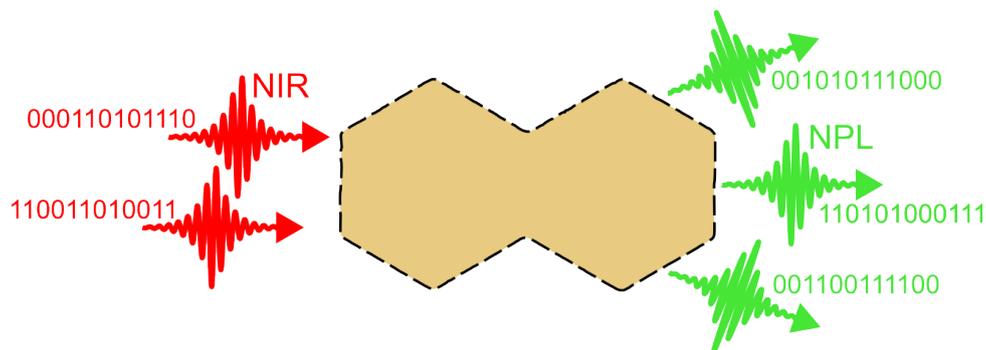


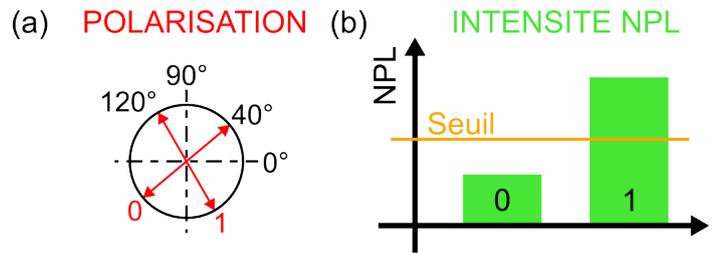
Figure 3.2. Schéma de principe d'un dispositif de traitement de l'information tout-optique basé sur une double cavité hexagonale plasmonique.

3.2.1 Principe de fonctionnement

Encodage des états Booléens

Dans un premier temps, il est nécessaire d'explicitier les grandeurs physiques qui vont servir à définir les états Booléens qui encodent l'information. Nous avons vu que l'émission de photoluminescence non linéaire dans la cavité peut être ajustée finement en contrôlant différents paramètres d'excitation. En choisissant la NPL comme observable de sortie du dispositif, il est intuitif de sélectionner en entrée un de ces paramètres d'excitation pour définir les états logiques. Il a été proposé dans la référence [82], d'encoder les états Booléens des entrées sur l'état de polarisation des faisceaux lasers incidents. À titre d'exemple, sur la figure 3.3a, l'état 0

Figure 3.3. Encodage des états Booléens. (a) Encodage en entrée des états Booléens sur l'état de polarisation des faisceaux incidents. Ici l'état Booléen 0 (resp. 1) est associé arbitrairement à la polarisation 40° (resp. 120°). (b) Encodage en sortie des états Booléens sur l'intensité NPL émise par la cavité relativement à un seuil. Si l'intensité NPL est supérieure au seuil défini alors l'état de sortie est 1, sinon 0.



est associé à la polarisation linéaire 40° et l'état 1 à la polarisation 120° . Pour passer d'un état Booléen à un autre sur une entrée, il suffit simplement de changer la polarisation du faisceau qui adresse cette entrée. Le choix des polarisations est arbitraire, et comme nous le verrons par la suite, dépend de la fonction logique à réaliser. En sortie, c'est l'intensité du signal NPL qui a été naturellement retenue car très dépendante des états de polarisation des faisceaux incidents, et donc par définition de l'état Booléen des entrées. Le changement des conditions d'excitation permet de sélectionner des modes possédant une forte ou une faible densité d'états au niveau de la sortie désirée, ce qui va conduire à une modulation de l'intensité NPL de sortie. Si l'intensité du signal NPL dépasse un seuil défini (voir figure 3.3b), alors la sortie est considérée comme un 1, sinon c'est un 0.

Réalisation des fonctions logiques

Pour simplifier la description du principe de fonctionnement de la porte logique plasmonique, dans la suite de la discussion nous nous restreignons à la fonction AND. Les concepts décrits ci-après peuvent être généralisés à l'ensemble des fonctions logiques des tables 3.1 et 3.2. Pour la porte AND, la sortie est à 1 si et seulement si les deux entrées sont à 1, ce qui correspond à la ligne

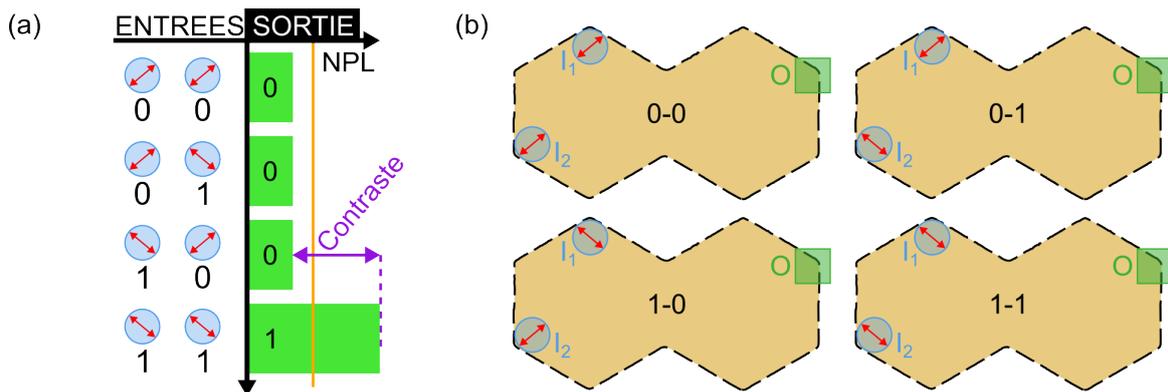


Figure 3.4. Principe de la porte logique plasmonique. (a) Reproduction de la table de vérité de la fonction AND avec les grandeurs physiques utilisées pour l'encodage des états Booléen 0 et 1. (b) Exemple d'un jeu de quatre conditions expérimentales d'excitation qui réalise les quatre combinaisons d'entrée de la table de vérité. I_1 , I_2 (cercles bleus) représentent un exemple de position des entrées pour réaliser la fonction AND au niveau de la sortie O (carré vert). Pour chaque configuration (0-0, 0-1, 1-0, 1-1) on change les états de polarisation sur les entrées et on mesure l'intensité NPL au niveau de la sortie.

1-1 dans la table. Pour faire le lien avec l'encodage des états Booléens définis précédemment, la figure 3.4a montre une représentation de la table de vérité de la fonction AND avec les grandeurs physiques associées. Les entrées sont à 0 (resp. 1) si la polarisation du faisceau incident correspondant est de 40° (resp. 120°). En sortie, on mesure l'intensité du signal NPL en réponse à l'excitation multifaisceaux de la cavité. Si l'intensité NPL dépasse un certain seuil (trait orange) défini par l'utilisateur la sortie est considérée comme un 1, sinon c'est un 0. La différence entre l'intensité NPL des états 0 et des états 1 définit le contraste Booléen ε de la porte.

Pour pouvoir réaliser une porte logique basée sur une cavité plasmonique bidimensionnelle, il nous reste maintenant à définir les entrées/sorties du dispositif. Comme l'a révélé l'imagerie NPL confocale dans le chapitre précédent, les bords et plus particulièrement les sommets du DH sont des points d'excitation efficaces des plasmons de surface. Pour rappel, ils offrent à la fois une grande densité de modes plasmoniques nécessaire à la génération de NPL délocalisée, ainsi que le transfert de moment nécessaire pour les exciter optiquement. Il paraît donc judicieux d'utiliser les sommets du DH comme points d'entrée de la porte logique plasmonique. On notera que cette solution offre un grand nombre de possibilités dans le choix des deux entrées parmi les dix sommets du double hexagone. Nous avons également vu dans le chapitre précédent que la NPL, qui est utilisée comme signal de sortie du dispositif, est principalement localisée sur le périmètre de la structure. On peut donc définir une sortie en tout point du périmètre qui n'est pas déjà une entrée. Le cas d'un chevauchement entre une entrée et une sortie n'est pas rédhibitoire puisque les signaux d'entrée et de sortie sont décorrélés spectralement, mais on préférera les distinguer par convention. On considère comme raisonnable, une zone de détection dont la surface est équivalente en terme de dimension à la taille du faisceau laser au point focal, soit une surface carrée d'environ 300 nm de côté. Comme nous le verrons par la suite, en pratique on ne se contente pas de mesurer la réponse NPL dans une zone bien définie, mais comme au chapitre précédent on vient l'enregistrer sur la cavité entière grâce à la technique d'imagerie grand champ. La figure 3.4b montre un exemple de conditions expérimentales possibles pour réaliser une porte logique plasmonique. Les quatre configurations expérimentales 0-0, 0-1, 1-0 et 1-1 sont représentées. Les positions, I_1 et I_2 , des deux entrées sont définies par des cercles bleus placés sur deux sommets à gauche du DH. La mesure d'intensité NPL est réalisée au point de sortie O représenté par le carré vert à droite de la cavité. Les positions des entrées

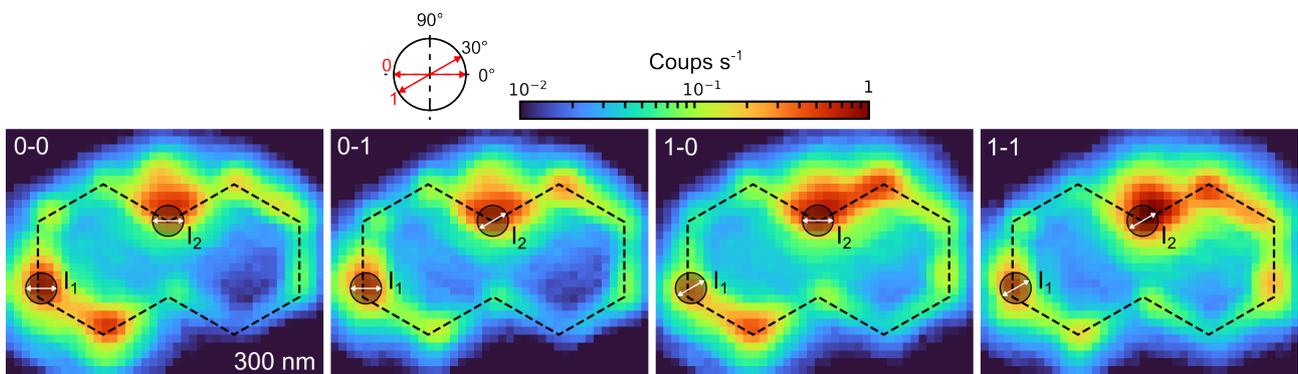


Figure 3.5. Réalisation expérimentale de la porte logique. Cartographie NPL grand champ de la cavité plasmonique pour chacune des quatre configurations de la table de vérité : 0-0, 0-1, 1-0, 1-1. Les entrées I_1 et I_2 sont positionnées sur la cavité (pointillés noirs) au niveau des cercles noirs. En entrée, l'état Booléen 0 (resp. 1) est défini par la polarisation 0° (resp. 30°).

et de la sortie restent fixes, seules les polarisations des faisceaux incidents changent entre les quatre configurations. La fonction réalisée en O dépend directement du recouvrement spatial des sous-ensembles de modes excités en I_1 et I_2 .

Pour tester expérimentalement la porte logique plasmonique nous utilisons le montage multifaisceaux en mode incohérent présenté au chapitre précédent. La figure 3.5 montre les quatre cartes NPL grand champ en réponse aux quatre conditions expérimentales simulant la réalisation d'une table de vérité à deux entrées. Les quatre cartes sont normalisées par la valeur d'intensité NPL maximale détectée. La première entrée I_1 est positionnée sur le sommet inférieur gauche du DH et la deuxième entrée I_2 est positionnée sur le sommet supérieur au centre du DH. Les polarisations choisies pour encoder les états Booléens 0 et 1 en entrée sont respectivement 0° et 30° . Le choix des polarisations est également arbitraire et répond à une seule condition : elles doivent être séparées d'au moins 10° pour pouvoir être distinguées expérimentalement. On peut voir entre les différentes cartes qu'il y a une redistribution de l'intensité NPL dans la cavité qui dépend des conditions d'excitation, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Cependant, la simple observation des cartes NPL ne permet pas d'identifier facilement des variations d'intensité qui suivent une table de vérité AND. Nous avons donc besoin d'un outil pour rechercher, à partir des images NPL, les fonctions logiques réalisées dans ces conditions d'excitation.

3.2.2 Localisation des fonctions logiques : pyLGPS

Nous avons développé un algorithme en python nommé pyLGPS (python Logic Gate Positioning Search), qui recherche la localisation des différentes fonctions logiques dans les variations d'intensité NPL des quatre configurations expérimentales. Pour décrire le fonctionnement de pyLGPS, nous nous focalisons sur la recherche de la porte AND à partir des cartes NPL de la figure 3.5.

La réponse NPL de la cavité est discrétisée par la caméra en pixels de 70 nm de côté. On peut représenter sur un graphique l'intensité NPL d'un des pixels pour chaque configuration 0-0, 0-1, 1-0 et 1-1. Supposons qu'un pixel hypothétique réalise la fonction AND, alors on obtient le graphique de la figure 3.6a. L'intensité du pixel est supérieure au seuil défini arbitrairement (trait orange) seulement pour la configuration 1-1. À noter que l'intensité des états 0 n'est pas nécessairement la même, il suffit qu'elle soit toujours inférieure au seuil défini. Si l'on prend le problème dans l'autre sens, cela revient à dire que les différences d'intensité entre la configuration 1-1 et chacune des trois autres configurations doivent être strictement positives pour pouvoir définir un seuil. C'est-à-dire qu'on peut définir le contraste Booléen ε du pixel comme étant la différence entre le plus haut des états 0 et le plus bas des états 1. Dans le cas de la recherche de la porte AND, seule la sortie de la configuration 1-1 doit être dans l'état 1. En d'autres termes, l'intensité NPL de sortie de la configuration 1-1 doit être supérieure à celle des trois autres configurations. Pour trouver le contraste de la porte AND, il suffit donc de comparer seulement trois différences : (A) (1-1)-(1-0), (B) (1-1)-(0-1) et (C) (1-1)-(0-0). En définissant ε_0 comme étant le contraste minimal souhaité pour la porte logique, il existe alors deux cas de figure :

- Si $\forall X \in [A, B, C], X \geq \varepsilon_0$, alors la fonction est réalisée en ce pixel et $\varepsilon = \min(A, B, C)$.
- Si $\exists X \in [A, B, C], X < \varepsilon_0$, alors la fonction n'est pas réalisée en ce pixel et $\varepsilon = 0$.

Avec $\varepsilon_0 > 0$. En appliquant ce protocole à tous les pixels de l'image, on construit ainsi une cartographie de présence de la fonction logique recherchée. Pour résumer, l'outil pyLGPS cherche

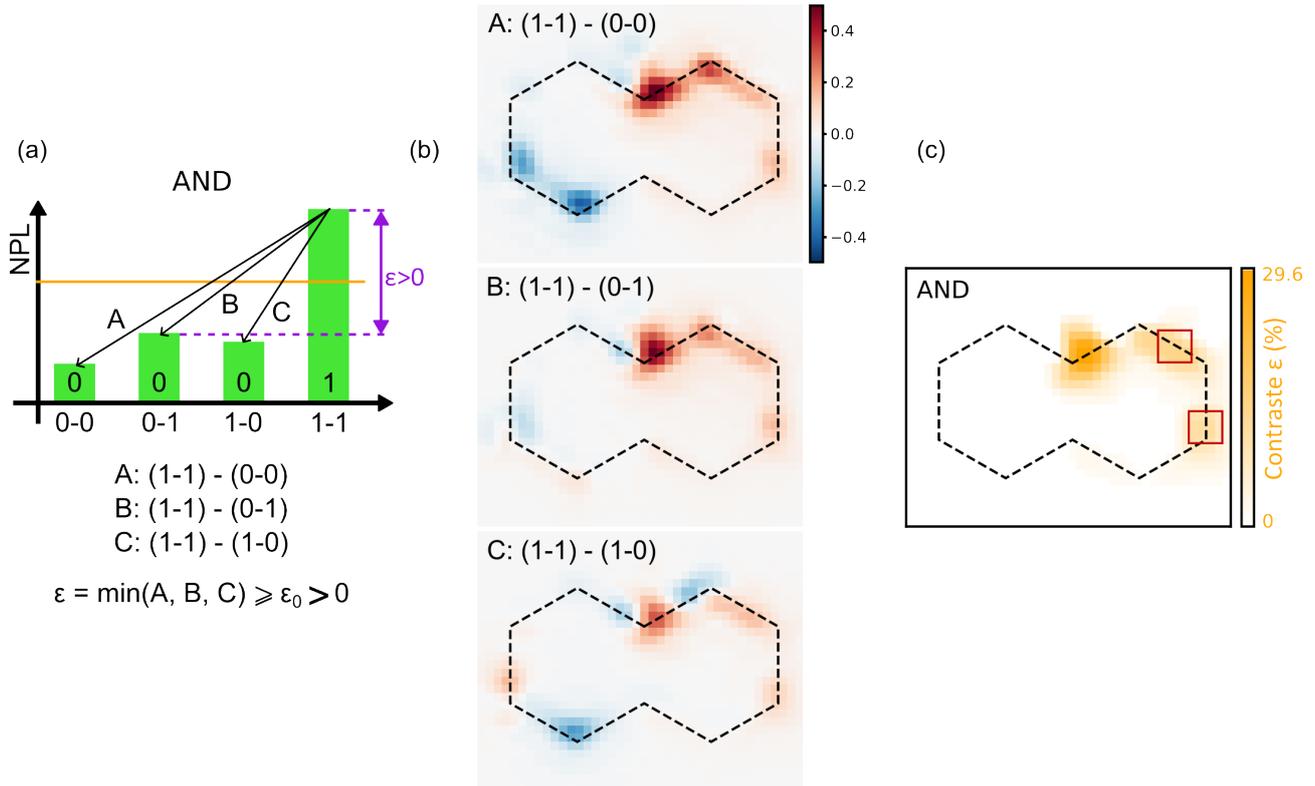


Figure 3.6. Localisation des portes logiques. (a) Schématisation de la variation d'intensité NPL attendue lors de la réalisation d'une fonction AND en fonction des conditions d'excitation. Seul le niveau NPL de la configuration 1-1 doit être supérieur au seuil (trait orange). Définition du contraste Booléen ε du pixel comme étant la plus petite différence d'intensité entre les états 1 et 0. (b) Cartographies des différences d'intensité NPL calculées à partir de la figure 3.5. (c) Cartographie de localisation de la porte AND obtenue à partir des trois cartes de différence A, B et C (voir texte). Les carrés rouges, de 280 nm de côté, montrent des zones de détection possibles de la fonction AND.

en tous points des cartes NPL s'il est possible de définir un seuil d'intensité pour réaliser une fonction donnée.

En pratique, la figure 3.6b montre les trois cartes de différences calculées à partir des quatre cartes NPL de la figure 3.5 pour la recherche de la fonction AND. Les zones en rouge sont les zones où les différences d'intensité NPL (A), (B) et (C) sont positives, et celles en bleu là où elles sont négatives. Pour simplifier la discussion considérons que $\varepsilon_0 = 0$, cela signifie que si un pixel est rouge sur les trois cartes de différence, alors il réalise la fonction AND et prend alors la valeur de contraste définie plus haut. La figure 3.6c montre le résultat final retourné par pyLGPS, qui est donc la carte de contraste de la fonction AND. Cette carte donne la distribution spatiale en contraste de la fonction en question. D'après la carte, la porte apparaît principalement dans l'hexagone droit de la cavité. Cette information sur la distribution spatiale de la porte, nous permet de choisir une position idéale pour aligner le détecteur qui va lire la sortie du dispositif. Les deux carrés rouges sur la figure 3.6c, montrent deux zones de lecture optique possibles de la porte AND. Chaque zone mesure 280 nm de côté. Le capteur qui mesure le signal NPL au niveau de ces sorties, observera une variation d'intensité de plusieurs dizaines de pourcents entre les différentes configurations.

De manière plus générale, chacune des fonctions logiques à une et deux entrées peut être

décrite par une série de différences de cartes à comparer à un contraste minimal ε_0 . Le concept décrit ci-dessus sur la fonction AND est applicable à la recherche de toutes les autres fonctions logiques des tables 3.1 et 3.2. De plus l'outil pyLGPS est utilisable avec n'importe quelle forme de cavité plasmonique, puisqu'il se base sur une mesure grand champ de la réponse non linéaire de cette dernière. La figure 3.7a montre les cartes de contraste des autres fonctions détectées en même temps que la fonction AND, c'est-à-dire qu'elles sont également calculées à partir des images NPL grand champ de la figure 3.5. En plus de la porte AND, les conditions d'excitation de la cavité permettent de réaliser la porte OR, la copie de l'entrée 1 (COPY1), ainsi que la négation des deux entrées NOT1 et NOT2. Le premier avantage de ce dispositif est donc d'être capable de réaliser simultanément plusieurs opérations logiques avec une seule structure, là où en général il y a un design par fonction à réaliser [102; 103; 105; 123]. On note tout de même, que certaines fonctions logiques se recouvrent spatialement sur le DH. C'est le cas des fonctions COPY1 et OR, dont la comparaison des cartes de contraste met en évidence une zone de détection commune aux deux sorties. Si les intensités le permettent deux portes peuvent apparaître au même endroit, c'est-à-dire qu'il est possible de définir deux seuils d'intensité NPL distincts associés à chacune des fonctions logiques. Un détecteur placé au niveau du sommet supérieur de l'hexagone de droite peut détecter l'une ou l'autre des fonctions selon le seuil choisi.

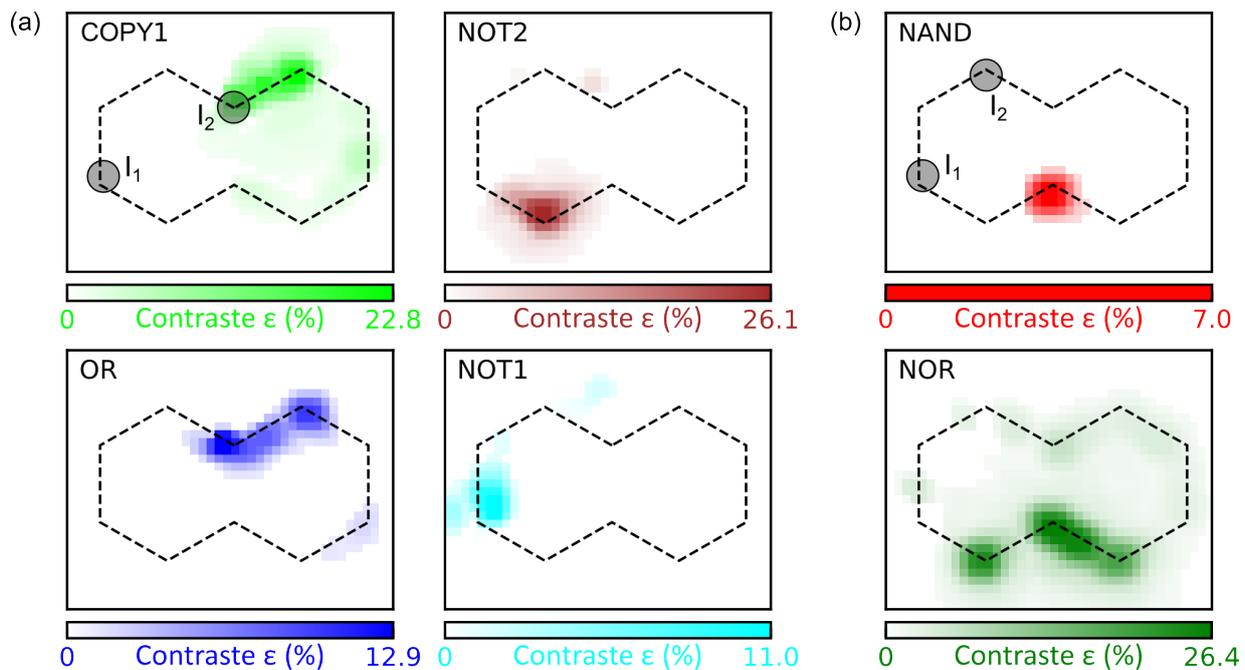


Figure 3.7. Porte logique reconfigurable. (a) Cartes de contraste des autres portes logiques détectées à partir des images NPL de la figure 3.5. (b) Cartes de contraste des portes détectées en changeant seulement la position de l'entrée I_2 du centre au sommet supérieur gauche de la cavité

3.2.3 Reconfigurabilité du dispositif

Le second avantage de la porte logique plasmonique est sa grande reconfigurabilité. Comme nous venons de le voir précédemment, le résultat de la porte logique dépend des conditions d'excitation : la position des entrées et le choix des polarisations pour encoder les états logiques 0 et 1. En considérant que seuls les sommets peuvent être utilisés comme points d'entrées de la

cavité on obtient 45 combinaisons possibles. En limitant le choix des polarisations aux dizaines comprises entre 0° et 180° pour être sûr de pouvoir les distinguer expérimentalement, on obtient 153 combinaisons supplémentaires. Cela fait au total 6885 conditions d'excitation de la cavité plasmonique possibles. Chacun de ces changements, sur la polarisation ou la position des entrées, va modifier la réponse de la cavité et par conséquent la fonction logique réalisée. Le dispositif offre donc une agilité remarquable.

À titre d'exemple, la figure 3.7b montre les cartes de contraste des fonctions détectées en changeant seulement un des paramètres d'excitation. Les conditions d'excitation sont les mêmes que celles de la figure 3.5, à l'exception de la position de l'entrée I_2 qui a été décalée d'un sommet sur la gauche. Le résultat est sans appel, le dispositif a bien été reconfiguré puisque les fonctions NAND et NOR, négation des fonctions AND et OR sont maintenant réalisées par le dispositif à la place des cinq fonctions listées précédemment. En explorant un sous ensemble réduit des conditions expérimentales, nous avons été capable de réaliser l'ensemble des fonctions logiques simples à une et deux entrées [88]. À ce stade, nous ne sommes cependant pas capable de détecter des fonctions plus complexes comme la XOR et sa négation (XNOR), qui nécessitent une opération non linéaire.

3.3 Contrôle cohérent de la porte logique plasmonique

3.3.1 Le défi de la porte XOR

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il existait deux régimes d'excitation multi-faisceaux possibles pour adresser la cavité plasmonique. Premièrement, le régime d'excitation incohérent pour lequel l'émission de NPL en un point donné de la structure est la somme linéaire des intensités induites par chacun des faisceaux. Deuxièmement, le régime cohérent pour lequel les impulsions laser sont synchronisées temporellement, ce qui favorise l'apparition d'interférences constructives et destructives des plasmons de surface dans la cavité. Nous avons montré précédemment que ces interférences ont un effet sur la distribution spatiale de l'intensité NPL, qui n'est alors plus la résultante d'une somme linéaire des intensités induites par les deux faisceaux séparément. Même si le premier régime d'excitation est suffisant pour réaliser la plupart des fonctions logiques des tables 3.1 et 3.2, nous allons voir les cas où le second est nécessaire.

Considérons la fonction XOR dont la sortie Booléenne est vraie si et seulement si une seule des deux entrées est vraie (voir table 3.2). Si l'excitation est incohérente, chacun des faisceaux possédant deux états logiques (0 ou 1) induit au niveau d'une sortie deux intensités possibles (voir figure 3.8a). L'intensité totale mesurée est la somme des intensités induites par chacun des faisceaux. La figure 3.8a schématise l'évolution du signal NPL d'un pixel hypothétique dont la sortie est à 0 pour la configuration 0-0, et à 1 pour les configurations 0-1 et 1-0. Dans ce cas précis, on comprend facilement grâce au graphique que la configuration 1-1 donne obligatoirement une sortie à 1. En effet, s'il suffit de la contribution d'un seul des faisceaux dans l'état 1 pour dépasser le seuil, alors la contribution des deux faisceaux dans l'état 1 le fera également. Pour palier à ce problème, la solution proposée consiste à exploiter la redistribution spatiale de NPL induite par les interférences des modes plasmons que nous avons étudié dans le chapitre précédent. La nature des interférences, destructives ou constructives, en un point donné dépend du déphasage entre les plasmons de surface excités par chacun des faisceaux. Une interférence destructive du champ en un point donné de la cavité engendre une réduction de la NPL en ce point précis et

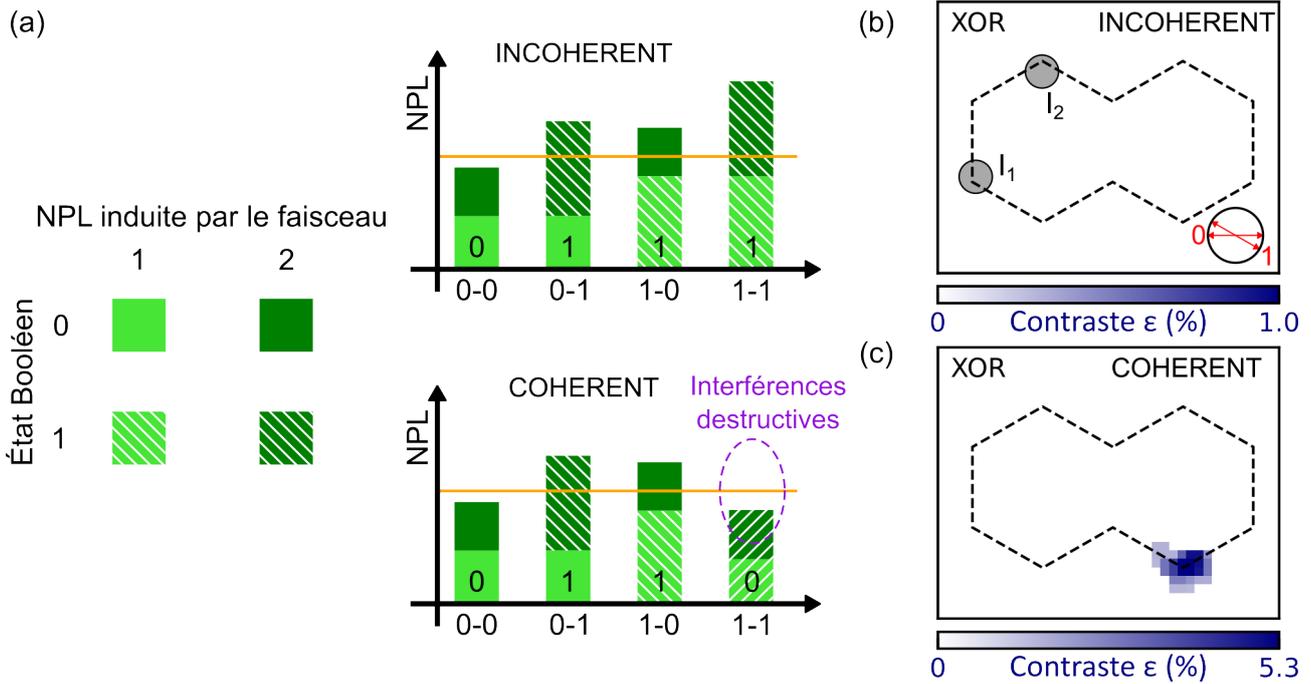


Figure 3.8. Le défi de la porte XOR. (a) Schématisation de la variation d'intensité NPL en fonction de la configuration lors d'une excitation incohérente et cohérente de la cavité. Chaque faisceau induit deux niveaux d'intensité NPL en sortie en fonction de son état Booléen. (b) Carte de contraste de la porte XOR lors d'une excitation incohérente des entrées I_1 et I_2 en utilisant les polarisations 0° et 150° pour encoder les états Booléens 0 et 1. (c) Carte de contraste de la porte XOR testée dans des conditions similaires à celles de (b) pour les points d'entrée et les polarisations, mais avec une excitation cohérente.

donc réduit le signal mesuré sous le seuil logique défini pour réaliser la fonction XOR.

Pour tester expérimentalement l'effet de la cohérence sur la détection de la porte XOR, nous avons reproduit la mesure de quatre cartes NPL dans les mêmes conditions d'excitation pour chacun des régimes. Les résultats de recherche des portes de pyLGPS sont donnés directement en figure 3.8b et 3.8c. La position des entrées I_1 et I_2 , ainsi que le choix des polarisations 0° (0) et 150° (1), sont précisés sur le panneau (b). Dans le cas d'une excitation incohérente, la fonction XOR n'est pas détectée. En revanche, dans le cas d'une excitation cohérente (figure 3.8c), le sommet inférieur de l'hexagone de droite présente une région d'environ $1 \mu\text{m}^2$ où la fonction XOR est satisfaite avec un contraste optique de l'ordre de 5%. Nous avons donc ici la preuve de principe que ce dispositif, qui prouve une nouvelle fois sa grande reconfigurabilité, est aussi capable de réaliser des fonctions logiques non triviales.

3.3.2 Les bases d'une ALU : l'additionneur 1-bit

Dans cette sous-section, nous allons démontrer que ce dispositif plasmonique est capable de réaliser des opérations arithmétiques, en plus des opérations logiques, étape nécessaire pour le développement d'une Unité Arithmétique et Logique (ALU). Le calcul le plus simple auquel on peut penser est l'addition de deux nombres entiers. Le résultat d'une addition de deux nombres encodés sur n -bits doit être encodé sur $n + 1$ -bits pour prendre en compte la somme (S) et la retenue (C). Un dispositif capable de réaliser une telle opération est appelé un additionneur

n -bits et possède $2n$ entrées et $n + 1$ sorties. La table de vérité de l'additionneur élémentaire 1-bit, à deux entrées de 1-bit et une sortie de 2-bits, est représentée en figure 3.9a. Elle traduit en base 2 les opérations décimales suivantes :

- $0 + 0 = 0$
- $0 + 1 = 1 + 0 = 1$
- $1 + 1 = 2$, 2 en base 10 étant équivalent à 10 en base 2.

En regardant attentivement la sortie de la table de vérité, on remarque que la somme est portée par la fonction logique XOR et la retenue par la fonction AND. Nous avons vu précédemment que notre dispositif est capable de réaliser ces deux fonctions dans des conditions d'excitation différentes. Nous avons également démontré la grande reconfigurabilité du dispositif, ainsi qu'un espace de configurations étendu. Cet espace est d'autant plus grand si l'on ajoute aux discussions précédentes le contrôle de la phase relative entre les faisceaux. Pour réaliser l'additionneur 1-bit, il faut donc que dans cet espace il existe au moins une configuration pour laquelle les deux fonctions AND et XOR soient réalisées simultanément.

Grâce à l'outil pyLGPS, nous avons pu tester un grand nombre de configurations expérimentales afin de trouver celle qui donne l'additionneur 1-bit. Le résultat de la recherche est montré en figure 3.9b, où l'on voit les quatre images NPL avec les conditions d'excitation. Les états Booléens 0 et 1 sont encodés respectivement sur les polarisations 0° et 40° . Les entrées I_1 et I_2 (cercles noirs) sont positionnées sur les sommets inférieurs à gauche et au centre de la cavité. La réalisation de la fonction XOR a nécessité une excitation cohérente avec une phase relative entre

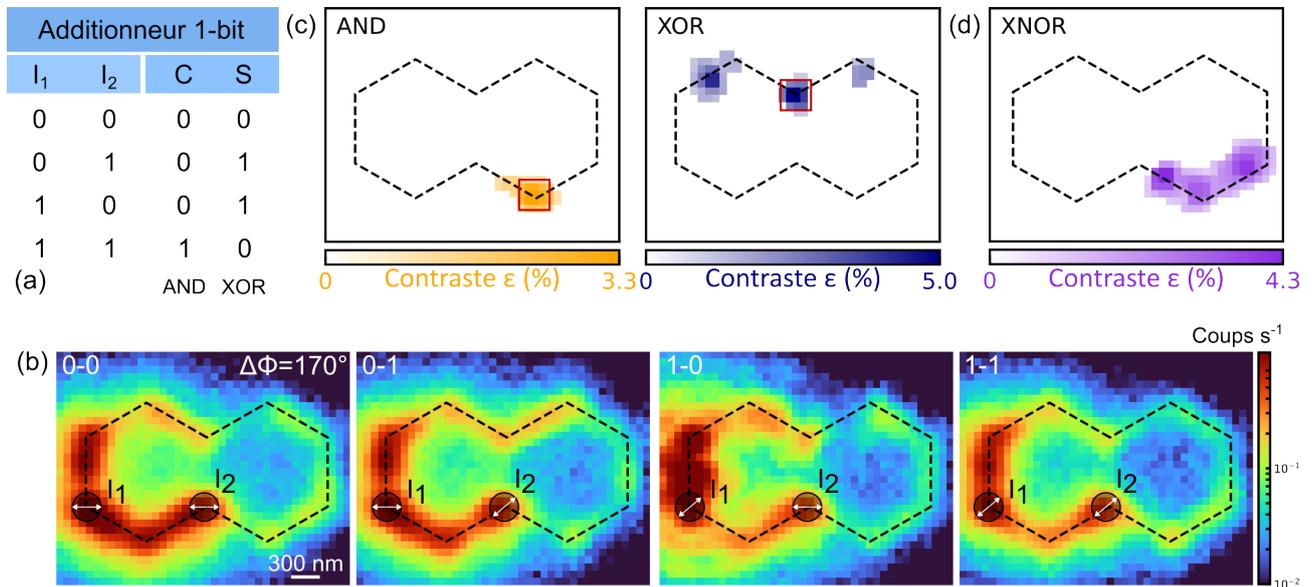


Figure 3.9. Additionneur 1-bit plasmonique. (a) Table de vérité de l'additionneur 1-bit. La somme (S) des deux entrées est portée par la fonction XOR, tandis que la retenue (C) de l'addition est portée par la fonction AND. (b) Images NPL grand champ des quatre configurations (0-0, 0-1, 1-0, 1-1) utilisées pour réaliser l'additionneur. Les entrées I_1 et I_2 sont fixées au niveau des cercles noirs. L'état Booléen 0 (resp. 1) est encodé dans la polarisation 0° (resp. 40°). La phase relative entre les impulsions est fixée à $\Delta\phi = 170^\circ$ pour les quatre configurations. (c) Cartes de contraste des portes AND et XOR qui réalisent l'additionneur 1-bit identifiées par pyLGPS à partir des images de (b). Les carrés rouges sont des zones de détection d'environ 280 nm de côté. (d) Carte de contraste de la porte XNOR détectée en même temps que l'additionneur.

les faisceaux $\Delta\phi$ fixée à environ 170° . Le panneau (c) de la figure 3.9 montre les deux cartes de contraste des fonctions qui réalisent l'additionneur. La fonction AND est détectée au niveau du sommet inférieur droit avec un contraste Booléen d'environ 3%. La fonction XOR quant à elle est réalisée au niveau des trois sommets supérieurs de la cavité avec une valeur de contraste pouvant atteindre 5%. En mesurant les signaux de sortie au niveau des carrés rouges présents sur les cartes de contraste, on réalise donc un additionneur 1-bit tout-optique ultra-compact avec une empreinte de $3\mu\text{m}^2$. De plus, cette configuration expérimentale complète la liste des fonctions logiques réalisées par le dispositif plasmonique en ajoutant la fonction XNOR, négation de la fonction XOR (figure 3.9d). Nous venons donc de démontrer expérimentalement que la microcavité bidimensionnelle répond aux besoins identifiés dans l'introduction du chapitre concernant la réalisation d'une porte logique tout-optique. Avec une seule géométrie compacte, au regard des autres solutions proposées dans la littérature, le DH est capable de réaliser toutes les fonctions logiques des tables 3.1 et 3.2, en plus d'une addition élémentaire. Le dernier point à adresser concerne l'étude de la stabilité de la réponse du dispositif face aux fluctuations expérimentales, notamment de la phase.

3.3.3 Stabilité expérimentale de l'additionneur

Le maintien d'une phase relative stable au cours du temps est un point critique lors de la réalisation expérimentale de l'additionneur 1-bit. Le déphasage est très sensible aux conditions environnementales comme les fluctuations de température ou encore les vibrations mécaniques. Notre banc optique ne possède pas de boucle de rétroaction permettant de compenser ces perturbations externes. Afin de tester la reproductibilité de nos expériences, nous avons répété les mesures NPL de la figure 3.9b vingt fois pour chacune des quatre configurations (0-0, 0-1, 1-0, 1-1). Au cours de ces mesures, nous avons effectivement constaté une dérive de la phase relative de la valeur cible de 170° . La figure 3.10 rassemble les mesures de phase associées à chacune des vingt répétitions de chaque configuration. Les données expérimentales sont

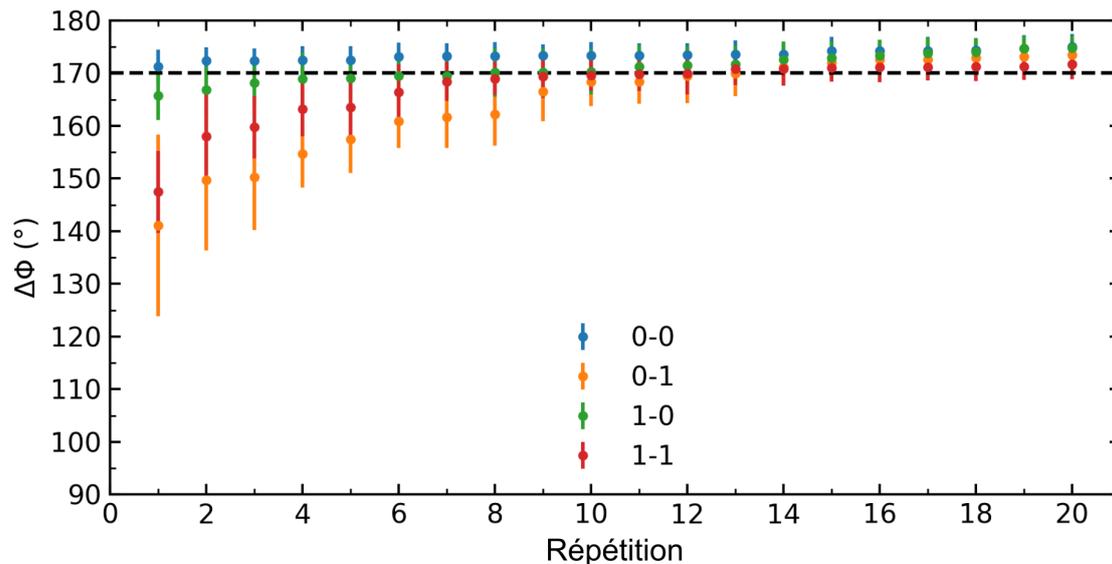


Figure 3.10. Mesure de la phase relative pour chaque configuration de la figure 3.9b sur vingt répétitions expérimentales.

ordonnées arbitrairement par valeur de phase relative croissante. On constate que les mesures les plus éloignées de la consigne sont également celles qui présentent les incertitudes les plus grandes, ce qui traduit une grande instabilité durant l'expérience.

Pour tester la robustesse du dispositif il faut s'assurer que la comparaison de n'importe quel sous ensemble de quatre cartes NPL permet de détecter l'additionneur 1-bit. Il existe au total 160 000 combinaisons possibles de ces 80 images NPL. Chacune de ces combinaisons est analysée par l'outil de recherche pyLGPS dans le but de mener une étude statistique sur l'apparition des fonctions AND et XOR. Nous cherchons à savoir s'il est toujours possible de détecter pour ces deux fonctions, un nombre suffisant de pixels avec un contraste Booléen non nul. Pour l'étude on ne prend pas en compte la totalité des pixels des cartes de contraste, mais seulement les pixels physiquement pertinents, c'est-à-dire ceux à proximité du bord de la cavité où l'émission de NPL est localisée. On délimite alors une zone de collection du signal de 5 pixels de large (environ 350 nm) le long du contour du DH représentée en encart sur la figure 3.11a. Pour chaque carte de contraste, on extrait alors dans la zone d'étude le contraste Booléen moyen (MBC) défini comme :

$$\text{MBC} = \frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_i}{N - N_{\varepsilon=0}} \quad (3.1)$$

où ε_i est le contraste du i -ème pixel du contour, N le nombre de pixel dans le contour et $N_{\varepsilon=0}$ le nombre de pixels avec un contraste nul. Le MBC représente une moyenne pondérée des cartes de contraste et prend une valeur nulle si $N = N_{\varepsilon=0}$. Quelques pixels à fort contraste auront tendance à augmenter la valeur du MBC, tandis qu'un grand nombre de pixels de faible contraste aura tendance à la faire baisser. La figure 3.11a montre les histogrammes des MBC

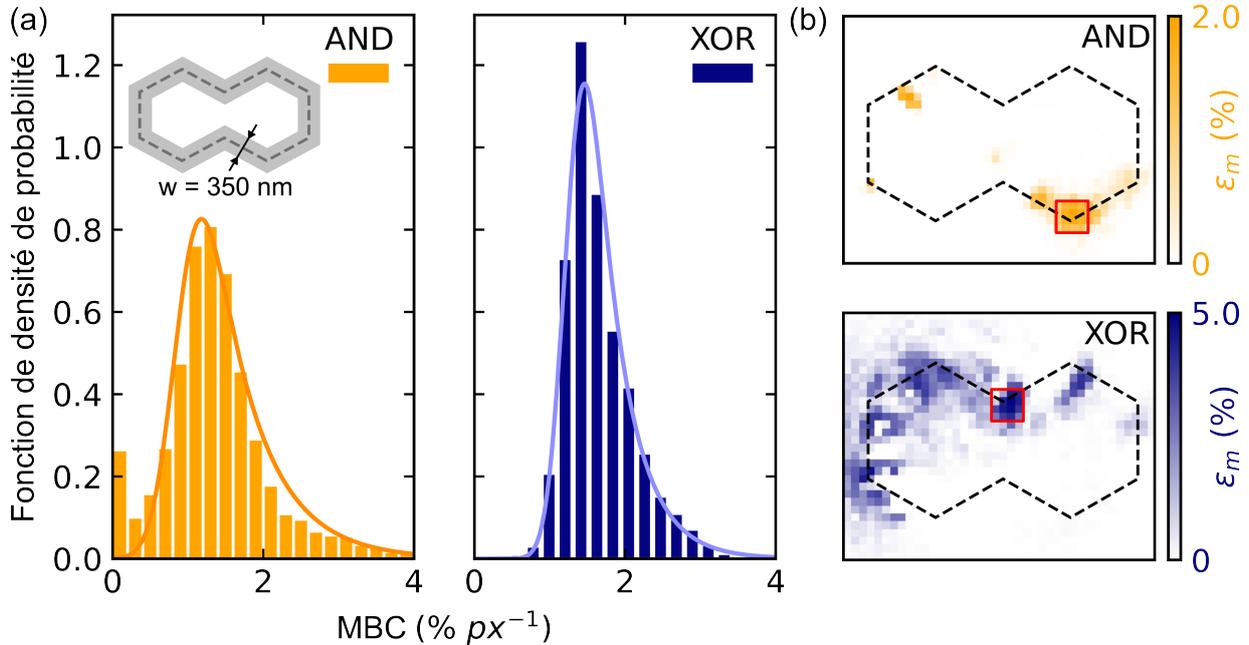


Figure 3.11. Reproductibilité expérimentale de l'additionneur 1-bit. (a) Histogrammes du contraste Booléen moyen (MBC) par pixel des portes AND et XOR calculés sur un jeu de 160 000 cartes de contraste. Les histogrammes sont calculés avec un intervalle de 0.2%. (b) Cartes de contraste moyen des portes AND et XOR obtenues à partir de 160 000 cartes de contraste.

calculés pour les portes AND et XOR sur l'ensemble des 160 000 jeux de données. La présence d'un pic de MBC non centré en zéro pour les deux fonctions rassure quant à la reproductibilité expérimentale de l'additionneur plasmonique. Malgré les perturbations environnementales, il est quasiment toujours possible de détecter les signaux de sortie de l'additionneur plasmonique. On observe que les deux fonctions ne suivent cependant pas une distribution normale classique, mais présente une asymétrie positive. C'est pourquoi il est préférable de s'intéresser à la médiane des valeurs qui se situe à 1.6 % px⁻¹ pour la fonction XOR et 1.4 % px⁻¹ pour la fonction AND. On note également que les deux portes peuvent atteindre un MBC proche de 4 % en fonction des fluctuations de la phase relative. Cela montre qu'il est possible d'améliorer la performance du dispositif en augmentant la stabilité du système.

La distribution asymétrique qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales est une loi normale modifiée exponentiellement (EMG). Une EMG représente la somme de deux variables aléatoires indépendantes, l'une suivant une loi normale et l'autre une loi exponentielle. La fonction de densité de probabilité qui définit l'EMG est la suivante :

$$f(x, \lambda, \mu, \sigma) = \frac{\lambda}{2} \exp\left(\frac{\lambda}{2}(2\mu + \lambda\sigma^2 - 2x)\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\mu + \lambda\sigma^2 - x}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (3.2)$$

où μ et σ^2 représentent la moyenne et la variance de la loi normale. λ représente de le taux de décroissance de la loi exponentielle. La fonction *erfc* est la fonction erreur complémentaire. Si la composante normale représente les fluctuations aléatoires qui surviennent lors de l'expérience, nous assumons ici que le terme exponentiel pourrait venir du confinement spatial naturel de la NPL près du bord la cavité. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la conversion des électrons chauds en photons visibles portés par les modes plasmons, est restreinte au périmètre de la cavité qui offre le transfert de moment nécessaire. On s'attend donc à ce que l'amplitude des fluctuations NPL, qui donnent les fonctions Booléennes, diminue rapidement en s'éloignant du bord de la cavité ce qui va avoir tendance à asymétriser les distributions. Dans notre cas le coefficient λ représente donc un taux de décroissance spatiale en pixel. Les valeurs des différents coefficients obtenus à partir des ajustements de l'EMG aux données expérimentales sont rassemblées dans la table 3.3. En sachant qu'un pixel mesure 70 nm, le taux de décroissance moyen ainsi obtenu est d'environ 140 nm, ce qui est proche du libre parcours moyen des électrons dans l'or [124].

Le MBC permet de vérifier la robustesse de l'additionneur, mais il ne donne aucune information sur la localisation des sorties du dispositif. Si les positions des sorties AND et XOR changent au cours du temps, il sera alors impossible de venir les mesurer de manière efficace. Pour vérifier la stabilité spatiale de la cavité face aux fluctuations expérimentales, nous avons donc calculé les cartes de contraste moyen à partir de l'ensemble des jeux de données. Les résultats sont montrés en figure 3.11b, les échelles de couleurs sont représentées ici en échelle logarithmique pour mettre en avant les zones de faible contraste. On peut voir que les deux

paramètres	AND	XOR
λ (px)	1.62	2.41
μ (% px ⁻¹)	0.89	1.25
σ (% px ⁻¹)	0.27	0.204

Table 3.3. Paramètres obtenus par l'ajustement de l'EMG (équation 3.2) pour les deux fonctions logiques qui réalisent l'additionneur 1-bit.

sorties de l'additionneur, choisies sur la figure 3.9c (carrés rouges), sont robustes sur l'ensemble de l'expérience.

3.4 Conclusion

Ce chapitre est la mise en application directe des concepts développés dans les chapitres précédents. Nous avons exploité les propriétés non linéaires d'une cavité plasmonique modale pour réaliser un dispositif simple de calcul tout-optique. Le calculateur exploite les modes des plasmons de surface de la cavité pour gérer les signaux optiques entrées/sorties et réaliser des opérations logiques et arithmétiques. Le dispositif que nous présentons se démarque des autres dispositifs existants par sa compacité et sa grande reconfigurabilité. Là où d'autres calculateurs plasmoniques proposent un design pour chaque fonction [102–104], nous montrons ici une seule structure permettant de réaliser toutes les opérations de logique Booléenne à 1 et 2 entrées. La reconfigurabilité du dispositif réside dans l'exploitation du continuum de modes soutenus par la cavité grâce aux principes de sélection énoncés au chapitre précédent basés sur : le positionnement des faisceaux, le contrôle de leurs polarisations et le contrôle du délai entre les impulsions. Nous avons également montré que l'adressage du calculateur dans un régime d'excitation cohérent, permet grâce au contrôle de phase des interférences plasmoniques d'améliorer la reconfigurabilité et l'agilité du dispositif. Sur ce principe, des fonctions logiques Booléennes non triviales comme la fonction XOR et sa négation, ont été détectées. La recherche des fonctions logiques réalisées par le double hexagone a été simplifiée grâce au développement de l'outil de recherche pyLGPS qui traduit la réponse non linéaire de la cavité en contraste Booléen.

Nous avons également démontré expérimentalement la base d'une ALU plasmonique, en réalisant un additionneur 1-bit tout-optique qui s'appuie sur l'excitation cohérente des modes plasmons de la cavité. Nous avons été capable de détecter en sortie du dispositif le résultat, encodé sur 2-bits, de l'addition de deux nombres encodés respectivement sur 1-bit chacun. Nous avons montré que les deux sorties de l'additionneur, la somme et la retenue, sont robustes expérimentalement face aux fluctuations environnementales. Nous espérons également avoir montré que l'ingénierie des modes plasmoniques offre une alternative aux méthodes de cascades usuelles de la microélectronique, pour amener toujours plus de complexité dans le traitement de l'information tout-optique.

Nous avons cependant conscience que les valeurs de sortie affichées par l'additionneur restent faibles, avec un contraste Booléen avoisinant seulement les 2%. Cela s'explique en partie par la méthode d'exploration hasardeuse de l'espace des conditions expérimentales, due au manque d'outils de prédiction de la réponse NPL délocalisée qui permettraient de faire des simulations préliminaires pour guider les expériences. Deuxièmement, le choix de la forme de cavité, qui détermine l'ensemble des modes plasmoniques disponibles pour la réalisation des calculs, n'a pas encore été optimisée. Nous avons conscience que ces deux points sont critiques et doivent être améliorés, c'est pourquoi le projet DALHAI pour la conception par intelligence artificielle hybride d'ALU plasmonique, financé par l'Agence National de la Recherche (ANR-20-CE24-0001 DALHAI) à vu le jour. DALHAI est un projet en collaboration entre des équipes du Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales (CEMES - UMR 6535), du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB - UMR 6303) et du laboratoire en Connaissance des Intelligences Artificielles et (CIAD - UMR 7533). Le projet vise à développer des outils d'intelligence artificielle (IA) et d'IA hybrides pour répondre aux deux problématiques énoncées

précédemment [125]. À cela s'ajoute des avancées majeures récentes dans la compréhension des mécanismes à l'origine de la photoluminescence non linéaire avec l'apparition de nouveaux modèles théoriques plus complets [49; 50]. La combinaison de tous ces éléments garantit le développement de nouveaux outils de prédiction efficaces pour la création de la prochaine génération de calculateurs plasmoniques.

Chapitre 4

Modulation électrique de la photoluminescence non linéaire dans des microcavités plasmoniques modales

Sommaire

4.1	Motivations	62
4.1.1	L'électro-plasmonique au service de la photonique intégrée	62
4.1.2	Contrôle électrique de phénomènes optiques non linéaires	62
4.2	Procédé de fabrication et montage expérimental	65
4.2.1	Fabrication des doubles cavités hexagonales avec électrodes	65
4.2.2	Description du banc expérimental	70
4.3	Modulation électrique de l'émission NPL dans des microcavités plasmoniques 2D	71
4.3.1	Activation de la modulation	71
4.3.2	Modulation de la génération de NPL délocalisée	74
4.3.3	Modulation déportée de la génération de NPL délocalisée	77
4.3.4	Origine de la modulation délocalisée	79
4.4	Conclusion	81

4.1 Motivations

4.1.1 L'électro-plasmonique au service de la photonique intégrée

Dans ce chapitre, nous explorons une nouvelle approche pour contrôler la distribution de photoluminescence non linéaire dans les cavités plasmoniques. Cette approche est basée sur l'application d'un champ électrostatique via une électrode placée à proximité de la structure. La plasmonique, en s'affranchissant de la limite de diffraction, tente de fusionner la photonique et l'électronique à l'échelle nanométrique [74]. Les dispositifs plasmoniques combinent à la fois une grande compacité et une bande passante élevée idéales pour le traitement de l'information [75; 126]. Dans cette branche de la photonique intégrée, l'électro-plasmonique exploite à la fois les propriétés plasmoniques des structures métalliques nanométriques et leurs propriétés classiques de conduction pour réaliser des dispositifs optiques ultra-rapides [127]. Des modulations optiques sont obtenues par l'application d'un champ électrique sur le dispositif induisant généralement un changement d'indice de réfraction ou un changement des propriétés d'absorption de la structure plasmonique. Dans le cadre des dispositifs s'appuyant sur l'effet thermo-plasmonique [128–130], la modulation du signal optique dépend du changement d'indice de réfraction du milieu diélectrique environnant induit par son échauffement. D'autres dispositifs utilisent l'injection de porteurs libres [131–134], pour modifier la densité de charges dans le médium et donc par conséquent son indice de réfraction. Le changement d'indice peut également être obtenu par effet Pockels dans les structures métal/isolant/métal [135–137]. Enfin certains modulateurs se basent sur l'utilisation de matériaux à changement de phase capables de transiter, lorsqu'ils sont chauffés par effet Joule, entre un état amorphe et un état cristallin possédant tous deux un indice de réfraction différent [138–141]. L'adressage électro-optique de dispositifs plasmoniques a permis l'émergence d'un nouveau type de mémoires résistives non volatiles (RRAM) optique, les memristors plasmoniques [142–144] utilisés notamment pour des applications dans la vision neuromorphique [145; 146]. Enfin il est possible de contrôler précisément la position du pic de résonance des plasmons de surface localisés dans des structures plasmoniques résonantes par l'application d'un fort champ électrostatique [147; 148].

4.1.2 Contrôle électrique de phénomènes optiques non linéaires

Le contrôle électrique de processus optiques non linéaires offre une voie de développement intéressante pour les dispositifs plasmoniques [149]. Par exemple, l'excitation électro-optique de jonctions tunnels a permis de multiplier par un facteur 1000 leur capacité à générer de la lumière anti-Stokes, en favorisant la génération de porteurs chauds et la diffusion Raman électronique inélastique [43]. Un autre phénomène électro-optique non linéaire, la génération de seconde harmonique induite par un champ électrique (EFISH), a été bien étudié dans la littérature [150–152]. L'EFISH permet de doubler et de moduler la fréquence d'une onde incidente via une commande électrique modérée appliquée sur le dispositif. À la différence de la génération de seconde harmonique (SHG) qui est un phénomène optique non linéaire du second ordre, l'EFISH est issu du couplage entre un champ électrique continu et la susceptibilité non linéaire du 3e ordre $\chi^{(3)}$ d'un matériau non linéaire.

Il faut cependant attendre une étude réalisée en 2020 au sein du laboratoire ICB par AGREDA *et al.* pour voir la mise en place d'un contrôle électrostatique de la génération de photoluminescence non linéaire [153]. Cette étude se focalise alors sur la réponse non linéaire d'antennes dites nœud-papillon en or (figure 4.1a). Ce type d'antenne possède deux bras

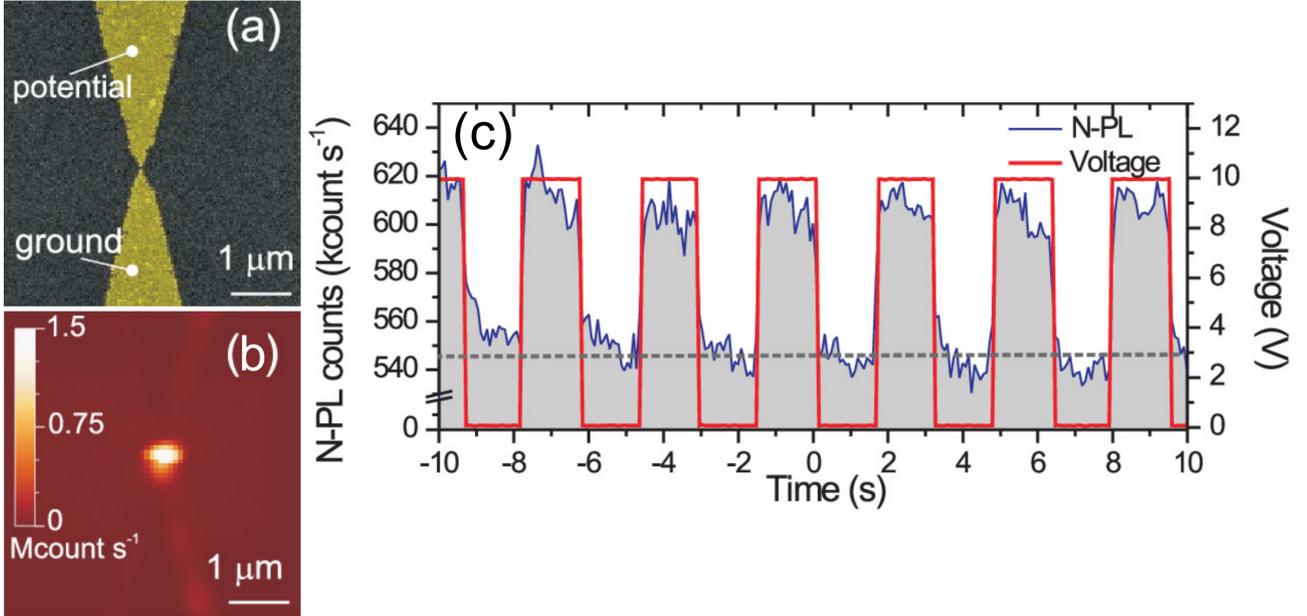


Figure 4.1. Contrôle électrostatique de la NPL dans une antenne. (a) Image MEB colorisée d'une antenne nœud-papillon en or avec un interstice d'environ 60 nm. (b) Image confocale de la réponse NPL de la même antenne. (c) Évolution temporelle de l'émission de NPL en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes. Reproduit avec la permission de [153] ©2020 American Chemical Society.

symétriques utilisés comme des électrodes séparées par un interstice de quelques dizaines de nanomètres. Comme le montre la figure 4.1b, ces antennes sont capables de produire une réponse NPL intense lorsqu'elles sont pompées optiquement au niveau de l'interstice. Les auteurs de l'étude démontrent pour la première fois une modulation de la NPL par l'application d'un champ électrostatique entre les deux électrodes de l'antenne. On distingue sur la figure 4.1c un état bas autour de $540 \text{ kcoups s}^{-1}$ sans tension et un état haut autour de $610 \text{ kcoups s}^{-1}$ lorsqu'une tension de 10 V est appliquée sur l'antenne. La profondeur de modulation dépend de paramètres extrinsèques comme la puissance du laser incident, sa position sur l'antenne ou encore de la tension appliquée, mais également de paramètres intrinsèques essentiellement liés à la géométrie de la structure.

L'étude par les auteurs du contenu spectral de la NPL émise par les antennes sous différentes conditions d'excitation électrostatique révèle des spectres similaires à ceux présentés au début de la thèse (figure 4.2a). Cette ressemblance dans les spectres, permet d'attribuer l'émission non linéaire au rayonnement de corps noir des électrons chauds photo-excités [34] comme nous l'avons vu précédemment. Dans ce contexte, nous avons également vu que la température des électrons T_e peut être estimée en ajustant les données expérimentales avec une loi de Planck :

$$I_{NPL}(\lambda, T_e) \propto \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T_e} - 1} \quad (4.1)$$

Les résultats présentés en figure 4.2a montrent que la variation d'intensité NPL lors de l'application d'une tension de 10 V est induite par une variation de la température des électrons de l'ordre de $\Delta T_e \sim 50 \text{ K}$. En d'autres termes, la modulation électrique de l'amplitude de la NPL est donc liée à l'effet du champ électrostatique sur la température des électrons. Afin de mieux comprendre le lien entre ces deux grandeurs, les auteurs se sont appuyés sur les travaux de Kanavin *et al.* [154] et ont montré que la température des électrons excités par l'absorption

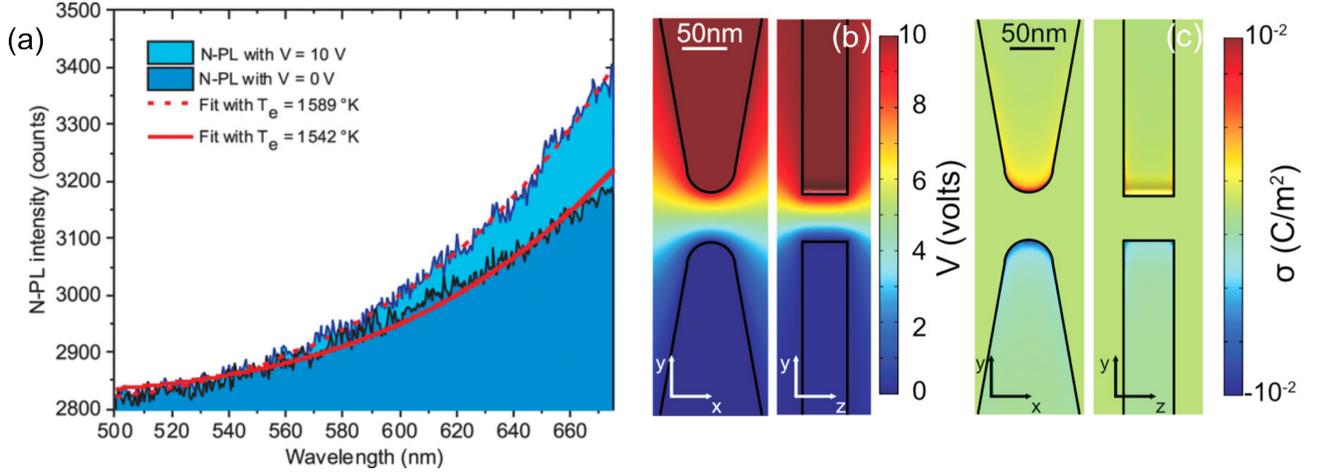


Figure 4.2. Effet du champ électrostatique sur la température électronique et sur la densité de charge de surface. (a) Spectres de photoluminescence non linéaire acquis pour deux tensions $V = 0$ V et $V = 10$ V respectivement. (b) Distribution du potentiel électrique autour de l’interstice lorsqu’une tension de 10 V est appliquée sur l’électrode supérieure. (d) Distribution de la densité de charge de surface σ correspondante. Reproduit avec la permission de [153] ©2020 American Chemical Society.

d’un laser pulsé de fluence F pouvait s’exprimer comme suit :

$$T_e = \sqrt{\frac{F}{F_0} T_F T_L} \quad (4.2)$$

avec T_F la température de Fermi, T_L la température du réseau et F_0 une fluence caractéristique définie par :

$$F_0 = \frac{\pi^2}{4} N_e k_B \sqrt{\frac{\pi T_F T_L \hbar \tau_p}{6 m_e}} \quad (4.3)$$

où N_e est la densité électronique, τ_p la durée de l’impulsion et m_e la masse effective des électrons. À partir des équations 4.2 et 4.3, on trouve que $T_e \propto 1/\sqrt{N_e}$. Or le champ électrique statique appliqué à l’interstice conduit à une accumulation des électrons à la surface de l’électrode de masse et à leur déplétion sur l’électrode positive. Cela signifie, que la modulation en tension de la NPL provient d’un contrôle électrique de la température électronique via une modification de la concentration des porteurs de charges à la surface des électrodes. On peut alors déduire la variation de densité de charge ΔN_e en fonction de la variation de température ΔT_e selon la relation :

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{\Delta N_e}{2N_e} \quad (4.4)$$

En considérant que la majorité des variations de densité apparaissent dans la longueur d’écrantage de Thomas-Fermi L_{TF} , on peut alors exprimer la variation de densité de charge de surface comme $\Delta\sigma = eL_{TF}\Delta N_e$, où e est la charge de l’électron. En réalisant l’application numérique, les auteurs de l’étude ont trouvé qu’une variation de température $\Delta T_e \sim 50$ K correspond à une variation de densité de charge de surface d’environ $\Delta\sigma \sim 10^{-2}$ C m⁻². Ce résultat a ensuite été validé en simulant la réponse de l’antenne lors de l’application d’un potentiel de 10 V avec le logiciel COMSOL (figure 4.2b). Les calculs confirment que l’application d’un tel potentiel

sur l'antenne entraîne effectivement une variation de densité de charge de $\Delta\sigma_{sim} \sim 10^{-2} \text{ C m}^{-2}$ à l'extrême surface des deux électrodes (figure 4.2c). Cependant, l'étude de la dynamique des modulations suggère que la cinétique du phénomène est une combinaison de processus lent et rapide. Les auteurs font mention de mécanismes de diffusion qui pourraient ralentir le processus de modulation et qui ne sont pas pris en compte dans le modèle.

Dans la suite du chapitre, nous allons donc essayer d'étendre le concept de modulation électrique de la NPL d'un problème sans dimension, l'antenne nœud-papillon, à un problème à 2 dimensions, la cavité plasmonique en forme de double hexagone. Nous souhaitons ainsi démontrer le contrôle électrique des porteurs chauds générés à distance par l'intermédiaire des plasmons de surfaces et leur rôle dans l'émission de NPL délocalisée. À l'avenir, ce type de contrôle pourrait être utilisé pour reconfigurer les prochaines générations de calculateurs plasmoniques.

4.2 Procédé de fabrication et montage expérimental

4.2.1 Fabrication des doubles cavités hexagonales avec électrodes

Afin de faciliter la fabrication des cavités plasmoniques adressées électriquement (DHE), nous avons remplacé le protocole de fabrication par FIB par un procédé en deux étapes de lithographie électronique et UV. La reprise de contact électrique sur des structures fabriquées à partir de plaquettes cristallines dispersées aléatoirement sur le substrat peut être délicate et

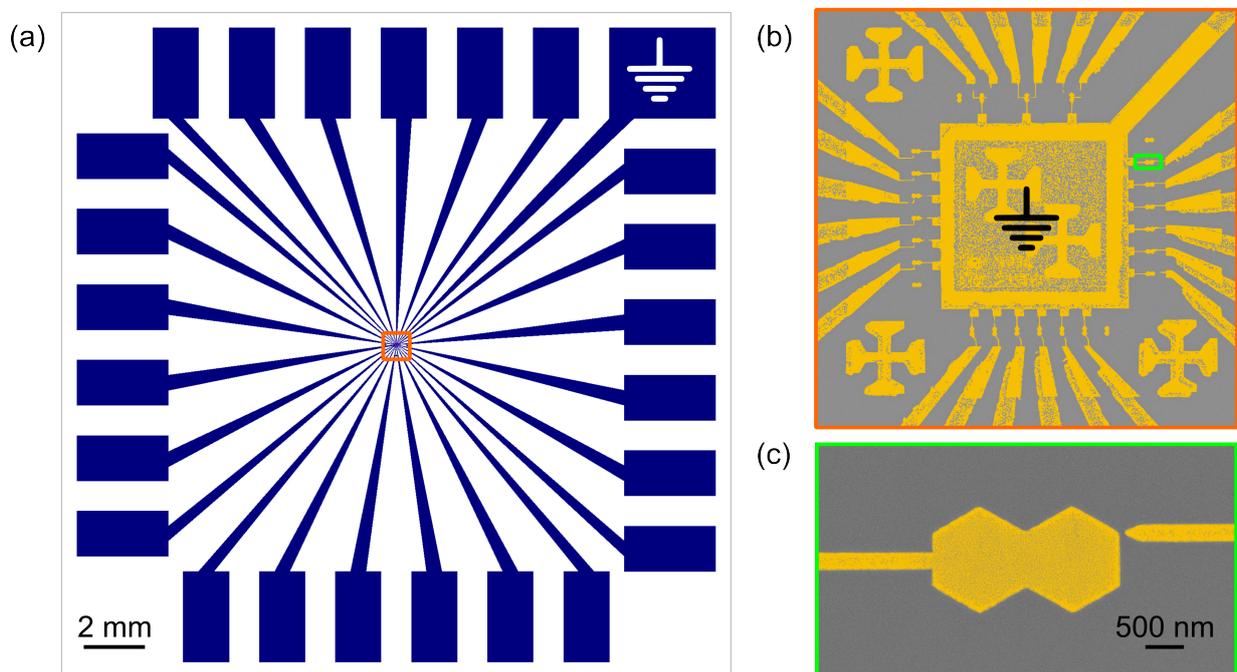


Figure 4.3. Cavités plasmoniques avec commande électrique. (a) Motif d'électrodes réalisé par lithographie UV pour connecter les structures au centre du substrat à un circuit imprimé. L'électrode dans le coin supérieur droit est l'électrode de masse commune. Le cadre gris représente une lamelle de verre de 22 mm×22 mm. (b) Image MEB colorisée du centre du motif réalisé par lithographie électronique avec (c) un zoom sur une des cavités plasmoniques.

chronophage. En effet, elle nécessite de concevoir un nouveau motif d'électrodes pour chaque cavité nanométrique que l'on souhaite connecter à une source de tension externe. Par souci de temps, nous avons donc choisi un procédé de lithographie bien maîtrisé dans le laboratoire afin de conduire cette étude préliminaire sur la réponse NPL modulée électriquement. Dans un second temps, nous envisageons de développer un protocole de fabrication combinant technique FIB et lithographie électronique afin de continuer de bénéficier des performances plasmoniques de l'or cristallin.

Les échantillons sont fabriqués sur des lamelles de verre $22\text{ mm} \times 22\text{ mm} \times 0.17\text{ mm}$ et se présentent comme suit. Des électrodes macroscopiques réalisées par lithographie UV (figure 4.3a) sont réparties tout autour du substrat, soient 24 électrodes d'excitation et une électrode de masse commune (coin supérieur droit). Ces électrodes sont ensuite connectées à un circuit imprimé (PCB) par soudure de micro-fils d'or, afin de pouvoir commander électriquement les DHE au centre du substrat. La figure 4.3b est une image MEB colorisée de la partie centrale de l'échantillon qui est réalisée au préalable par lithographie électronique. Le carré au centre est l'électrode de masse commune pour l'ensemble des DHE positionnés autour. On distingue également les croix d'alignement qui permettent de faire le raccordement entre les deux étapes de lithographie, électronique puis UV. Le panneau (c) montre une des cavités en forme de double hexagone, identique à celle présentée dans les chapitres précédents, auxquelles sont ajoutées des

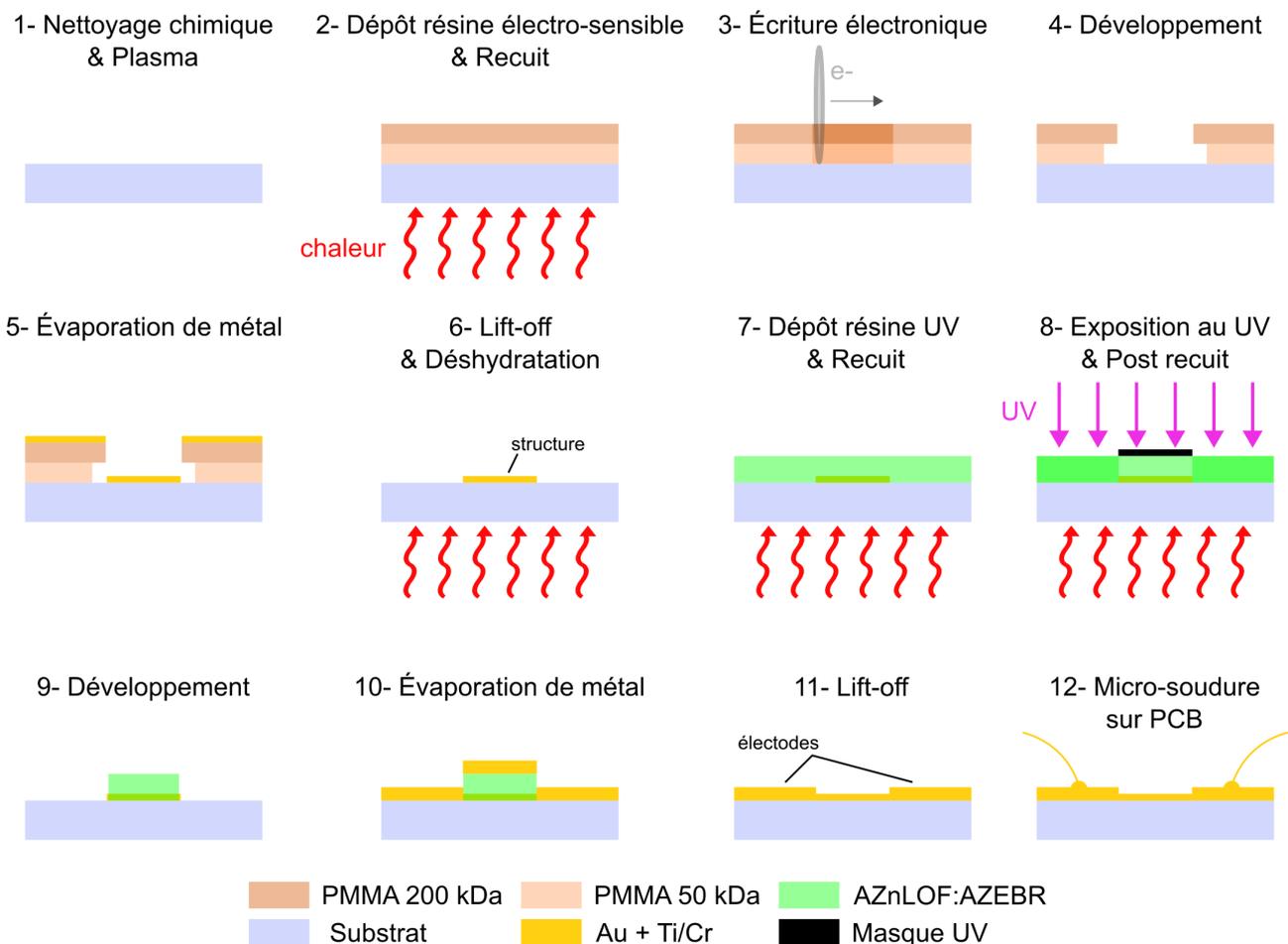


Figure 4.4. Étapes principales du procédé de fabrication des doubles hexagones avec électrodes (DHE) par une double lithographie électronique et UV.

électrodes. Une première connectée à l'hexagone de gauche sert à mettre la cavité à la masse, tandis que la seconde placée à quelques dizaines de nanomètres d'un sommet de l'hexagone de droite sert pour la commande électrique.

Le montage expérimental pour réaliser le contrôle électro-optique de la réponse NPL de la cavité est présenté dans la section 4.2.2. Nous allons d'abord décrire en détail les différentes étapes du procédé de fabrication réalisé en salle blanche de la plateforme de nanofabrication et nanocaractérisation ARCEN-CARNOT du laboratoire ICB. Les différents paramètres utilisés par la suite sont donnés à titre indicatif et peuvent être réajustés en pratique pour s'adapter notamment au vieillissement des produits chimiques. Enfin de faciliter la compréhension du protocole décrit ci-dessous, la figure 4.4 en schématise les grandes étapes.

Étape 1 : nettoyage des substrats

Dans un premier temps, les substrats de verre doivent être parfaitement nettoyés pour garantir une qualité de fabrication optimale et une bonne reproductibilité entre les échantillons. La première étape de nettoyage consiste à plonger les lames de verre dans une solution contenant quelques gouttes de DECON[®] diluées dans de l'eau désionisée (EDI). Le DECON[®] est un produit couramment utilisé en laboratoire pour le nettoyage et la décontamination des verreries et qui offre une remarquable rinçabilité. Les lames de verre plongées dans la solution sont ensuite placées dans un bain à ultrason (BU) pendant 15 minutes. Les lames sont ensuite rincées plusieurs fois à l'EDI puis séchées sous un flux d'azote.

La deuxième étape consiste à placer les substrats pendant 15 minutes dans un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), appelé mélange Piranha. Le mélange $H_2O_2:H_2SO_4$ est réalisé en proportion volumique 1:2. Il se produit alors une réaction exothermique qui donne un oxydant fort, l'acide peroxymonosulfurique H_2SO_5 . Ce mélange Piranha permet d'éliminer les résidus organiques les plus tenaces. Les substrats sont ensuite rincés abondamment dans l'EDI avant d'être une nouvelle fois séchés sous un flux d'azote. Enfin, pour enlever les dernières traces d'éventuelles contaminations organiques, les substrats sont placés dans l'enceinte d'un nettoyeur à plasma O_2 pendant 5 minutes.

Si nécessaire, les échantillons peuvent être nettoyés une seconde fois entre les deux étapes de lithographie. On fera cependant un nettoyage moins agressif en omettant le nettoyage Piranha pour ne pas endommager les structures réalisées lors de la première étape de lithographie électronique. Ainsi, les substrats sont placés successivement dans un bain d'acétone et un bain d'alcool isopropylique (IPA) de 15 minutes chacun. Les substrats sont ensuite rincés à l'EDI et séchés avant d'être de nouveau nettoyés avec un plasma O_2 pendant 5 minutes.

Étapes 2 à 6 : lithographie électronique

Une fois que les substrats sont parfaitement nettoyés, deux couches de résine positive électrosensible polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont déposées successivement. La première couche possède un poids moléculaire de 50 kDa et la deuxième de 200 kDa. Ce dépôt en double couche permet d'obtenir une meilleure résolution d'écriture et facilite l'étape de *lift-off*. Les deux couches de résine sont déposées par centrifugation en utilisant les paramètres indiqués dans la table 4.1 pour une épaisseur totale d'environ 270 nm. Pour obtenir un dépôt homogène, on utilise 160 μ L de chaque résine afin de recouvrir l'intégralité du substrat avant de lancer la centrifugation. Après chaque centrifugation, les substrats sont déposés sur une plaque chauffante à 150 °C pour un recuit de 3 minutes. Une fois le dépôt de résine terminé, une couche sacrificielle

<i>résine</i>	étape	temps (s)	accélération (rpm/s)	vitesse (rpm)
PMMA 50 kDa	1	1	100	100
	2	5	300	500
	3	60	1000	2000
PMMA 200 kDa	1	1	100	100
	2	5	300	500
	3	60	3000	4000

Table 4.1. Paramètres utilisés pour le dépôt par centrifugation des deux couches de résine positive électro-sensible PMMA 50 kDa et 200 kDa.

d'or de quelques nanomètres est déposée par pulvérisation enfin de créer une surface conductrice pour l'étape de lithographie électronique.

Les échantillons sont ensuite placés dans un système de lithographie électronique eLINE Plus (RAITH). Les paramètres utilisés pour la lithographie sont une tension d'accélération de 30 kV, un pas de 16 nm et une dose de 200 pC cm⁻². Pour le développement des résines après exposition, les substrats sont plongés 45 s dans un développeur AR 600-56 (ALLRESIST) puis 45 s dans un stoppeur AR 600-60 (ALLRESIST). Les échantillons sont ensuite séchés et contrôlés au microscope optique avant l'étape de métallisation. Si le développement est correct, une couche d'accroche de 1-2 nm de Ti ou de Cr et une couche de 80 nm d'au sont évaporées successivement sur les substrats, les détails du dépôt sont décrits plus loin dans le texte. Enfin la dernière étape consiste à réaliser un *lift-off*, c'est-à-dire dissoudre la résine pour laisser le dépôt de métal uniquement sur les zones non développées. Pour se faire, les échantillons sont plongés dans le solvant AR 600-71 (ALLRESIST) pour une durée pouvant varier de quelques dizaines de secondes à plusieurs dizaines de minutes. Pour les décapages difficiles, on peut également agiter la solution avec une pipette Paster ou en plaçant directement le solvant avec les substrats quelques secondes dans un BU. Les échantillons sont ensuite rincés à l'EDI et séchés sous un flux d'azote.

Étapes 6 à 11 : lithographie UV

Avant le dépôt de la résine photo-sensible, l'échantillon est déshydraté sur une plaque chauffante à 120°C pendant 5 minutes. Les substrats sont ensuite refroidis sous un flux d'azote puis recouvert par 190 µL de résine négative photo-sensible AZ nLOF (MicroChemicals) diluée en proportion volumique 1:1 avec le solvant AZ EBR (MicroChemicals). Les paramètres utilisés pour la centrifugation sont indiqués dans la table 4.2 et permettent d'obtenir une couche d'environ 1.15 µm d'épaisseur. La couche de résine subit ensuite un recuit à 110°C pendant 2 minutes.

La lithographie UV est réalisée avec un aligneur de masque MJB4 (SUSS MicroTec), qui

<i>résine</i>	étape	temps (s)	accélération (rpm/s)	vitesse (rpm)
AZnLOF: AZEBR	1	1	100	100
	2	5	300	500
	3	60	2500	3000

Table 4.2. Paramètres utilisés pour le dépôt par centrifugation de la résine négative photo-sensible AZnLOF : AZEBR (1 : 1).

permet d'aligner le masque UV sur le motif de lithographie électronique déjà présent grâce aux croix d'alignement visibles sur la figure 4.3b. Le masque UV (figure 4.3a) est conçu à l'aide du logiciel de dessin assisté par ordinateur en libre accès KLayout et a été fabriqué par l'infrastructure RENATECH du laboratoire Femto-ST à Besançon. L'aligneur est utilisé en mode contact dur qui permet d'obtenir une résolution d'environ $1\ \mu\text{m}$. L'exposition est réalisée avec une source UV à $365\ \text{nm}$ pour une dose de $58\ \text{mJ cm}^{-2}$, et est suivie d'un recuit de 5 minutes à 110°C .

Les échantillons sont ensuite développés dans le développeur AZ 826 MIF (MicroChemicals) pendant 45 secondes, puis rincés 45 secondes dans l'EDI pour stopper la réaction. Les substrats sont séchés sous un flux d'azote et contrôlés au microscope optique avant l'étape de métallisation. Si le développement est correct, une couche d'accroche de $10\ \text{nm}$ de Cr et une couche de $100\ \text{nm}$ d'Au sont évaporées sur le substrat. La métallisation identique pour les deux étapes de lithographie est décrite dans la sous-section suivante. Pour finir la résine est décapée dans le dissolvant 1165 (Micropositif) chauffé à 70°C pendant 15 minutes afin de retirer le dépôt de métal sur les zones non désirées. Les échantillons sont ensuite une nouvelle fois rincés à l'EDI et séchés.

Étapes 5 et 10 : dépôt métallique par évaporation

Les deux étapes de dépôt métallique sont réalisées avec un évaporateur MEB400 (PLASSYS) composé de deux sources : un évaporateur thermique et un évaporateur par bombardement électronique. Les deux sources sont placées dans la même enceinte, ce qui permet de déposer plusieurs couches successives de différents métaux sans casser le vide. La pression dans l'enceinte lors des évaporations est d'environ $10^{-7}\ \text{mBar}$. Les couches d'accroche de Ti ou de Cr sont déposées par bombardement électronique. La tension d'accélération est de $8\ \text{kV}$, pour un courant d'environ $30\ \text{mA}$, soit une puissance de $240\ \text{W}$. En pratique, le courant est ajusté pour maintenir une vitesse évaporation constante de $0.02\ \text{nm s}^{-1}$. Les échantillons sont ensuite placés au-dessus d'un creuset pour évaporer thermiquement la couche d'or avec un taux d'évaporation inférieur à $0.1\ \text{nm s}^{-1}$.

Étape 12 : Micro-soudage

Pour finir, les substrats sont connectés à un circuit imprimé (PCB) pour réaliser la commande électrique des cavités plasmoniques. Comme le montre le schéma de la figure 4.5, le PCB est ajouré au centre pour pouvoir accéder à l'échantillon par le dessous avec l'objectif du microscope inversé utilisé pour l'excitation optique (voir section 4.2.2). Le PCB permet de relier chaque

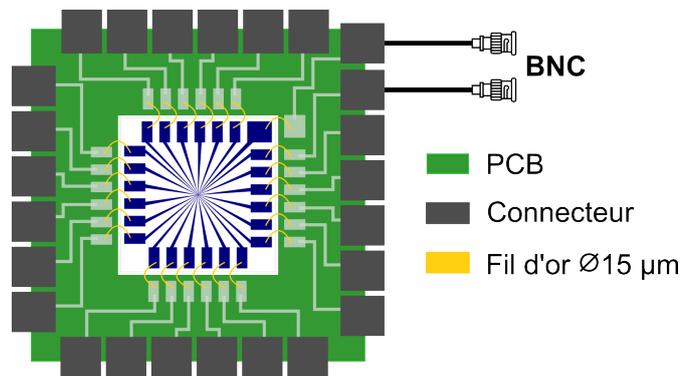


Figure 4.5. Schéma de connexion entre l'échantillon et le PCB par micro-soudure de fils d'or de $15\ \mu\text{m}$ de diamètre.

électrode de l'échantillon à un connecteur LEMO[®], ce qui facilite ensuite le raccordement entre l'échantillon et les différents équipements externes via des câbles coaxiaux de type BNC. Le contact entre l'échantillon et le PCB est réalisé avec une micro-soudeuse HB05 (TPT) par une technique dite de micro-soudure par coin. Une pointe permet de souder manuellement un fil d'or de 15 μm de diamètre entre le substrat et le PCB, tous deux chauffés à 100°C.

4.2.2 Description du banc expérimental

Le banc expérimental qui permet de réaliser l'excitation électro-optique de la cavité et mesurer sa réponse non linéaire est schématisé sur la figure 4.6. La partie optique est identique au montage de microscopie non linéaire simple faisceau présenté précédemment. Pour plus de détail sur la partie optique du montage se référer à la sous-section 2.2.1 du chapitre 2. Succinctement, le montage est basé sur un microscope inversé (NIKON) combiné avec une source laser pulsée femtoseconde Ti:Saphire (COHERENT) réglée à 810 nm. La puissance et la polarisation du laser à l'échantillon sont contrôlées et le point focal présentant un profil d'intensité gaussien mesure environ 300 nm de diamètre. L'intensité laser rétrodiffusée par la cavité plasmonique est filtrée de la réponse non linéaire par une lame séparatrice dichroïque. Dans ce chapitre, nous utilisons uniquement le mode d'imagerie NPL grand champ avec la caméra EM-CCD. L'EM-CCD délivre également un signal de synchronisation lors des acquisitions d'images ce qui permet d'associer les mesures NPL aux mesures de courant et de tension qui caractérisent la commande électrique.

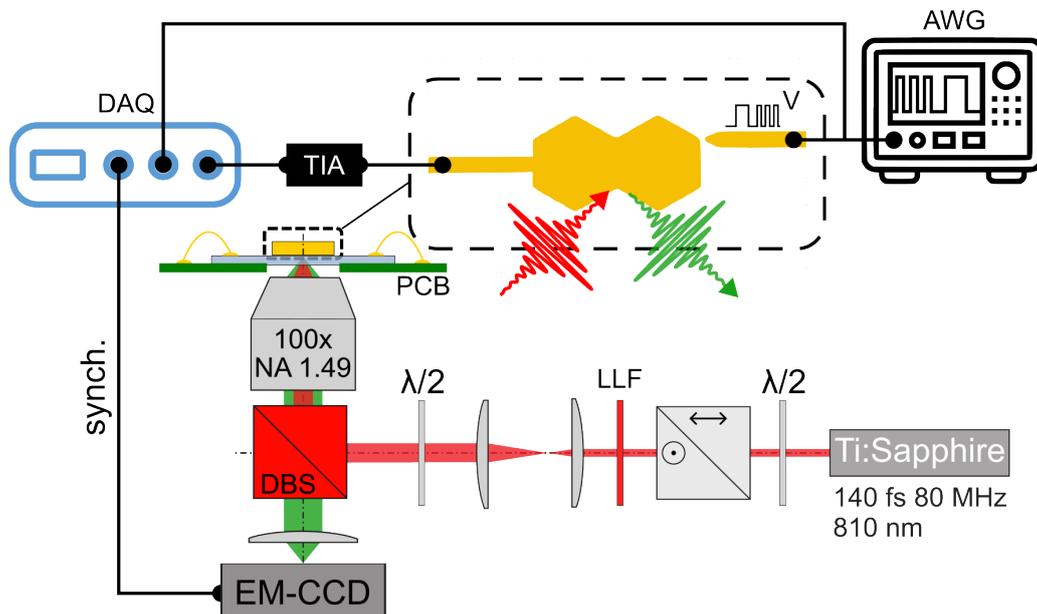


Figure 4.6. Montage expérimental pour un excitation électro-optique de la cavité plasmonique. La commande électrique est délivrée à l'électrode d'excitation par un générateur de fonction arbitraire (AWG). Le courant mesuré à l'échantillon est converti en tension par un amplificateur à transimpédance (TIA). Une carte d'acquisition (DAQ) sert à mesurer simultanément la tension, le courant et le signal de synchronisation délivré par la caméra EM-CCD.

La commande électrique quant à elle est délivrée par un générateur de fonction arbitraire (AWG). La tension est appliquée à l'électrode d'excitation via un câble coaxial connecté au PCB. Pour mesurer l'apparition d'un courant, par exemple dû à la création d'un canal de

conduction dans l'oxyde entre l'électrode et la cavité, le DH est connecté à un amplificateur à transimpédance (TIA). Le TIA amplifie et convertit le courant en tension pour pouvoir le mesurer avec une carte d'acquisition (DAQ). La DAQ est également utilisée pour mesurer simultanément la tension délivrée à l'échantillon, ainsi que le signal de synchronisation de la caméra EM-CCD.

4.3 Modulation électrique de l'émission NPL dans des micro-cavités plasmoniques 2D

4.3.1 Activation de la modulation

Le contrôle optique de la réponse non linéaire de la cavité a été largement exploré dans les chapitres précédents. Dans la suite, les conditions d'excitation optique sont donc fixées pour pouvoir discriminer les effets du champ électrique sur la réponse NPL. La figure 4.7a montre l'échantillon en champ clair dans une configuration d'illumination de Köhler non représentée sur la figure 4.6. Les contours du DH et des électrodes sont mis en évidence par les pointillés. La résolution du microscope optique ne nous permet pas d'observer les détails de l'interstice au niveau de l'électrode d'excitation. Le laser est focalisé sur le sommet supérieur au centre de la cavité avec une polarisation horizontale (0°). L'intensité moyenne du laser est maintenue constante autour d'une valeur de 9 MW cm^{-2} tout au long des expériences. La réponse NPL grand champ enregistrée dans ces conditions d'excitation est montrée sur la figure 4.7b. L'image est intégrée sur 30 secondes alors qu'aucune tension n'est appliquée sur la cavité. Comme pour les structures monocristallines des chapitres précédents, la réponse NPL est délocalisée dans l'ensemble de la cavité par l'intermédiaire des plasmons de surface. Dans ces conditions d'excitation, la réponse de la cavité devrait être symétrique mais la présence de l'électrode à droite exalte localement le signal NPL. Cette image sert donc de point de référence pour observer par la suite les effets de l'excitation électrostatique.

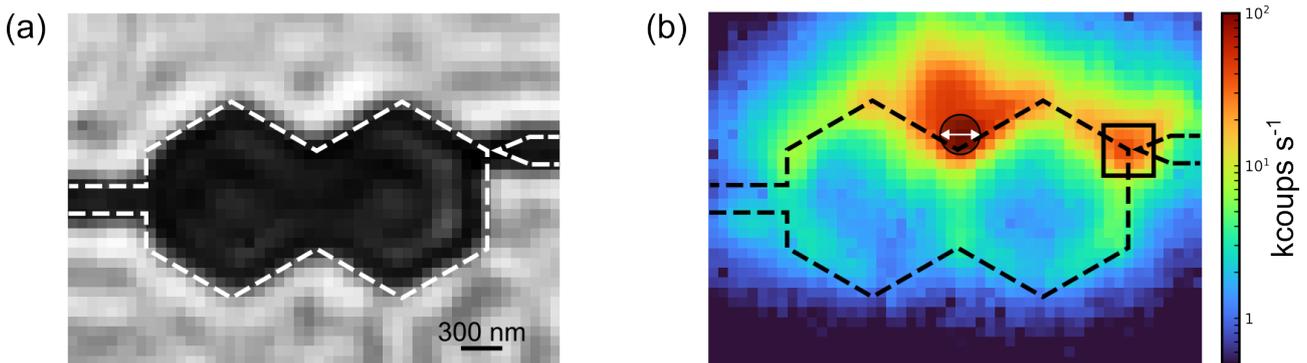


Figure 4.7. Réponse optique de la cavité. (a) Image en champ clair du DHE obtenue dans une configuration d'illumination de Köhler. (b) Image NPL grand champ du DHE en échelle logarithmique lorsque la cavité est excitée au niveau du sommet supérieur (cercle noir) avec une polarisation horizontale (flèche blanche). Les contours en pointillés sont une aide visuelle indiquant la position de la cavité.

Durant nos expériences, nous avons constaté qu'une phase d'activation électrique du dispositif est nécessaire pour voir l'apparition de modulations NPL dans la cavité. Tant que le dispositif n'est pas activé, l'application d'un champ électrique sur la cavité n'engendre aucun changement

dans la réponse NPL. Afin de mieux comprendre la nécessité de cette phase d'activation de la modulation, faisons un parallèle entre la cavité plasmonique adressée électriquement par une électrode et un memristor.

Les memristors correspondent au quatrième type de composants de base des circuits électroniques avec les résistances, les condensateurs et les inductances et se présentent sous la forme d'une jonction métal/isolant/métal (MIM) [155; 156]. Dans le cas du DHE, l'interstice entre la cavité et l'électrode forme une structure MIM Au/SiO₂/Au qui peut s'apparenter à un dispositif memresistif. Les effets de l'application d'un champ électrique intense sur ce type de structures sont largement étudiés dans le cadre de la recherche autour des dispositifs mémoires à changement de résistance depuis leur découvertes au début des années 70 [157–159]. Un mécanisme en particulier nous intéresse, la métallisation électrochimique qui consiste en la création d'un pont de conduction entre les électrodes via des réactions d'oxydoréduction associées à la migration des ions métalliques dans la couche d'oxyde [155]. À cela s'ajoute la présence naturelle de lacunes d'oxygène dans la couche d'oxyde qui agissent comme des pièges pour les électrons [160]. Ces lacunes d'oxygène interagissent avec les ions métalliques pour former des complexes, ce qui facilite la migration de ces derniers dans la couche d'oxyde et renforce le piégeage des électrons [161]. De plus, ces complexes sont des sites préférentiels pour la nucléation et la formation d'agrégats métalliques qui favorisent à leur tour la création des ponts de conduction. Du fait de la présence de ces défauts et agrégats métalliques, sous l'effet du champ électrique, une partie des électrons peut s'échapper dans l'interstice soit par conduction

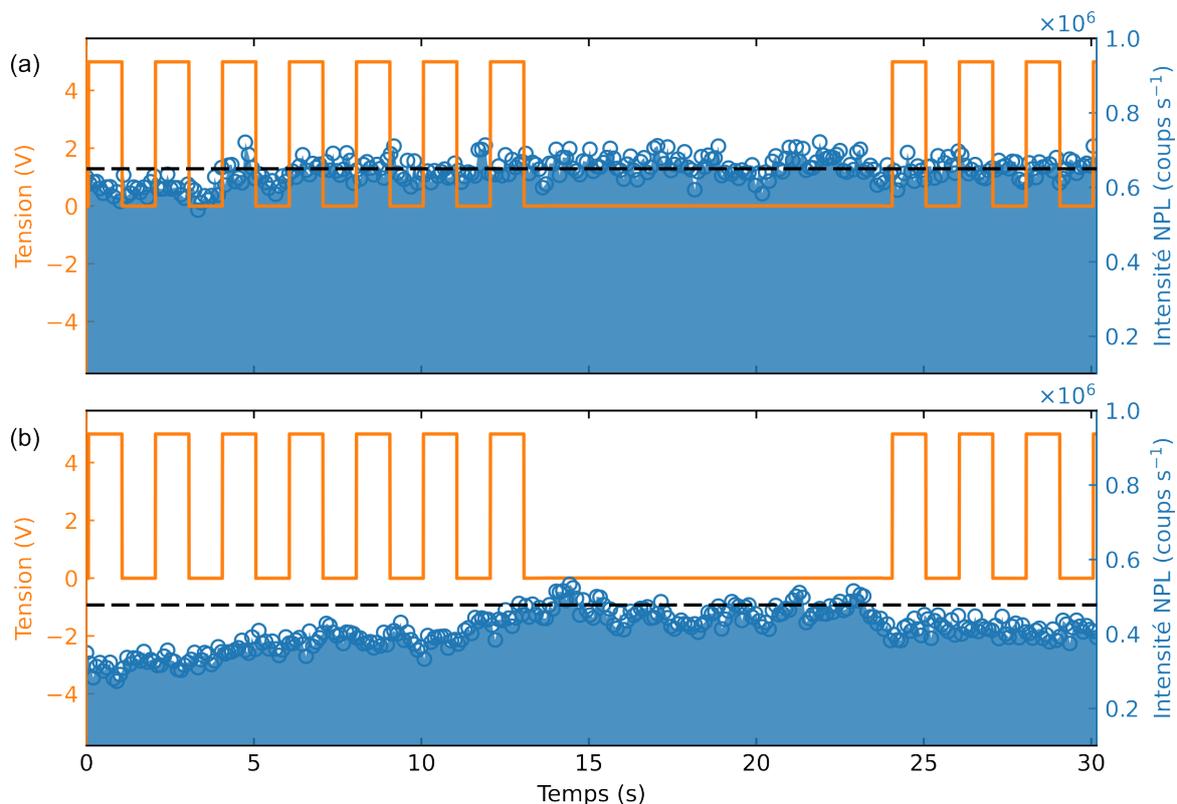


Figure 4.8. Activation du contrôle électrique de la réponse non linéaire de la cavité. Trace temporelle de l'intensité NPL intégrée (a) au point d'excitation optique et (b) dans la région de l'électrode (voir carré noir figure 4.7b) en fonction de la commande électrique. Les lignes en pointillé indiquent approximativement le niveau de NPL sans perturbation électrique.

de Poole-Frenkel, soit par effet tunnel vers les pièges créés dans la couche d'oxyde [162]. La phase d'activation de la modulation prépare la création de ces différents canaux de conduction, ce qui permet ensuite d'induire un changement dynamique du champ électrique généré dans l'interstice pour un même potentiel. En effet, une variation du champ électrique est attendue lors de la croissance du pont, ce qui va agir directement sur la densité de charge de surface par effet capacitif, d'où l'émergence des modulations électriques de la NPL.

En pratique pour activer le dispositif sans l'endommager, nous appliquons un signal carré de 100 mV d'amplitude avec une fréquence de 0.5 Hz. Après plusieurs minutes, la tension est augmentée d'abord par pas de 100 mV puis de 1 V jusqu'à l'observation des premiers signes de modulation. L'évolution de la réponse NPL grand champ est enregistrée simultanément avec un temps d'intégration de 100 ms par image et un gain électronique de 100. À la différence des travaux réalisés sur les antennes, les points d'excitation optique et électrique sont ici séparés spatialement d'une distance supérieure à 1 μm . La figure 4.8 montre l'évolution du signal NPL intégré au niveau (a) du point d'excitation laser et (b) de l'électrode au moment de l'activation du dispositif. Tandis que le signal mesuré au niveau du spot laser reste constant, celui mesuré au niveau de l'électrode est affecté par la commande électrique. Il n'y a pas encore de corrélation visible entre le signal NPL et la tension appliquée, comme dans les travaux de AGREDA, mais le niveau général de NPL au niveau de l'électrode est globalement diminué quand le signal carré est appliqué à la structure. Ces premiers signes de modulation apparaissent pour une tension de 5 V, qui correspond à un champ électrique d'environ 10^8 V m^{-1} pour un interstice de 60 nm.

Une fois que les fluctuations lentes du signal NPL sont apparues, nous avons remarqué que le changement de polarité de la tension permet de finir d'activer le dispositif et enclencher une modulation franche au niveau de l'électrode. À ce stade, nous ne pouvons cependant pas encore expliquer la signification de ce comportement du dispositif. La figure 4.9 montre deux images NPL grand champ après l'activation du dispositif, l'une avec une tension nulle et l'autre avec une tension négative de -5 V . On voit que les deux images sont identiques à l'exception de la région de l'électrode (carré blanc) qui est localement exaltée lorsque la tension négative est appliquée. À noter que pendant et après la phase d'activation aucun changement dans le courant n'est mesuré, ce dernier reste autour d'une valeur de bruit de fond de $0.15 \pm 0.03 \text{ nA}$. Cela signifie qu'à priori aucun canal de conduction ne s'est ouvert entre la cavité et l'électrode d'excitation, même si l'environnement de l'interstice à certainement était modifié selon les mécanismes cités plus haut.

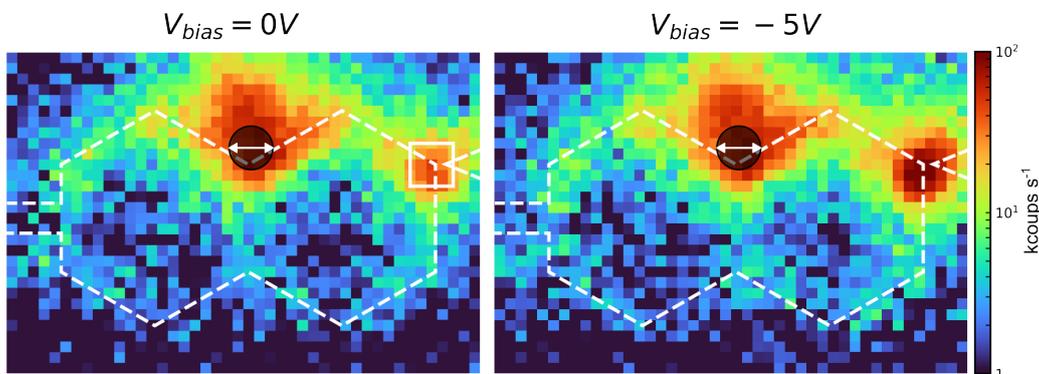


Figure 4.9. Modulation de la réponse NPL à l'électrode. Images NPL grand champ de la cavité sans et avec une tension de commande. Les images sont acquises avec un temps d'intégration de 100 ms et un gain électronique de 100.

Nous démontrons ici l'activation de l'exaltation de la réponse NPL par un champ électrostatique au niveau de l'électrode. La modulation électrique ne se limite donc pas au cas de figure où les deux excitations, optique et électrique, sont confondues spatialement. Au contraire, le signal peut être affecté spécifiquement dans n'importe quelle région éloignée de la cavité pourvue d'une électrode d'excitation. Cela offre un nouveau potentiel de reconfiguration électro-optique pour les prochaines générations de calculateurs plasmoniques. Dans la sous-section suivante nous allons voir plus en détail les effets de la commande électrique sur la génération de NPL délocalisée dans la région de l'électrode.

4.3.2 Modulation de la génération de NPL délocalisée

Dynamique du phénomène

La figure 4.10 montre la réponse NPL intégrée au niveau de l'électrode lors d'une séquence de commande de tension négative de 30 s avec des rapports cycliques variables. La ligne en pointillé sert à mettre en évidence le niveau de NPL sans commande électrique à environ $400 \text{ kcoups s}^{-1}$. Comme dans l'exemple précédent, l'application d'une tension négative engendre l'exaltation de l'intensité NPL au niveau de l'électrode pouvant aller jusqu'à une multiplication par un facteur trois. On observe que la durée de la commande en tension a un impact sur l'amplitude de la modulation. Plus la durée de la commande est longue, plus l'amplitude de la modulation

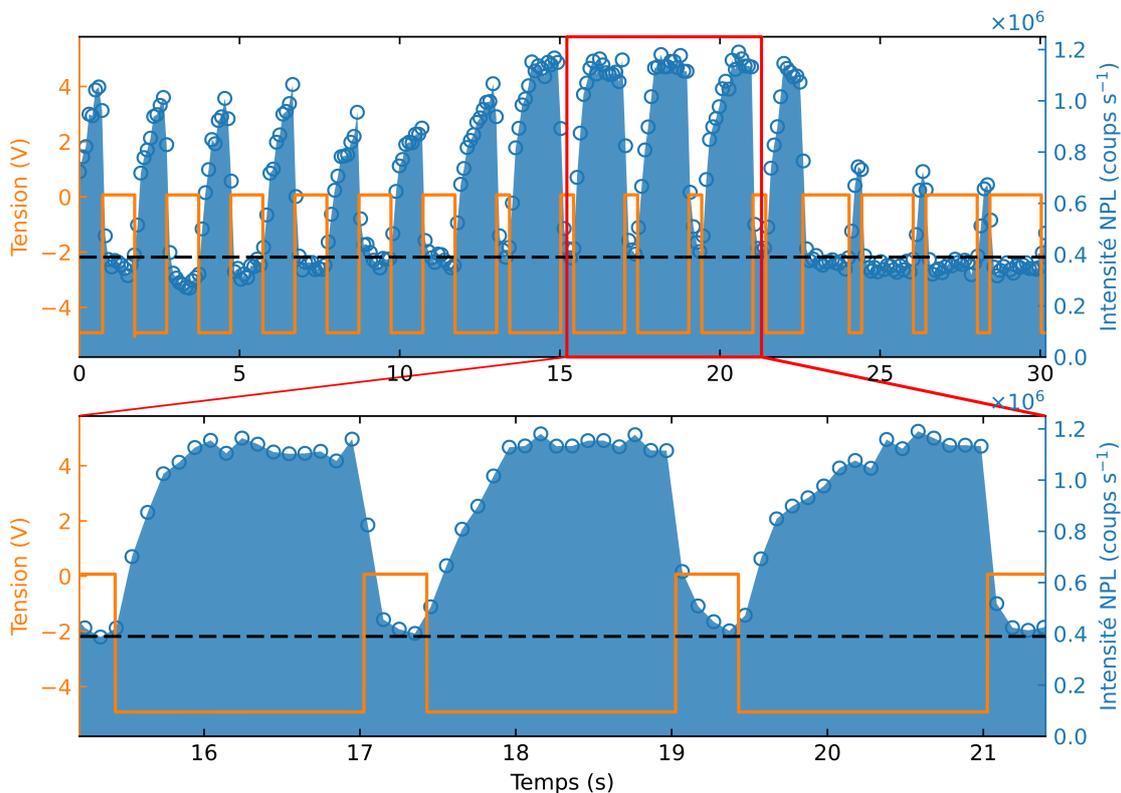


Figure 4.10. Exaltation de la réponse NPL à l'électrode. Trace temporelle de la réponse NPL modulée par l'application d'une séquence de tension négative avec un zoom sur les trois impulsions les plus longues. Les lignes en pointillé indiquent approximativement le niveau de NPL sans perturbation électrique.

est importante jusqu'à atteindre un point de saturation. Cette saturation du phénomène est mise en évidence sur les trois impulsions les plus longues où l'on voit clairement que le signal augmente jusqu'à atteindre un plateau autour de $1.2 \text{ Mcoups s}^{-1}$ avec un temps de montée d'environ $\tau_m \sim 0.5 \text{ s}$. Au contraire, lors du relâchement de la commande en tension le signal revient à son niveau d'origine dans un temps caractéristique limité par la résolution temporelle de 100 ms de l'acquisition. La différence de dynamique à la montée et à la descente est liée aux temps caractéristiques propres des mécanismes sous-jacents.

Pour illustrer cette dynamique du signal NPL vis-à-vis de la commande électrique, la figure 4.11 montre une autre séquence de tension négative avec un balayage de fréquence. Du fait de notre résolution temporelle de 100 ms, nous sommes cependant limités par le critère de Nyquist-Shannon à une fréquence de modulation de 5 Hz et en pratique nous nous limitons à 3 Hz. Même sur les impulsions les plus courtes visibles sur le zoom, la modulation persiste avec quasiment un facteur 2 entre le niveau haut et le niveau bas. L'historgramme de l'intensité NPL calculé entre 13 et 22 s, présenté en encart de figure 4.11, met en évidence la bistabilité du signal même pour les fréquences de modulation les plus hautes. On distingue clairement un pic autour de $400 \text{ kcoups s}^{-1}$ qui correspond l'état du système au repos, et un second pic autour de $800 \text{ kcoups s}^{-1}$ lorsque la commande électrique est activée. Comme dans l'étude de Agreda *et al.*, les deux figures précédentes suggèrent donc la présence de plusieurs mécanismes à l'origine de la modulation de NPL par un champ électrique. Un premier phénomène plutôt rapide avec un

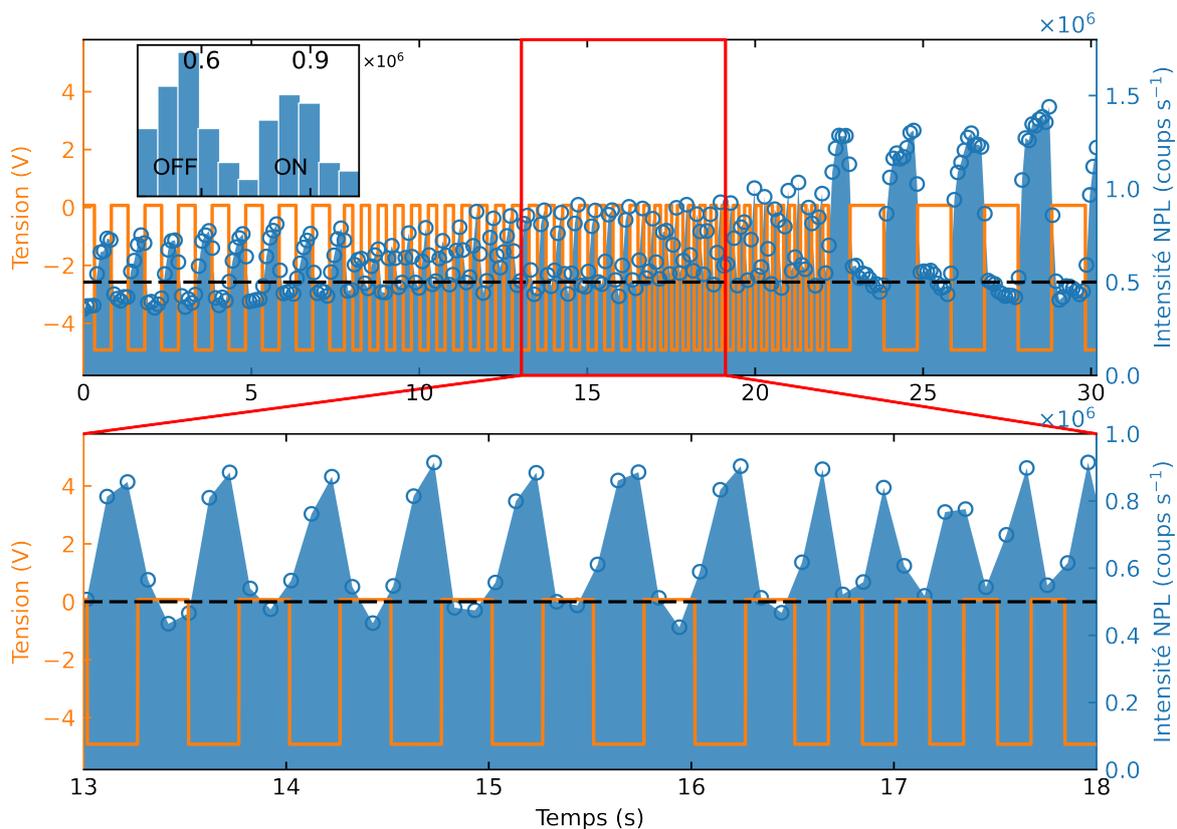


Figure 4.11. Modulation rapide de la réponse NPL à l'électrode. Trace temporelle de la réponse NPL modulée par l'application d'une tension négative rapide avec un zoom entre 13 et 18 s. Les lignes en pointillé indiquent approximativement le niveau de NPL sans perturbation électrique. L'encart montre l'historgramme des intensités NPL sur la zone de modulation rapide entre 13 et 22 s.

temps caractéristique $\tau_r < 100$ ms, non accessible par notre système de détection, et qui pourrait être lié à des effets capacitifs. Et un second phénomène plus lent, avec un temps caractéristique de $\tau_l > 0.5$ s pouvant impliquer une modification de l'environnement de la cavité dans la couche de SiO_2 et la mise en place des mécanismes de diffusion mentionnés précédemment.

Effets de la polarité

Après l'activation du dispositif, nous nous sommes focalisés uniquement sur l'application de commandes négatives sur l'électrode d'excitation. Dans cette sous-section nous nous intéressons maintenant à l'effet sur la modulation de NPL délocalisée de l'application d'une commande électrique avec une polarité opposée (voir figure 4.12). Cette fois-ci, nous n'observons pas au niveau de l'électrode une exaltation du signal non linéaire, mais au contraire une diminution de 30 % de ce dernier en présence du champ électrique. De plus, dans la limite de résolution temporelle, la modulation semble instantanée à l'activation et au relâchement de la commande en tension. Nous n'observons pas ici de phénomène de saturation, mais juste la bascule entre deux états d'un système bi-stable comme illustré sur l'histogramme des intensités NPL en encart. Cette différence de dynamique entre les deux polarités pourrait être un argument en faveur de la présence de diffusion de défauts et d'ions métalliques dans la couche d'oxyde, même si les mesures de courant n'ont pas permis d'identifier formellement l'apparition d'un courant de

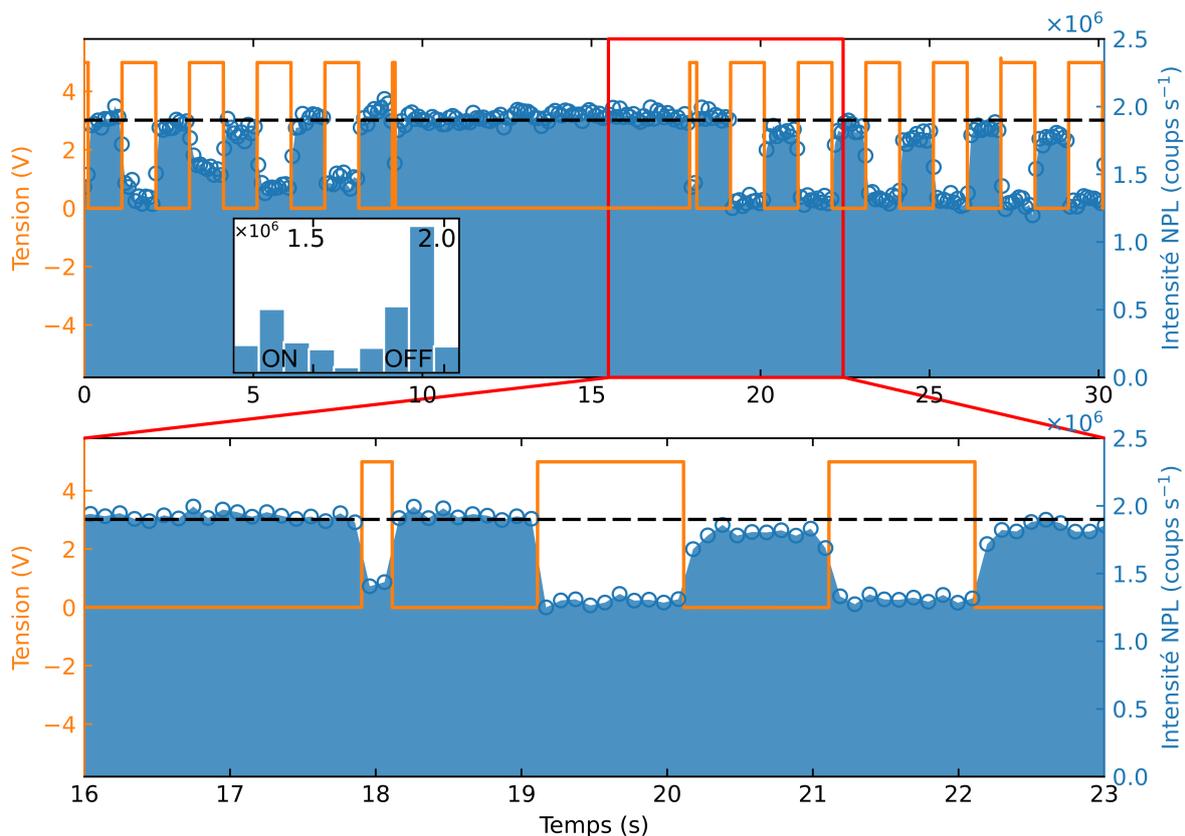


Figure 4.12. Extinction de la réponse NPL à l'électrode. Trace temporelle de la réponse NPL modulée par l'application d'une tension positive avec un zoom sur trois impulsions entre 16 et 23 s. Les lignes en pointillé indiquent approximativement le niveau de NPL sans perturbation électrique. L'encart montre l'histogramme de l'intensité NPL calculé sur la totalité de la séquence.

conduction. Par ailleurs, ce jeu de données montre que la modulation peut être interrompue sur une courte période puis relancée sans nécessiter de devoir activer une nouvelle fois le dispositif.

Malgré ce que pourrait laisser penser les trois figures précédentes, nous ne pouvons pas faire de lien direct entre la polarité de la commande électrique et le type de modulation. En effet, nous verrons dans la suite que les deux polarités peuvent induire une exaltation ou une diminution de la réponse non linéaire. Ce qui est sûr, c'est qu'à l'instar des memristors, la réponse du dispositif vis-à-vis de la commande électrique dépend des séquences qui lui sont appliquées au préalable. À l'heure actuelle, nos mesures n'ont malheureusement pas encore permis d'identifier clairement des schémas de commandes/réponses bien établis. Cependant, le changement de polarité semble quant à lui jouer un rôle important pour maintenir les phénomènes de modulation. En effet, nous avons observé que la modulation NPL finit par s'estomper si le dispositif est excité avec une seule polarité.

4.3.3 Modulation déportée de la génération de NPL délocalisée

Si les modulations de la NPL délocalisée pouvaient être anticipées au niveau de l'électrode d'excitation à partir des travaux de AGREDA et al. [153], ce n'est pas le cas des résultats présentés dans la suite. Jusqu'à présent nous avons traité la modulation de NPL délocalisée comme un problème à une dimension où les excitations optique et électrique sont décorréliées spatialement. Cependant le DHE possèdent un extension spatiale en deux dimensions, il pourrait donc être judicieux d'étudier ce qu'il se passe dans le reste de la cavité. En sachant que la NPL est majoritairement produite sur le bord de la structure et pour des raisons de représentation, nous

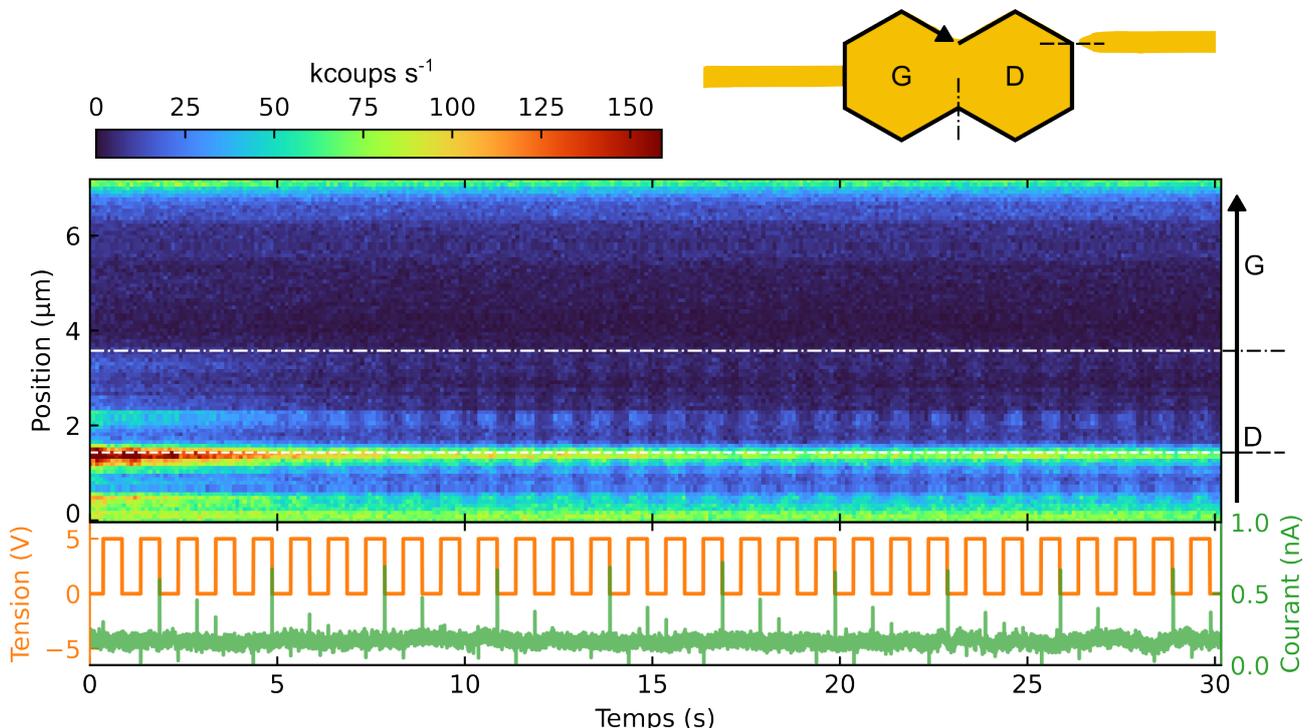


Figure 4.13. Activation de la modulation déportée de la réponse non linéaire délocalisée. La partie supérieure montre l'évolution temporelle de la réponse NPL le long du contour de la cavité défini sur le schéma du DHE en encart. La partie inférieure montre le commande électrique associée, ainsi que le courant mesuré par le TIA.

allons nous concentrer sur l'intensité NPL émise le long du périmètre de cette dernière. Comme illustré sur le schéma du DHE en encart de la figure 4.13, l'intensité NPL est extraite du contour en partant du point d'excitation optique ($0\ \mu\text{m}$) et en tournant dans le sens trigonométrique jusqu'à revenir au point de départ ($7\ \mu\text{m}$). Les positions comprises entre 0 et $3.5\ \mu\text{m}$ (respectivement 3.5 et $7\ \mu\text{m}$) correspondent donc au périmètre de l'hexagone de droite (respectivement de gauche).

La figure 4.13 montre donc l'intensité NPL le long du périmètre du DHE lors d'une séquence de commande électrique positive de $5\ \text{V}$ avec une fréquence de modulation de $1\ \text{Hz}$. Les positions de l'électrode d'excitation et du milieu de la cavité sont mises en évidence par des lignes en pointillé et point-pointillé, respectivement. Ce qui est remarquable sur cette figure, c'est qu'autour de $5\ \text{s}$ le système passe soudainement d'une modulation forte localisée au niveau de l'électrode, à une modulation plus modérée mais distribuée dans l'ensemble de l'hexagone de droite. La modulation électrique, à l'instar de la génération de NPL, n'est plus confinée spatialement au point d'excitation mais se déploie dans la cavité. On observe également que l'intensité NPL le long de l'hexagone de gauche, qui correspond à la partie supérieure du graphique, n'est pas affectée par la modulation car probablement trop éloignée de l'électrode. À noter que dans cet exemple, l'échantillon est dans un état où la commande en tension positive engendre une exaltation du signal NPL.

La figure 4.14 montre une autre séquence de commande positive de $5\ \text{V}$ modulée à $1\ \text{Hz}$, illustrant le fait que la modulation peut être maintenue sur une période de temps relativement longue de l'ordre de plusieurs minutes. De plus, comme dans le cas des modulations localisées à l'électrode, une fois activée la modulation délocalisée peut être interrompue et reprise ce qui signifie qu'il y a une persistance du phénomène. Nous venons donc de faire la première démonstration d'une modulation électrostatique distribuée d'un signal NPL généré de manière délocalisée par l'intermédiaire des plasmons de surface dans une cavité bidimensionnelle. À ce stade, l'activation du dispositif, et l'origine de la bascule de son comportement ne sont pas encore identifiés clairement. Dans la sous-section suivante, nous allons donc tenter d'identifier

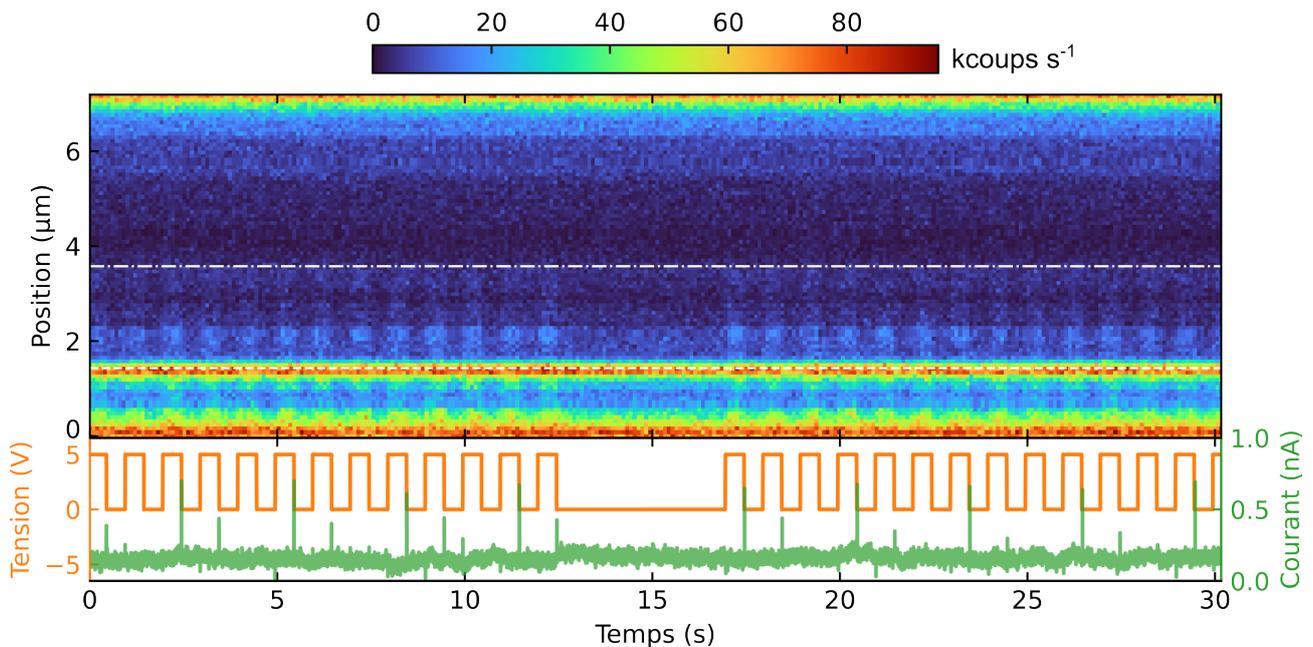


Figure 4.14. Modulation déportée de la réponse NPL de la cavité. Évolution temporelle de la réponse NPL le long du contour du DHE avec la commande électrique associée.

quels mécanismes parmi ceux présentés depuis le début du chapitre pourraient être à l'origine de ces phénomènes.

4.3.4 Origine de la modulation délocalisée

Variation de la densité de charge de surface

Afin de comprendre l'origine de la modulation NPL dans la cavité plasmonique bidimensionnelle, nous avons d'abord essayé d'obtenir une estimation de la variation de densité de charge de surface. Nous avons utilisé le logiciel COMSOL pour simuler l'effet de l'application d'une différence de potentiel de 5 V sur le DHE (calculs réalisés par A. Leray). La figure 4.15a montre le logarithme du module du champ ainsi calculé qui comme attendu peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10^8 V m^{-1} dans l'environnement proche de la structure. Nous avons ensuite pu simuler la variation de densité de charge de surface (figure 4.15b) qui s'avère être de l'ordre de $\Delta\sigma_{sim} \sim 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$, soit un ordre de grandeur plus faible que dans l'étude de AGREDA et al. [153]. À ce stade ne pouvons cependant pas remonter à une estimation de la variation de température car nous manquons d'information sur la température des électrons dans notre système. Pour pallier à ce problème, nous devons prévoir lors des prochaines campagnes expérimentales des mesures de spectres de NPL délocalisée afin d'en extraire la température des électrons en ajustant les données avec le modèle de rayonnement de corps noir. Il est cependant intéressant de noter que la densité de charge de surface possède une extension spatiale sur les bords adjacents à l'électrode qui est peut être à l'origine du phénomène de modulation distribuée décrit dans la sous-section 4.3.3.

Même si une telle variation de densité de charge pourrait potentiellement induire un changement de température électronique suffisant pour expliquer la variation de NPL, cette interprétation n'est toujours pas complète. Ce mécanisme ne devrait ni nécessiter une phase d'activation, ni faiblir au cours du temps. Ce comportement du dispositif laisse encore une fois transparaître un processus de diffusion non pris en compte dans les simulations. Enfin, le développement d'un nouveau modèle multi-physique permettrait de rendre compte de la perturbation par un champ électrostatique du champ proche des plasmons de surface excités optiquement dans la cavité. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la génération de NPL délocalisée est fortement corrélée à la présence d'un champ plasmonique intense, la perturbation de ce champ par la commande électrique pourrait être en parti responsable des modulations observées.

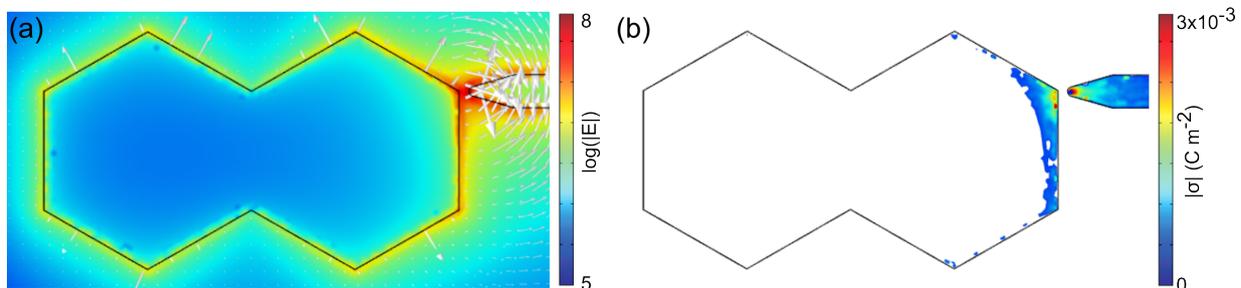


Figure 4.15. Simulation de l'effet du champ électrostatique sur la cavité plasmonique. (a) Distribution de la norme du champ électrique lors de l'application d'une différence de potentiel de 5 V. (b) Calcul de la variation de densité de charge de surface induite dans la cavité en valeur absolue. Simulations réalisées par A. Leray.

Modification de l'environnement de la cavité

Comme dans le cas des memristors plasmoniques, la réponse optique de la cavité pourrait être affectée par la croissance d'un filament entre les deux électrodes [142; 143]. Afin de confirmer le caractère non destructif de nos expériences nous faisons un contrôle systématique des échantillons au MEB. La figure 4.16 montre un DHE (a) avant et (b) après plusieurs heures de modulation. La commande appliquée au DHE est restée dans la limite des 5 V qui permet l'activation du phénomène. En comparant les deux images MEB, nous n'observons aucun changement morphologique majeur au niveau de la cavité ou des électrodes. Les encarts sur la figure montrent un zoom sur la région de l'électrode d'excitation sur laquelle aucune trace de filament ou d'agrégats métalliques n'est visible dans l'interstice de 60 nm. Nous pouvons donc affirmer que nous sommes restés dans un régime non destructif, aussi bien au niveau de la commande électrique que du pompage optique de la cavité.

Les mesures de courant n'ont pas permis non plus d'identifier la création d'un chemin de conduction engendré par des défauts créés lors du fort stress électrique subit par la couche d'oxyde ($\sim 10^8 \text{ V m}^{-1}$). Même si nous n'avons pas atteint un régime de basse résistance, nous ne pouvons pas affirmer que la couche d'oxyde n'a pas été endommagée. Au contraire, la phase d'activation nécessaire et les différents temps caractéristiques de la modulation démontrent que le diélectrique doit être préparé. Il existe des techniques optiques non destructives pour identifier

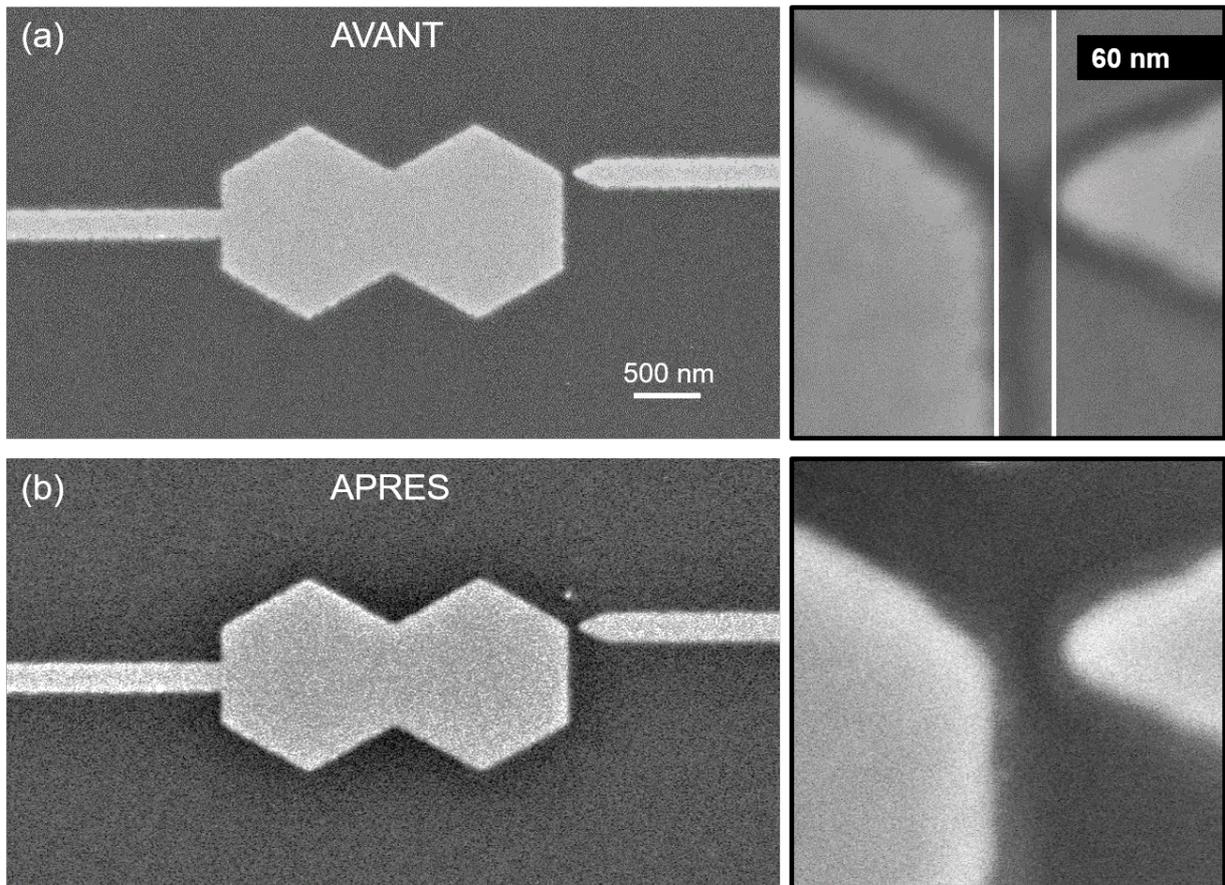


Figure 4.16. Illustration du caractère non destructif de la commande électrique. Images MEB de la cavité plasmonique (a) avant et (b) après plusieurs heures d'application d'un champ électrique pour moduler la NPL. Les encarts de droite montrent un zoom sur la région de l'électrode.

la présence de ces défauts dans la couche d'oxyde, et qui pourraient être implémentées lors des prochaines campagnes expérimentales. Les défauts engendrés par l'application d'un champ électrique intense sur une structure MIM peuvent être notamment identifiés dans la signature spectrale de la photoluminescence émise par le substrat [163]. Cette méthode est simple à mettre en place sur le banc expérimental déjà existant, en insérant l'acquisition d'images confocales de PL entre les séquences de commande électrique. Une autre méthode basée sur la mesure de spectre en champ sombre a également déjà été utilisée pour suivre en temps réel l'évolution des lacunes d'oxygène dans une couche d'oxyde stressée électriquement [164].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré une nouvelle méthode pour reconfigurer la génération de NPL délocalisée dans la cavité plasmonique bidimensionnelle. Nous avons tout d'abord montré qu'il est possible de moduler électriquement la génération de NPL délocalisée à plus de $1\ \mu\text{m}$ du point d'excitation optique par l'intermédiaire des plasmons de surface. Cette modulation est réalisée par l'application d'un champ électrique intense ($\sim 10^8\ \text{V m}^{-1}$) entre la cavité et une électrode placée à proximité. Nous avons identifié un premier régime de modulation confiné au niveau de l'électrode d'excitation. Nous avons également observé un second régime pour lequel la modulation n'est plus confinée, mais s'étend à plusieurs centaines de nanomètres de l'électrode excitatrice. Les critères pour activer l'un ou l'autre des régimes n'ont pas encore été clairement identifiés et nécessitent de plus profondes investigations. Pour les deux régimes, il est possible de basculer entre une exaltation et une diminution de la réponse non linéaire en changeant simplement la polarité de la commande électrique. Des simulations ont montré que l'application d'un champ électrostatique agit sur la densité de charge de surface dans la région de l'électrode. Ces changements ont été associés dans une étude antérieure [153] à une modification de la température des électrons. La modulation pourrait donc en partie s'expliquer par un contrôle électrique de la température des électrons à la surface de la cavité, qui comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents détermine le profil d'émission de photoluminescence non linéaire. Cependant la phase d'activation, la bascule entre les différents régimes et certaines dynamiques lentes dans la modulation laissent envisager l'implication de phénomènes de création et de diffusion de défauts dans la couche d'oxyde. Ces hypothèses semblent se confirmer dans une étude récente [165] réalisée au sein du laboratoire ICB, qui a permis de montrer que les mesures de NPL corrélées à celles de courant sont une sonde réactive à l'échelle atomique de la dynamique de création et destruction de pont de conduction dans des dispositifs memrésistifs plasmoniques. Même si des études complémentaires doivent être menées pour aboutir à une meilleure compréhension du phénomène de modulation électrostatique de la NPL dans une cavité plasmonique bidimensionnelle, ce chapitre ouvre la porte au développement d'une nouvelle génération de calculateurs électro-plasmoniques ultra-compacts.

Chapitre 5

Étude de la photoluminescence non linéaire dans des couches minces d'oxyde d'indium-étain

Sommaire

5.1	Motivations	84
5.2	Oxyde d'indium-étain : propriétés et applications	85
5.3	Implantation de Ga dans la couche mince d'ITO	86
5.4	Caractérisation de la réponse non linéaire de l'ITO	87
	5.4.1 Effet de la dose sur la réponse NPL	87
	5.4.2 Effets de bords et sensibilité en polarisation	91
5.5	Les origines de la génération de NPL dans l'ITO modifié	93
5.6	Conclusion	98

5.1 Motivations

Dans ce chapitre nous portons notre attention sur l'émission de photoluminescence non linéaire dans des couches minces d'oxyde d'indium-étain (ITO). Avant de décrire les propriétés électriques et optiques de l'ITO, intéressons-nous aux raisons qui nous ont amenés à réaliser cette étude. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, notre intérêt se porte initialement sur l'étude de la réponse non linéaire des cavités plasmoniques modales et de leurs applications pour le traitement tout-optique de l'information. Les panneaux (a) et (b) de la figure 5.1 sont des images de microscopie électronique à balayage qui rappellent les étapes principales de fabrication de ce type de cavités. On y voit une plaquette d'or cristallin de $7.5\ \mu\text{m}$ de côté, reposant sur un substrat ITO/verre, avant et après gravure d'une double cavité hexagonale semblable à celles vues dans les chapitres précédents. Les bords de la plaquette d'origine sont mis en évidence par le contour rouge. La zone balayée par le faisceau ionique lors de l'étape de gravure est délimitée par le contour bleu. Comme le motif ne s'adapte pas parfaitement à la forme de la plaquette, nous pouvons distinguer deux types de zones gravées : (1) les zones où initialement il y avait à la fois de l'or et de l'ITO et (2) celles où il y avait seulement de l'ITO.

Si maintenant on s'intéresse à la réponse non linéaire de cette structure, nous pouvons observer un problème récurrent lors des premières campagnes de fabrication. La figure 5.1c est la cartographie confocale de photoluminescence non linéaire de l'échantillon montré en figure 5.1b. Au lieu d'obtenir une réponse NPL localisée au DH central, comme c'était le cas dans le chapitre 2, nous observons ici un bruit de fond NPL important qui couvre une large zone au delà de la réponse de la cavité. Grâce au contour rouge, il parait évident que le signal provient des régions (1) correspondantes à l'ancienne plaquette d'or. Nous avons donc associé ce fort signal NPL à des résidus d'or restants, attribuables à une sous gravure de la plaquette. Ce problème a pu être corrigé par la suite en ajustant la dose de gravure. Cependant un détail sur cette image a attiré notre attention : un signal faible mais non nul provient des zones (2) comprises entre les contours bleu et rouge. Pour s'assurer que ce signal n'est pas d'une quelconque manière dû aux résidus d'or, nous avons décidé de reproduire le motif de gravure directement sur une zone vierge du substrat et de regarder sa réponse NPL. Bien que cette dernière soit inférieure de plusieurs ordres de grandeur au bruit de fond induit par les résidus d'or, nous avons été en mesure de la détecter (figure 5.1d). On voit clairement sur cette image que le motif balayé par le faisceau d'ion Ga donne une réponse NPL supérieure à celle du substrat vierge.

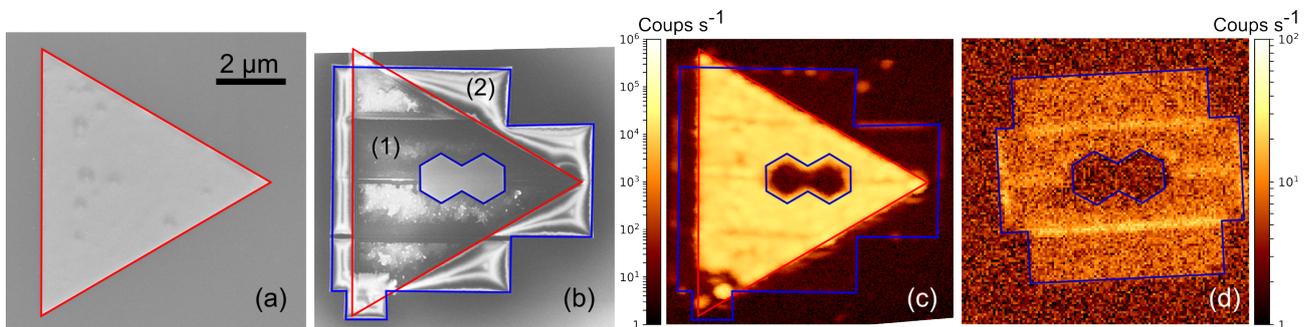


Figure 5.1. Image MEB d'une plaquette d'or de $7.5\ \mu\text{m}$ de côté (a) avant et (b) après gravure au FIB d'une double cavité hexagonale. (c) Image confocale de NPL de la structure présentée en (b). (d) Image confocale NPL du motif de DH directement gravé dans la couche d'ITO. Le contour rouge délimite la position de la plaquette d'origine et les bleus définissent la zone de gravure au FIB.

Dans ce chapitre nous allons donc essayer de comprendre comment activer cette réponse optique non linéaire dans des couches minces d'ITO et quel est le rôle de la gravure dans ce phénomène. Dans un contexte plus général, ce chapitre peut contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de la génération de photoluminescence non linéaire indépendamment du matériau considéré.

5.2 Oxyde d'indium-étain : propriétés et applications

L'ITO fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [166; 167]. Utilisé en couche mince (10–100 nm), il offre à température ambiante un bon compromis entre faible résistivité (10^{-4} – 10^{-5} Ω cm) [168–170] et transparence dans le visible (transmittance $> 80\%$) [171–173]. On le retrouve donc dans la fabrication d'écrans tactiles [174–176], d'écrans d'affichage LCD [177–180], d'OLED [168; 181] et de laser [182]. Dans le domaine des énergies, il entre dans la composition des panneaux photovoltaïques [183; 184], des panneaux thermoélectriques [185; 186] ou encore des vitres intelligentes électrochromes [187]. Ce TCO trouve également des applications dans les biocapteurs [188; 189].

L'ITO est un oxyde métallique In_2O_3 dopé à l'étain ($\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$) qui se comporte comme un semi-conducteur de type-N à large bande interdite [190–192], typiquement 3.6 à 4.2 eV [168; 169; 193; 194]. On le trouve généralement sous forme cristalline possédant une structure cubique bixbyite proche de celle de l' In_2O_3 pur [191; 192], mais également sous forme amorphe, ce qui n'entraîne pas de changements majeurs dans sa structure de bande électronique [195; 196]. En revanche, la composition de l'ITO affecte énormément ses propriétés optiques et électriques. La composition dicte le nombre de porteurs de charge, typiquement 10^{19} – 10^{22} cm^{-3} , et leur mobilité pouvant varier de l'ordre de 1–100 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [170; 171; 197]. Pour contrôler cette composition, il existe une grande variété de méthodes de dépôt et de traitements post-déposition : évaporation thermique [198], évaporation assistée par faisceau d'électrons [199], pulvérisation pyrolitique [200], pulvérisation magnétron RF ou DC [171; 201], dépôt par laser pulsé [168], méthode de réaction de l'état solide [169], méthode Sol-Gel [193]. L'ITO s'utilise aussi bien sous forme de film que sous forme de nanobâtonnets [202] ou encore de nanoparticules [203; 204].

En optique non linéaire, l'ITO est utilisé pour la génération d'harmonique secondaire (SHG) et tertiaire (THG) [205; 206]. Depuis quelques années, les recherches dans ce domaine se sont tournées vers l'utilisation de l'ITO dans des conditions où la permittivité réelle du matériau devient quasiment nulle, cette condition s'appelle la condition "epsilon near-zero" ou ENZ [207; 208]. La condition ENZ de l'ITO se réalise dans la région NIR du spectre. Cette condition ENZ donne naissance à une réponse non linéaire exaltée et ultra-rapide autorisant des modulations de l'ordre du THz, intéressantes pour des applications dans le traitement tout-optique de l'information [202; 209]. Ces effets non linéaires peuvent être attribués à une modification de la distribution en énergie de la bande de conduction comme une conséquence du réchauffement des électrons induit par l'absorption d'un laser [210]. Peu d'études ont été réalisées sur les propriétés optiques non linéaires de l'ITO dans le visible [202; 211], et à notre connaissance aucune ne fait mention d'émission de lumière secondaire dans cette gamme.

5.3 Implantation de Ga dans la couche mince d'ITO

Les lamelles de verre couvertes d'une couche mince d'ITO de 10 nm d'épaisseur, utilisées pour fabriquer les DH dans les chapitres précédents, ont été achetées chez Diamond Coatings Ltd (West Midlands, UK). La couche d'ITO a une résistivité donnée par le fabricant d'approximativement 1 k Ω /carré et une transmission supérieure à 80% dans la gamme de longueurs d'ondes de 450 à 700 nm. Pour pouvoir identifier les causes de l'émergence du signal NPL dans la couche d'ITO, la composition des substrats avant gravure a été caractérisée sur la plateforme ARCEN-CARNOT du laboratoire ICB. Des mesures de diffraction des rayons X n'ont pas permis de mettre en évidence un état cristallin de la couche (mesures réalisées par N. Geoffroy). Il est probable que de part sa faible épaisseur, l'ITO déposé sur le substrat de verre soit dans une phase amorphe.

La composition chimique de la couche a elle été mesurée par spectrométrie photoélectronique X (XPS) en utilisant deux sources différentes, la raie K α de l'aluminium à 1486.7 eV et la raie K α du chrome à 5414.8 eV. Les positions respectives des niveaux 3d_{5/2} de l'indium (444.3 eV) et de l'étain (486.1 eV) révèlent la présence de Sn⁴⁺ et In³⁺, identifiés [212] comme SnO₂ et In₂O₃ avec les proportions d'éléments suivantes : O (54 %at), In (43 %at) et Sn (3 %at). Pour confirmer l'homogénéité de la couche d'ITO dans la profondeur, ainsi que son épaisseur nominale de 10 nm, nous avons réalisé un profil de profondeur XPS. La figure 5.2 montre les concentrations en %at des éléments pertinents en fonction de la profondeur obtenue par pulvérisation d'ions Ar. La profondeur de gravure est déterminée à partir du temps de pulvérisation en utilisant le taux de gravure du SiO₂ comme référence. En dessous de 8 nm, on distingue une couche d'ITO homogène principalement composée d'oxygène, d'indium et d'étain dans les proportions indiquées ci-dessus. Autour de 10 nm, on voit clairement un changement dans la composition chimique de la couche qui indique la transition entre la couche d'ITO et le substrat de SiO₂. Les concentrations d'In et de Sn chutent rapidement à zéro, tandis que l'O et le Si augmentent jusqu'à atteindre une valeur stable au delà de 12 nm. On note également la présence de quelques %at de sodium dans le verre. La différence de concentration observée pour l'In au niveau de la surface (abscisse 0 nm) est due à une pollution au carbone.

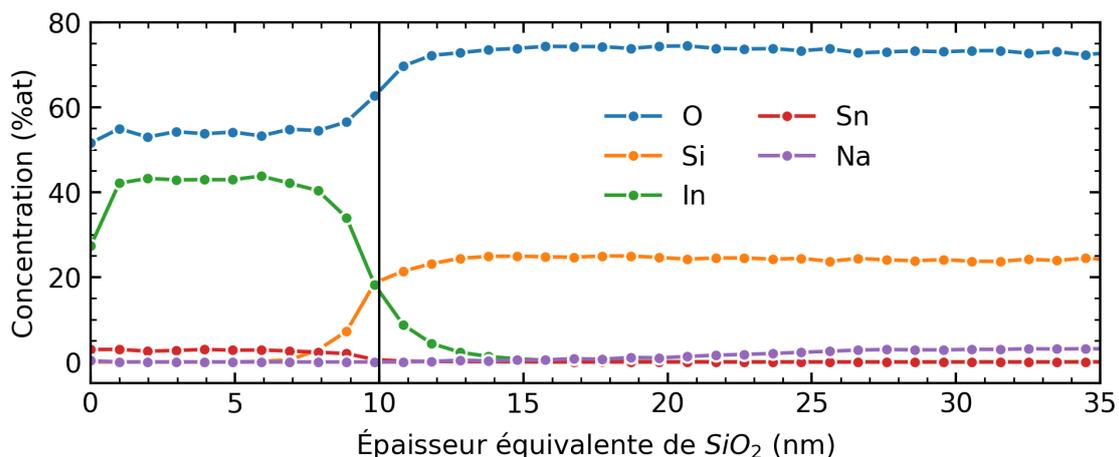
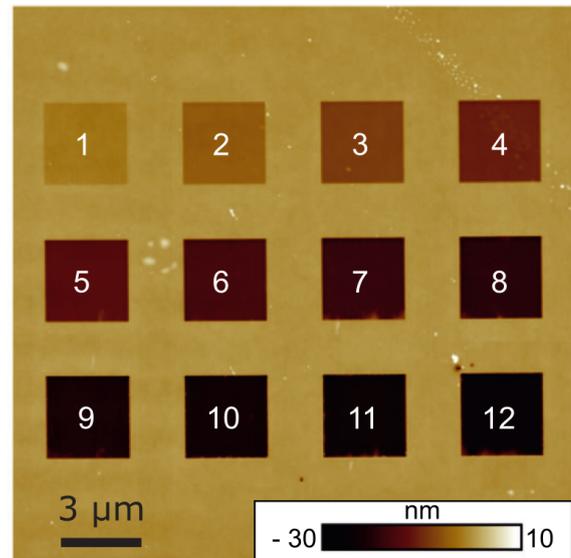


Figure 5.2. Profil XPS des concentrations chimiques en fonction de la profondeur pour les éléments pertinents du substrat ITO/verre : O, Si, In, Sn et Na. Le profil XPS est obtenu par pulvérisation d'ions Ar. Étude réalisée par O. Heintz, plateforme ARCEN-CARNOT, ICB.

Le motif étudié consiste en un réseau de 4×3 carrés gravés au FIB avec un procédé similaire à celui décrit dans le chapitre 2. Les paramètres utilisés pour la gravure sont un courant nominal de 7 pA et une tension d'accélération de 30 kV. La figure 5.3 est une image topographique de microscopie à force atomique de l'échantillon, qui montre l'arrangement du réseau de carrés. Chaque carré couvre une aire de $9 \mu\text{m}^2$ et est espacé des autres carrés d'une distance de $2 \mu\text{m}$ pour éviter tout effet de proximité. La dose de gravure varie entre 6.3 pC cm^{-2} et 76.1 pC cm^{-2} du 1er au 12e carré, par incrément constant de 6.34 pC cm^{-2} .

Figure 5.3. Image topographique AFM présentant le réseau de 4×3 carrés de $9 \mu\text{m}^2$ de surface chacun, gravé au FIB dans une couche mince d'ITO de 10 nm d'épaisseur. Du carré 1 au 12 la dose de gravure augmente de 6.3 à 76.1 pC cm^{-2} par pas de 6.34 pC cm^{-2} . Image réalisée par N. Pocholle, plateforme ARCEN-CARNOT, ICB.



5.4 Caractérisation de la réponse non linéaire de l'ITO

La gravure de la couche d'ITO peut impacter plusieurs aspects comme son épaisseur bien évidemment, mais possiblement sa composition et sa rugosité de surface. Ces paramètres déterminent les propriétés optiques de la couche, nous allons donc tenter d'identifier quels changements sont responsables de l'émergence du signal NPL.

5.4.1 Effet de la dose sur la réponse NPL

Nous commençons par examiner l'évolution du signal NPL avec la dose de gravure des ions Ga. La réponse NPL du film d'ITO exposé au FIB est étudiée avec le banc optique esquissé dans la figure 5.4. Le banc est identique à celui décrit dans la section 2.2.1 du chapitre 2. Brièvement, le montage utilise un laser pulsé femtoseconde réglé à 810 nm pour exciter la couche mince. La polarisation et l'intensité du laser au niveau de l'échantillon sont contrôlées par la combinaison d'un cube polarisant et de deux lames demi-onde. Dans ce chapitre, nous utilisons le mode d'imagerie confocale et le mode de spectroscopie en redirigeant l'émission secondaire soit vers une APD, soit vers un spectromètre. Le banc permet donc d'analyser la distribution spectrale et spatiale de l'émission de NPL dans l'ITO. Il permet également de caractériser sa dépendance en puissance avec le laser, ce qui comme nous le verrons dans la section 5.5 permet la discussion sur l'origine de la nature non linéaire de cette luminescence.

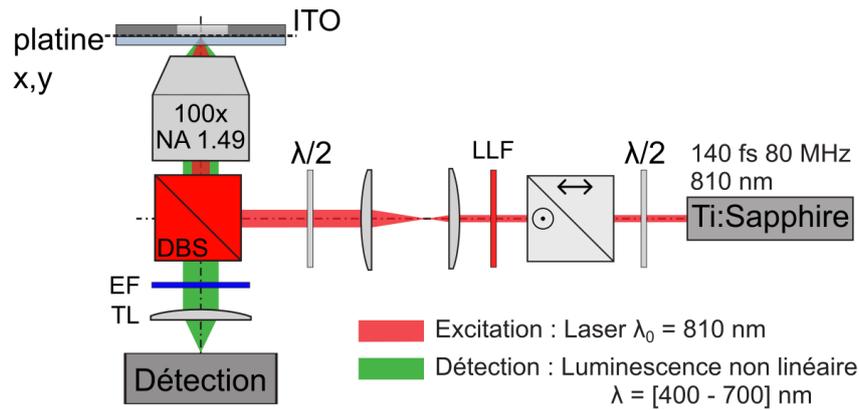


Figure 5.4. Schéma du banc expérimental utilisé pour l'étude de la réponse non linéaire de l'ITO.

Impact de la rugosité sur l'émission de NPL

La figure 5.5a est une cartographie confocale, intégrée spectralement, de la NPL émise par le réseau de carrés exposés au FIB vu en figure 5.3. Le faisceau laser incident est polarisé linéairement le long de l'axe horizontal avec une puissance d'environ 0.7 mW à l'échantillon. La modification de la couche mince d'ITO induite par le FIB a un effet marqué sur l'émission de NPL dont les principales caractéristiques sont clairement visibles sur la figure 5.5a. Aucune NPL détectable n'est émise des zones de l'ITO qui n'ont pas été exposées au faisceau d'ions Ga. Initialement à la dose la plus faible ($D_1 = 6.3 \text{ pC cm}^{-2}$, carré n°1) la NPL se démarque à peine du bruit de fond, mais l'amplitude de la réponse non linéaire augmente avec la dose de gravure jusqu'à un maximum qui se situe à $D_4 = 25.4 \text{ pC cm}^{-2}$. Sur la première ligne du réseau, la NPL est émise de manière homogène depuis l'ensemble des surfaces exposées de $3 \mu\text{m}^2 \times 3 \mu\text{m}^2$. Au delà de D_4 , l'amplitude du signal NPL collecté depuis l'intérieur des zones gravées décroît rapidement en dessous du bruit de mesure. À $D_7 = 44.4 \text{ pC cm}^{-2}$, la NPL est principalement détectée sur les bords des motifs et aucun signal significatif n'est mesuré depuis l'intérieur. Contre-intuitivement, seuls les bords alignés avec la polarisation produisent de la NPL qui devient extrêmement intense avec l'augmentation de la dose de gravure. Cette observation

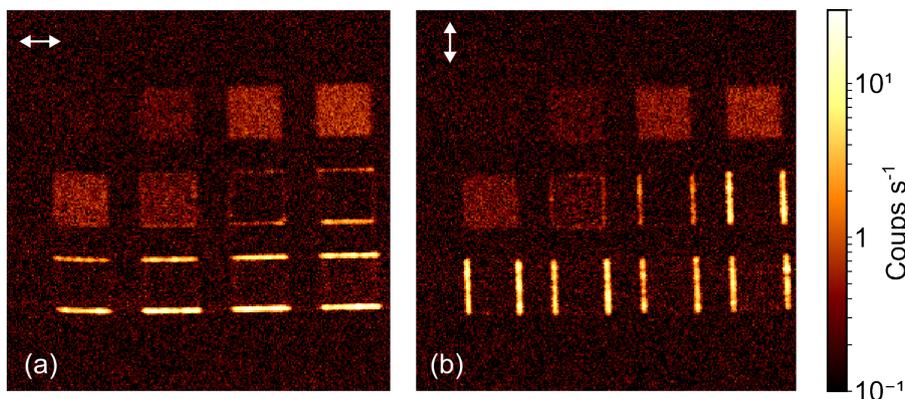


Figure 5.5. Réponse NPL du réseau de 12 carrés gravés présenté en figure 5.3. (a,b) Images NPL confocales acquises avec une polarisation du faisceau incident (a) horizontale et (b) verticale. L'échelle de couleur est logarithmique.

se confirme lorsque l'on tourne la polarisation de 90° (figure 5.5b) seuls les bords verticaux s'illuminent. En revanche, pour les carrés ayant une dose $D < D_7$, quasiment aucune différence n'est visible dans l'émission de NPL entre les deux états de polarisation du faisceau incident. L'effet de la polarisation sur l'émission de NPL dans l'ITO dopé au Ga est discuté plus en détail dans la sous-section 5.4.2.

L'évolution non monotone du signal non linéaire avec la dose implique plusieurs paramètres. La gravure au FIB augmente certainement la rugosité des couches de verre et d'ITO. Cela pourrait expliquer l'augmentation de la NPL sur la ligne supérieure du réseau de la figure 5.5. En comparaison, l'intensité NPL émise par des films d'or est supérieure pour des surfaces rugueuses. Généralement, la réponse non linéaire est amplifiée par l'exaltation du champ local produit par la rugosité de la surface [3]. Cependant, les résonances localisées assistées par les plasmons de surface ne sont pas mises en jeu ici puisque la fréquence plasma de l'ITO se situe dans l'infra-rouge [213]. D'autre part, augmenter la dose de gravure conduit à la diminution de l'épaisseur de la couche d'ITO jusqu'à sa disparition complète. Ceci passe par un processus de maillage, c'est-à-dire une gravure non homogène de la couche, qui est responsable de la diminution graduelle du signal NPL au delà de la dose D_4 . De même, l'absence totale de NPL provenant de l'intérieur des carrés gravés avec une dose $D \geq D_7$ est cohérente avec la suppression totale du matériau responsable de cette émission, en l'occurrence l'ITO.

Ces hypothèses sont confirmées par le graphique montré en figure 5.6. Les profondeurs de gravure (noir) et les rugosités (rouge) moyennes ont été estimées en fonction de la dose à partir d'images AFM hautes résolutions. Ces grandeurs sont comparées à l'intensité NPL totale (bleu) intégrée sur une aire de $4\mu\text{m}^2$ au centre de chaque élément du réseau de carré. La rugosité de la couche d'ITO d'origine est de 0.18 nm et correspond à la dose $D = 0\text{ pC cm}^{-2}$ sur l'axe des abscisses. Clairement, la rugosité apparait croissante avec la dose et est corrélée avec une augmentation de l'intensité NPL jusqu'à la dose D_4 . D_4 , correspond à une profondeur de gravure

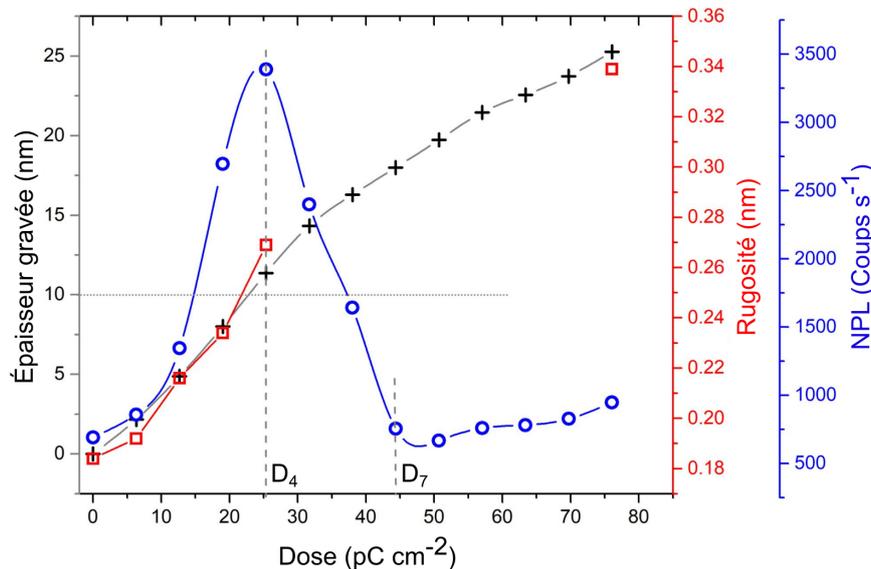


Figure 5.6. Évolution de la profondeur de gravure (noir), de la rugosité (rouge) et de l'intensité NPL (bleu) en fonction de la dose de gravure. La mesure de NPL ne tient pas compte du signal émit par les bords de gravure. La ligne horizontale matérialise l'épaisseur nominale de la couche d'ITO, et la ligne verticale met en avant la dose pour laquelle le signal NPL est maximisé à l'intérieur de la zone gravée.

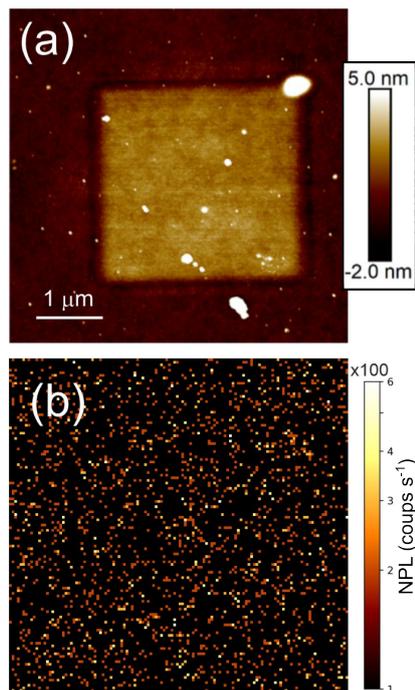


Figure 5.7. Impact de la rugosité sur la réponse NPL. (a) Image AFM d'une zone de $9\mu\text{m}^2$ d'ITO non exposée au FIB mais balayée plusieurs fois par le laser à son intensité maximale. La surface concernée s'est épaissie de 2.3 nm et sa rugosité a augmenté de 0.21 nm. (b) Image confocale de la même zone ne montrant aucun signal NPL mesurable.

de 11 nm, soit une épaisseur équivalente à celle de la couche d'ITO. Cela signifie que la majeure partie de l'ITO a été retirée, c'est pourquoi après cette dose le signal NPL décroît rapidement car les derniers résidus d'ITO sont supprimés. Pour des doses $D \geq D_7$, il n'y a plus du tout d'ITO et le faisceau d'ions grave uniquement le substrat de SiO_2 . La NPL n'est plus émise depuis le centre de la zone de gravure où il ne persiste qu'une surface rugueuse de verre.

L'augmentation de la rugosité des zones gravées au FIB est concomitante avec l'implantation d'ion Ga^+ dans la surface. Afin de décorrélérer ces deux effets, nous avons augmenté localement la rugosité d'une zone de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ d'ITO vierge, en balayant rapidement et de manière répétée la surface avec le laser à forte fluence (27MW cm^{-2}) pour atteindre le seuil de photo-modification. La figure 5.7a est une image AFM de la zone modifiée optiquement, présentant une épaisseur additionnelle de 2.3 nm avec une rugosité de 0.21 nm confirmant l'action du laser à haute intensité sur la surface. Si on compare cette rugosité à la figure 5.6, elle devrait être à l'origine d'un signal NPL appréciable. Pourtant, l'image confocale de NPL de la même région (figure 5.7b) montre une réponse homogène équivalente au bruit du détecteur. Un film rugueux d'ITO sur un substrat de SiO_2 n'est donc pas une condition suffisante pour voir l'émergence d'un signal NPL. Cela suggère que l'implantation des ions de gallium dans le substrat ITO/ SiO_2 joue un rôle dans l'apparition de cette luminescence.

Impact de l'implantation d'ions Ga

Pour comprendre le rôle de l'implantation du gallium dans l'apparition de cette luminescence, nous avons fait une cartographie élémentaire de l'échantillon par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Contrairement aux mesures XPS réalisées précédemment dont la taille de sonde est d'environ $20\mu\text{m}$, ces mesures EDX permettent d'obtenir les proportions des éléments chimiques présents localement. La figure 5.8 montre les cartographies de distribution des éléments pertinents : Ga, In, O et Si. Comme attendu, la carte élémentaire du Ga montre une augmentation de la concentration de ce dernier dans le substrat avec la dose de gravure. Ceci est concomitant avec la diminution de la concentration d'indium, représentatif de la couche d'ITO, par effet de pulvérisation. La carte de l'oxygène est globalement constante, avec des variations subtiles au niveau des gravures, car l'oxygène est un élément présent en grande quantité à la fois dans le verre (SiO_2) et dans l'ITO (SnO_2 et In_2O_3). Enfin, on voit que le signal du silicium émerge au fur et à mesure que la couche d'ITO est retirée car sa détection devient plus efficace.

La figure 5.8 démontre de manière non ambiguë que des ions Ga ou des amas de gallium seuls, ne produisent pas de NPL d'eux mêmes car les cartographies EDX divergent des cartographies NPL montrées en figure 5.5. Si la concentration de Ga implanté augmente progressivement avec

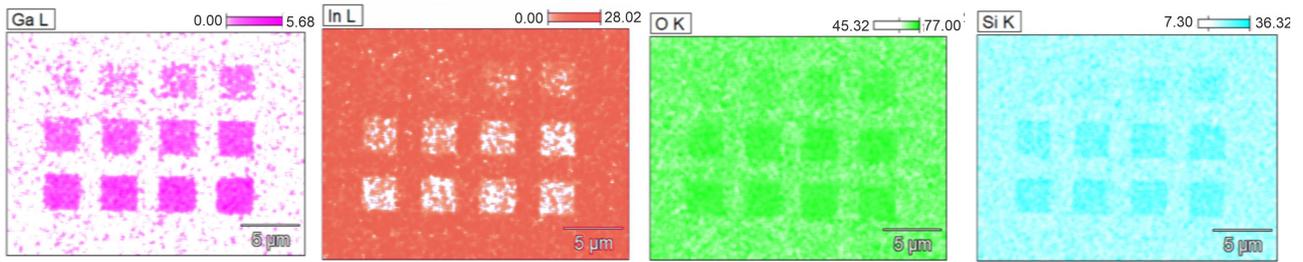


Figure 5.8. Cartographie de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie des éléments pertinents du substrat ITO/verre : Ga, In, O et Si. Les échelles de couleur sont en pourcentage atomique. Étude réalisée par R. Chassagnon, plateforme ARCEN-CARNOT, ICB.

la dose, nous avons vu précédemment qu'au delà d'un certain seuil, quand $D > D_4$, le signal NPL diminue brutalement pour revenir au niveau du bruit de fond. Néanmoins, les atomes de gallium implantés durant le processus de gravure agissent probablement comme des dopants dans la matrice amorphe d'ITO. Pour le 4e carré correspondant à la dose D_4 , le pourcentage atomique de gallium atteint 1.45% (valeur extraite de la figure 5.8) dans le volume sondé. Le dopage au gallium d'oxyde d'indium à faible pourcentage a été lié à une augmentation de la conductivité [185]. Plus spécifiquement, le $\text{Ga}:\text{In}_2\text{O}_3$ présente une densité d'états distinctive avec une fermeture de la bande interdite et une transition du matériaux vers un état comparable aux métaux [192; 214]. La distorsion de la structure de bande électronique de l'ITO par les ions Ga^+ pourrait raisonnablement expliquer l'apparition du signal NPL dans les zones exposées au faisceau ionique.

5.4.2 Effets de bords et sensibilité en polarisation

Dans cette section, nous examinons l'intense réponse NPL émanant des bords de gravure pour des doses $D \geq D_7$, vue en figure 5.5. Le signal NPL est produit seulement par les bords alignés avec l'axe de polarisation du faisceau incident. Dans le cas des métaux c'est l'inverse qui se produit, la NPL émise par un bord métallique est maximisée lorsque la polarisation est perpendiculaire à celui-ci car cela favorise l'exaltation et le confinement du champ électrique local [86]. La figure 5.9a est une image AFM d'une structure en forme de roue où chaque branche rectangulaire est gravée dans le substrat d'ITO. Cette structure à symétrie circulaire a été spécifiquement conçue pour étudier l'effet de la polarisation sur la réponse des bords de gravure. Les branches sont espacées de 30° et la dose utilisée est supérieure à D_7 afin de garantir une gravure complète des 10 nm de la couche. Les panneaux (b-d) de la figure 5.9 montrent les cartographies confocales de NPL acquises pour différentes polarisations du faisceau incident précisées par les doubles flèches blanches. Les images confocales montrent de manière univoque qu'une composante du champ électrique doit être alignée avec un bord pour que celui-ci produise de la NPL. Lorsque la polarisation est horizontale, figure 5.9c, les bords longs des branches "3" et "9" brillent alors que pour les branches "6" et "12" ce sont les bords courts qui émettent de la NPL. Si on tourne la polarisation de 90° , figure 5.9d, c'est maintenant l'inverse qui se produit. Dans les deux cas, si les bords longs présentent une intensité homogène de part et d'autre des tranchés, on observe qu'il y a une dissymétrie au niveau des bords courts (flèches bleues). Ce point est expliqué un peu plus bas dans le paragraphe. Enfin notons aussi, que l'extinction des bords orthogonaux à la polarisation n'est pas totale sur le panneau 5.9b, à cause de la réduction du degré de polarisation induite par la séparatrice dichroïque lorsque la polarisation est inclinée

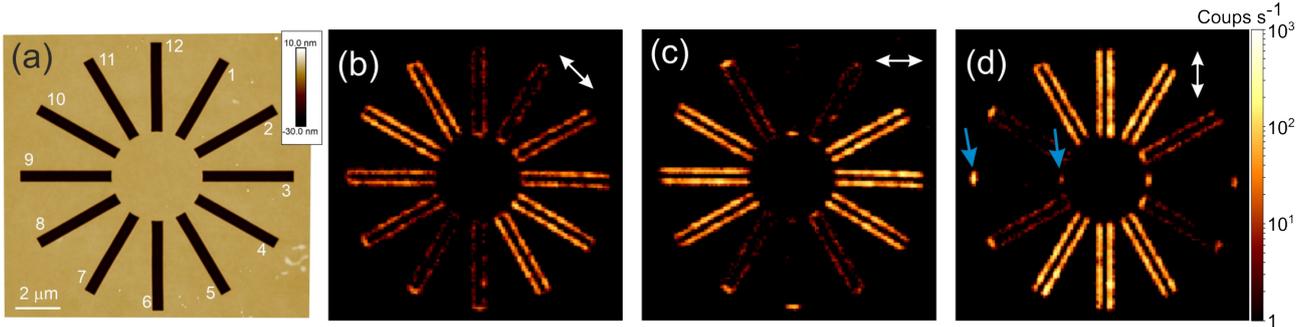


Figure 5.9. Dépendance en polarisation du signal NPL émis par la couche d'ITO. (a) Image AFM d'un motif à symétrie circulaire gravé au FIB dans la totalité de la couche d'ITO. Cartographies NPL correspondantes acquises avec une polarisation du faisceau incident à (b) 45°, (c) 0° et (d) 90° (flèches blanches). Les flèches bleues mettent en évidence la dissymétrie induite par la direction de balayage du faisceau d'ion (voir le texte pour plus de détail).

à 45° dans son plan d'incidence.

Lorsque la polarisation est alignée avec le bord, la marche diélectrique ITO/Air ne fournit pas le transfert de moment nécessaire. Nous concluons donc que le confinement et l'exaltation du champ électrique ne sont pas des prérequis pour produire une réponse NPL forte dans l'ITO modifié. Nous observons également que l'émission est partiellement polarisée le long du bord. En plaçant un analyseur devant l'APD, nous pouvons déterminer son degré de polarisation (DOP) :

$$DOP = \frac{I_{NPL}^{max} - I_{NPL}^{min}}{I_{NPL}^{max} + I_{NPL}^{min}} \quad (5.1)$$

où I_{NPL}^{max} et I_{NPL}^{min} sont les extrêmes des intensités NPL mesurées en tournant l'analyseur. Les deux extrêmes sont mesurés pour des directions orthogonales de l'analyseur.

Pour un semi-conducteur isotrope, le degré de polarisation d'un matériau luminescent est généralement dû à la présence de contraintes ou de dislocations [215]. Nous ne pouvons pas affirmer clairement si ces mécanismes peuvent être appliqués dans le cas du signal non linéaire discuté ici, mais il y a une corrélation entre la NPL et la morphologie locale du film d'ITO. Cette corrélation est représentée sur la figure 5.10 qui montre les profils de hauteurs et de NPL extraits de la branche "9". Les profils sont mesurés pour les deux directions (a) transverse et (b) longitudinale. Les pics d'intensité NPL coïncident avec la présence d'un renflement d'environ 1 nm de hauteur présent aux limites physiques de la zone gravée. Ce changement morphologique de l'ITO est produit durant le processus de gravure ionique. Le faisceau d'ion Ga est balayé de manière répétée sur la surface jusqu'à atteindre la dose d'exposition désirée. Le balayage est décomposé en un axe rapide (transverse) et un axe lent (longitudinal) comme schématisé en encart sur le panneau (b) de la figure 5.10. Le faisceau d'ion balaye rapidement une ligne transverse du motif avant de passer à la suivante. Une fois arrivé au bout du motif, le faisceau revient à la position de départ et recommence le processus. Le balayage longitudinal se fait de l'intérieur vers l'extérieur du motif pour les tranchées "6" à "11", et inversement pour les autres. Tandis que le profil de hauteur transverse moyen est homogène ce qui résulte en une réponse NPL équivalente de chaque côté de la cavité (figure 5.10a). Le profil longitudinal témoigne quant à lui de la dissymétrie de la méthode de gravure en présentant une différence entre le point de départ (à droite) et le point d'arrivée (à gauche). La surgravure au point de départ est due au stationnement du faisceau à chaque nouvelle boucle et est présente sur chacune des branches du

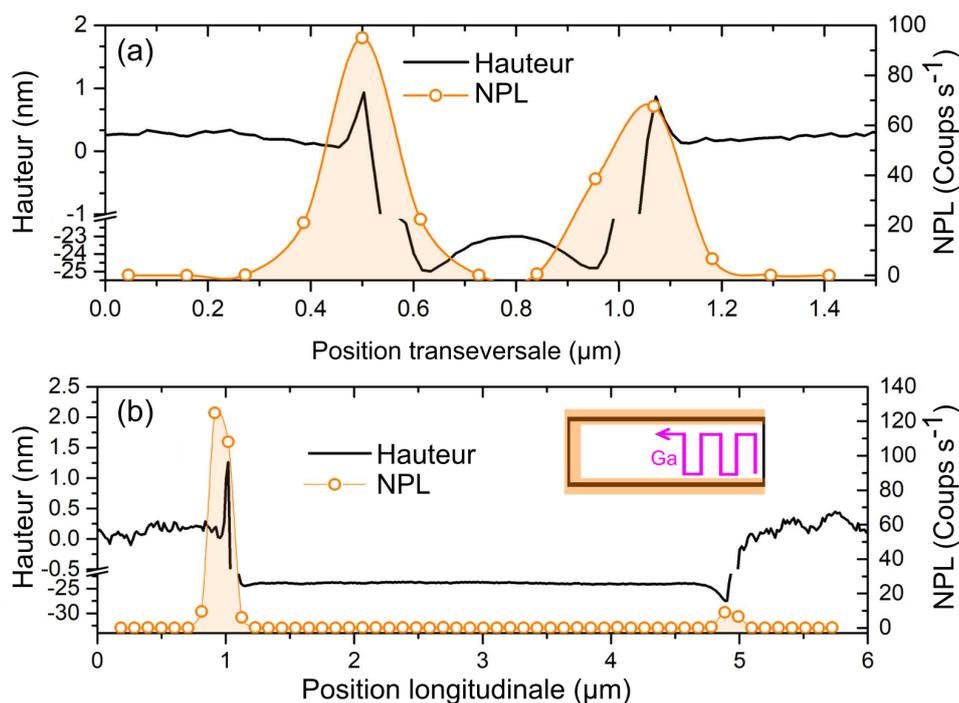


Figure 5.10. Comparaison des profils de hauteur et de NPL extraits de l'axe (a) transverse et (b) longitudinale de la branche horizontale numérotée "9" du motif de la figure 5.9. Les profils de hauteur sont extraits de la figure 5.9a. Le profil NPL de (a) (respectivement (b)) provient de l'image confocale NPL figure 5.9c (resp. d). Tous les profils sont moyennés sur la totalité de la longueur ou largeur de la branche "9".

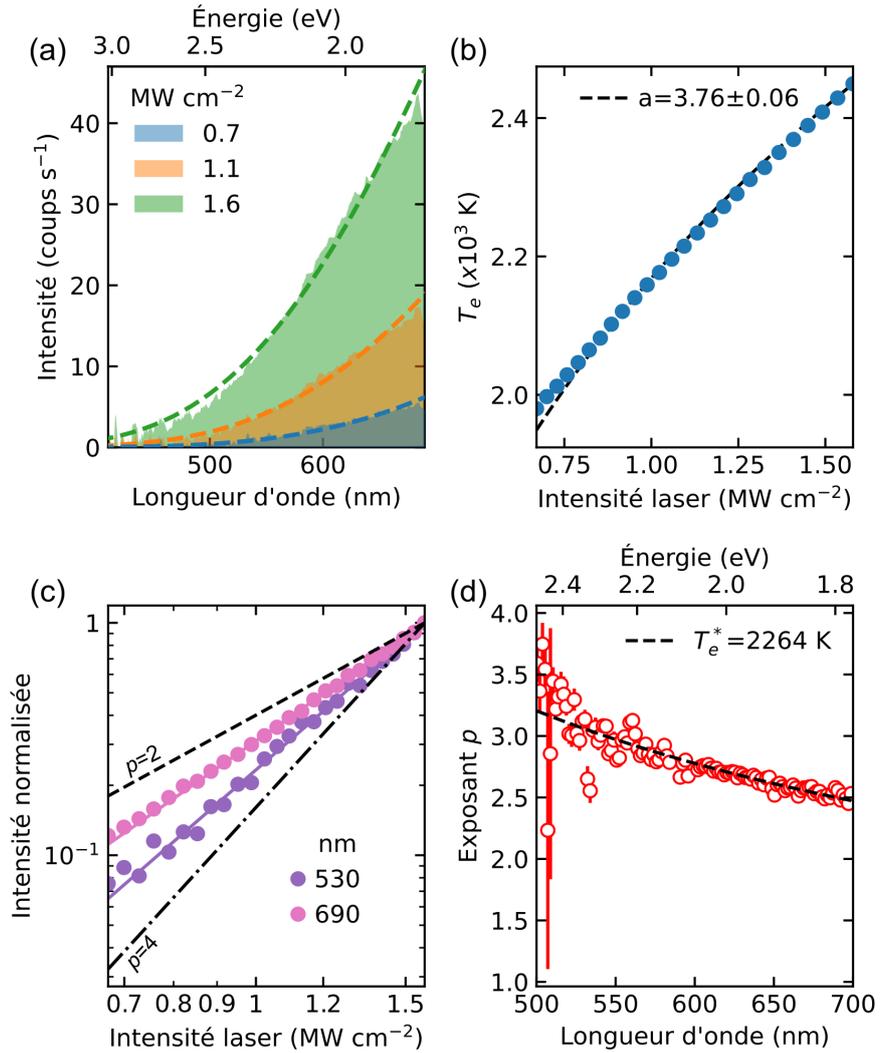
motif. Cette dissymétrie, mise en évidence sur la figure 5.5b (flèches bleues), se retrouve dans le profil longitudinal de la NPL. L'absence du renflement sur la droite du profil de hauteur de la figure 5.10b se traduit par une quasi absence d'émission de NPL.

5.5 Les origines de la génération de NPL dans l'ITO modifié

Dans cette dernière partie, nous abordons la question de l'origine de l'émergence du signal NPL, ainsi que la caractérisation de son degré de non linéarité. La dépendance en puissance du signal NPL est étudiée de manière approfondie, en enregistrant systématiquement le spectre d'émission de la série de carrés d'ITO gravés, pour différentes valeurs d'intensité du faisceau laser incident. La figure 5.11a montre les spectres NPL, du carré n°4 défini sur la figure 5.3, pour trois intensités caractéristiques de la gamme parcourue lors du balayage : la plus faible, la plus forte et une intensité intermédiaire. L'intensité maximale utilisée est toujours garantie pour rester en dessous du seuil de dommage irréversible, qui peut varier d'une zone à l'autre. Nous vérifions également que la zone sondée est intacte après une rampe de puissance en nous assurant que les images NPL confocales acquises avant et après l'expérience restent similaires.

La transmission de la lentille objectif et des différents filtres, ainsi que le rendement quantique de la caméra et du réseau de diffraction du spectromètre sont pris en compte pour corriger les spectres d'après les données constructeurs. Les spectres NPL, visibles en figure 5.11a, sont représentatifs du profil d'émission de l'ensemble des échantillons étudiés. De manière identique à ceux mesurés sur le film d'or dans le chapitre 1, les spectres mesurés sur l'ITO montrent une

Figure 5.11. (a) Spectres de NPL émis par des zones d'ITO gravées au FIB lors d'un balayage de l'intensité du laser incident. Les lignes en pointillé montrent l'ajustement des courbes expérimentales avec un modèle d'émission thermique. (b) Température électronique T_e extraite des ajustements en (a) en fonction l'intensité du laser incident. La ligne en pointillé est un ajustement d'une loi de puissance donnant la valeur du coefficient thermique a du matériau. (c) Variation de l'intensité NPL résolue spectralement en fonction de l'intensité du laser. Les lignes continues montrent les ajustements d'une loi de puissance utilisés pour déterminer l'exposant non linéaire p . (d) Dispersion de l'exposant p . La ligne en pointillé est un ajustement de l'équation 5.3 du modèle thermique.



diminution monotone de l'intensité NPL vers les longueurs d'onde courtes. Aucune modification du profil décroissant de la NPL, comme un pic de résonance ou un épaulement dans le spectre, n'est observé comme cela peut être le cas parfois pour des nano-objets métalliques [45]. Cette absence de spécificité dans les spectres confirme que l'exaltation du champ local n'est pas une nécessité pour expliquer la génération de NPL dans l'ITO.

Dans la suite, nous faisons l'hypothèse que l'origine de l'émission de NPL dans l'ITO est commune à celle des métaux du fait de la forte ressemblance de leurs spectres NPL, et de l'impact potentiel du dopage au Ga de la couche d'ITO sur sa structure de bande qui tend vers un état métallique. Comme nous l'avons vu en détail dans le chapitre 1, la NPL provient donc soit d'un mécanisme d'absorption multiphoton, soit d'une distribution électronique hors équilibre, qui se relaxe rapidement par un canal radiatif après l'absorption d'une impulsion laser [27; 32; 34]. Or, les électrons chauds sont aussi produits dans l'ITO suite à une excitation pulsée, et sont essentiels pour expliquer des effets cohérents non linéaires d'ordre supérieur [209]. Pour étudier l'origine de la NPL dans les couches minces d'ITO, nous appliquons donc ici la même méthodologie que celle utilisée précédemment pour caractériser la réponse non linéaire du film d'or.

L'absorption d'une impulsion laser femtoseconde par un conducteur conduit à une augmentation significative transitoire de la température électronique [37] se relaxant rapidement via les degrés de liberté vibrationnels. Quand ces porteurs chauds entrent en collision avec les limites physiques de l'échantillon (bords, rugosités, etc.) des canaux supplémentaires de relaxation radiative se créent [97] et reflètent la distribution énergétique du gaz d'électron. Nous assumons donc que les spectres de NPL peuvent être associés au rayonnement de corps noir des électrons chauds relaxant de manière spontanée via des transitions intrabandes. Nous pouvons donc extraire la température des électrons en ajustant les spectres de la figure 5.11a, avec la loi de Planck décrite au chapitre 1 :

$$I_{NPL}(\lambda, T_e) = \frac{C(\lambda)}{\lambda^4(\exp \frac{hc}{\lambda k_B T_e} - 1)} \quad (5.2)$$

Comme pour l'or, l'absence de résonance dans les spectres permet de simplifier le préfacteur C en un terme constant évalué par l'ajustement du spectre mesuré avec la plus grande intensité laser. Les ajustements des courbes expérimentales avec l'équation 5.2 (lignes en pointillé) sur la figure 5.11a permettent d'extraire la température des électrons T_e pour chaque intensité laser. L'ensemble des températures ainsi extraites est rassemblé sur la figure 5.11b.

Nous avons vu dans le chapitre 1, que la température électronique dépend de l'intensité du laser selon la relation $T_e^a \propto I_L$ du fait de la quantité de puissance optique absorbée par le matériau. L'exposant a dans l'expression précédente est un coefficient thermique, qui dans la limite des température basse est égal à 2 [46]. Or, la figure 5.11b montre que T_e prend des valeurs supérieures à 2000 K, températures qui dans le cas de l'or étaient suffisantes pour affecter la valeur de ce coefficient (voir chapitre 1 et références [27; 34]). Dans le cas de l'ITO, l'ajustement d'une loi de puissance aux données de la figure 5.11b (ligne en pointillé) donne également une estimation différente de 2 du coefficient thermique $a = 3.76 \pm 0.06$. La valeur mesurée de a pour l'ITO peut être expliquée par les mêmes arguments avancés dans le cas de l'or. Après l'absorption d'une impulsion laser de 140 fs, le gaz d'électron est porté à une température T_e élevée qui résulte en un changement significatif dans la distribution en population des électrons de la bande de conduction [36; 37]. La capacité thermique des électrons C_e ne peut plus être considérée comme une fonction linéaire de T_e [47; 48]. Nous pouvons difficilement fournir une description plus quantitative, car les détails de la structure de bande et de la densité électronique sont requis pour évaluer précisément $C_e(T_e)$. Or, nous ne savons pas comment ces paramètres sont modifiés lors de la gravure, ainsi que par la présence des ions Ga dans la matrice d'ITO. Cependant les larges valeurs de a sont une manifestation indirecte d'une modification de la structure de bande de l'échantillon.

Nous avons reproduit les mesures de coefficient thermique sur d'autres zones gravées émettant un signal NPL suffisant, dont un des bords donnant une réponse intense sur la figure 5.5 ($D_9 = 57.0 \text{ pC cm}^2$). L'ensemble des résultats est résumé dans la tableau 5.1, à titre de comparaison la table montre également la valeur mesurée sur le film d'or au chapitre 1. Pour la NPL provenant de l'intérieur des zones gravées, nous observons une décroissance du coefficient a avec la dose. Il est clair qu'une dose de gravure plus importante conduit a un plus fort niveau de modification de la structure électronique de l'ITO vierge. À la lumière de la discussion ci-dessus, il est raisonnable de penser que la dose D affecte la capacité électronique C_e et en conséquence le coefficient thermique a . Pour des doses comprises entre $D_4 < D \leq D_7$, l'intensité NPL est si faible qu'il est impossible d'enregistrer des spectres avec un ratio signal sur bruit satisfaisant. Il est également intéressant de noter que pour ces doses intermédiaires le seuil de dommage est

dose D (pC cm ⁻²)	coefficient thermique a
12.7	4.9±0.2
19.0	4.2±0.1
25.4	3.76±0.06
57.0 (bord)	4.05±0.07
Au	3.28±0.03

Table 5.1. Valeurs du coefficient thermique a en fonction de la dose de gravure.

extrêmement bas. Cela suggère que le film d'ITO est devenu instable et probablement composé de nano-particules dispersées très sensibles aux dégradations induites par le laser.

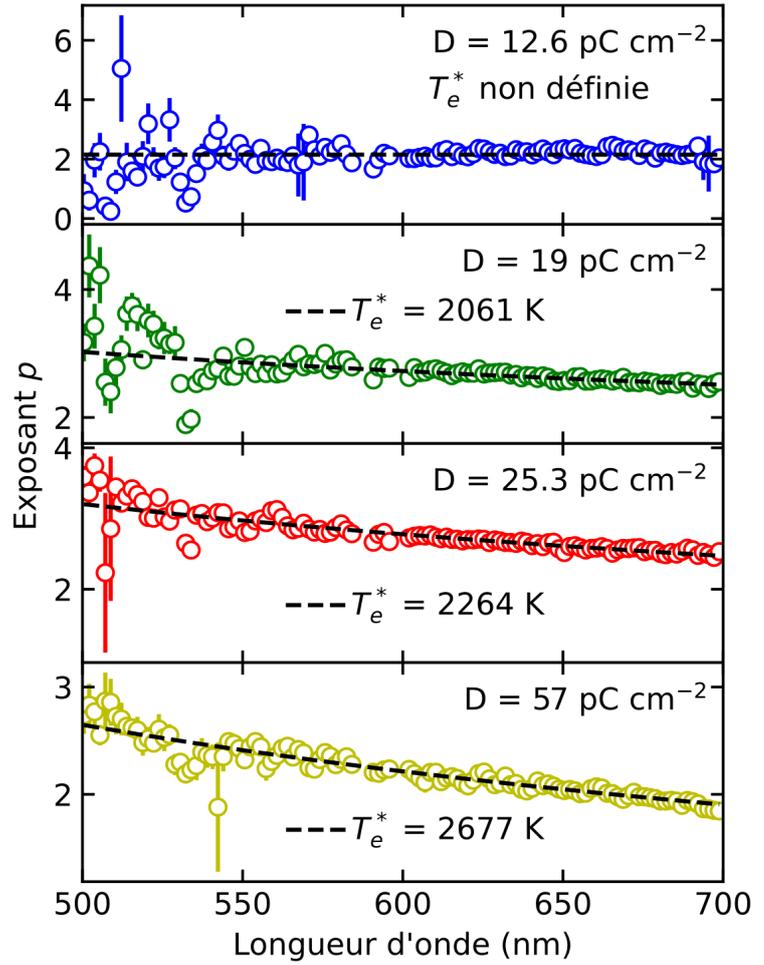
Revenons maintenant à la non linéarité du signal avec l'intensité laser. Nous allons voir dans la suite que les données supportent la contribution d'une relaxation radiative d'un gaz d'électrons chauds comme origine de la génération de NPL. La figure 5.11c montre l'évolution de l'intensité NPL en fonction de l'intensité laser pour deux longueurs d'onde représentatives. Chaque série de données est normalisée par son propre maximum et est représentée avec une échelle logarithmique. La tendance linéaire dans cette représentation montre très clairement la dépendance de la NPL en loi de puissance avec l'intensité laser, $I_{NPL} \propto I_L^p$, où p est l'exposant de la loi de puissance. Pour rappel, si l'émission de NPL s'inscrit dans le cadre d'un phénomène d'absorption multiphoton, comme cela est historiquement admis, on devrait s'attendre à faire deux observations : (i) p doit être indépendant de la longueur d'onde et (ii) p doit prendre une valeur entière [24; 25]. Or on remarque que cet exposant p , qui représente la pente de la droite, évolue avec la longueur d'onde. Nous avons vu dans le chapitre 1 que ce comportement a déjà été observé dans le cas de la NPL émise par des métaux nobles [27; 32; 34]. De plus, si on rassemble l'ensemble des valeurs de p pour chaque longueur d'onde détectée par notre banc expérimental (figure 5.11d), on voit que p peut prendre toutes les valeurs comprises entre 2 et 4. Là encore, des exposants prenant des valeurs non-entières ont déjà été reportés dans le cadre de métaux nobles [28; 29; 31]. Comme les hypothèses (i) et (ii) ne sont pas vérifiées nous pouvons raisonnablement écarter l'effet d'une absorption multiphoton dans l'émission NPL de l'ITO. Au contraire, l'évolution spectrale de l'exposant p s'ajuste parfaitement (courbe en pointillé) avec le modèle de rayonnement de corps noir des électrons chauds, décrit pour rappel par la relation suivante [27] :

$$p(\lambda, T_e^*) = \frac{hc}{\lambda k_B T_e^* a} \quad (5.3)$$

où T_e^* est la température électronique moyenne déduite du balayage d'intensité laser. La valeur de $a = 3.76$ utilisée pour l'ajustement est celle extraite de la figure 5.11b. Les autres paramètres étant des constantes fondamentales, l'ajustement de l'équation 5.3 dépend donc uniquement de T_e^* . La valeur ainsi obtenue pour T_e^* est de 2264 K. Cette température tombe parfaitement dans la gamme des températures électroniques T_e obtenues à partir des ajustements de la loi de Planck.

Nous avons étendue l'étude spectrale de l'exposant non linéaire aux autres zones de l'ITO énumérées dans la table 5.1. Les résultats de $p(\lambda)$ sont présentés sur la figure 5.12. Pour la plus petite dose donnant une réponse NPL détectable ($D_2 = 12.7$ pC cm⁻²), p est constant et égal à 2.1 proche de la valeur constante $p = 2$ attendue lors d'un processus d'absorption à deux photons. Roloff *et al.* ont montré dans leur étude [32] sur des nanoparticules d'or, que l'émission de NPL est dominée non plus par la relaxation radiative des électrons chauds, mais

Figure 5.12. Dispersion de l'exposant non linéaire p de la NPL émise depuis des zones d'ITO gravées avec différentes doses ioniques. Les deux derniers graphiques montrent les données mesurées sur un bord brillant de l'ITO et sur un film d'or. Les lignes en trait pointillé sont des ajustements réalisés à partir de l'équation 5.3. Les températures électroniques T_e^* extraites des ajustement sont indiquées pour chaque courbe.



par l'absorption multiphoton, quand on passe d'un régime d'excitation de forte intensité laser à un régime de basse intensité. Dans notre cas, la gamme de puissances utilisées est équivalente pour les mesures réalisées sur les différentes zones gravées. Cependant, nous avons vu dans la référence [49] que le seuil d'intensité pour passer du régime d'absorption multiphoton au régime thermique diminue en même temps que l'épaisseur de la couche. Or, les mesures AFM à haute résolution montrent que l'épaisseur de la couche d'ITO diminue avec la dose. Il est donc possible que cette différence de comportement observée dans la réponse NPL est due à une épaisseur de la couche d'ITO plus importante. D'autre part, la plus faible implantation de Ga à D_2 n'a peut être pas permis de fermer complètement la bande interdite de l'ITO pour lui conférer ses propriétés métalliques et qu'une absorption incohérente de deux photons est responsable de la photoluminescence.

Pour les doses plus fortes montrées en figure 5.12, l'exposant non linéaire de la loi de puissance retrouve sa dépendance en longueur d'onde révélateur d'un phénomène de radiation thermique. Les données expérimentales peuvent être ajustées raisonnablement avec l'équation 5.3, en laissant la température électronique moyenne T_e^* comme seul paramètre libre. Pour chaque série de données, la valeur de a utilisée pour l'ajustement est celle correspondante reportée dans la tableau 5.1. Les valeurs de T_e^* ainsi obtenues pour chaque dose tombent dans la gamme des températures électroniques extraites directement des ajustement des spectres expérimentaux avec la réponse d'un corps noir (équation 5.2). La cohérence de l'ensemble des données et la ressemblance avec

les résultats déjà existants sur des nanostructures métalliques, confirment notre point de vue sur le fait que la NPL émise depuis les zones de l'ITO gravées est la manifestation de la relaxation radiative d'un gaz d'électrons chauds.

5.6 Conclusion

Malgré le fait que l'ITO soit un matériau utilisé dans l'industrie, comprendre et cerner les subtilités de ses propriétés optiques et électriques reste un vivier de sujets de recherche. Dans ce chapitre, nous avons présenté un comportement de l'ITO initié par son interaction avec un faisceau d'ions, encore non rapporté dans la littérature. Quand il est excité avec une impulsion laser femtoseconde proche infrarouge, l'ITO gravé émet une photoluminescence couvrant l'ensemble du spectre visible et est issue d'une conversion ascendante de l'énergie des photons. Une série d'indicateurs comme la composition chimique du matériau, ou encore la dépendance de la réponse non linéaire avec les paramètres de gravure, suggèrent que la photoluminescence non linéaire est activée par une modification de la structure de bande de l'ITO par les ions Ga implantés durant le processus de gravure. À l'avenir, il pourrait être intéressant de sonder quantitativement la structure de bande de l'ITO dopé. Le contenu spectral de la NPL et son évolution non linéaire avec l'intensité laser sont entièrement compris dans le cadre d'une relaxation radiative d'un gaz d'électrons chauds formé par l'absorption d'une impulsion laser. Cette description est similaire à celle utilisée pour tenir compte de l'émission de NPL dans les métaux. Cependant, nous avons mis en évidence des propriétés spécifiques de l'ITO divergentes du comportement habituel des métaux. Premièrement, l'absence de génération de NPL délocalisée expliquée par l'absence de plasmons de surface propagatifs pour distribuer l'énergie de pompe. Deuxièmement, la réponse à la polarisation du faisceau incident est opposée à ce qui est observé généralement avec les métaux. Nous avons aussi trouvé que le signal est partiellement polarisé, ce qui est probablement dû à des contraintes introduites par l'implantation d'ion Ga dans la couche d'ITO. Enfin, nos résultats montrent que l'exaltation du champ local n'est pas nécessaire pour déclencher l'apparition de la NPL dans l'ITO modifié, alors que c'est un paramètre important dans le cas des objets plasmoniques.

Conclusion

Pour conclure cette thèse, nous allons récapituler ici les points essentiels abordés au cours des différents chapitres ainsi que les pistes d'amélioration pour poursuivre ces recherches. Une grande partie de la thèse a été consacrée à l'étude de la photoluminescence non linéaire sous plusieurs aspects. Nos travaux corroborent l'hypothèse selon laquelle l'origine de l'émission de NPL dans l'or, mais pas uniquement, vient du rayonnement de corps noir des électrons chauds. L'absorption d'impulsions lasers ultra-courtes par les électrons de la bande de conduction leur permet d'atteindre des températures de quelques milliers de degrés Kelvin pendant une durée de plusieurs centaines de femtosecondes. La NPL est donc rythmée par la dynamique des électrons chauds qui s'excitent et se désexcitent via des transitions intrabandes radiatives à la cadence du taux de répétition du laser. Nous avons montré pour la première fois que les résultats obtenus sur des films d'or sont reproductibles dans des couches minces d'ITO modifiées avec un faisceau d'ion Ga. La signature spectrale de la NPL générée par l'ITO modifié et son évolution non linéaire avec l'intensité laser sont en tout point identiques à celles de l'or. De plus, comme dans le cas de l'or, nous avons pu mettre en évidence une perte de linéarité de la capacité calorifique des électrons chauds par une mesure du coefficient thermique du matériau. La modification du comportement de l'ITO a été attribuée à une modification de sa structure de bande de semi-conducteur vers une structure de bande de conducteur induite par l'implantation d'ions Ga dans la couche. Cette hypothèse pourrait être confirmée à l'avenir par une étude quantitative de la structure de bande l'ITO. La dépendance entre la force du signal NPL mesuré et la dose de Ga utilisée reste un atout pour le développement de surfaces transparentes non linéaires aux motifs complexes.

Outre les mécanismes à l'origine de la NPL, le second axe de cette thèse concerne le lien entre l'émission de NPL délocalisée et les plasmons de surface. Ces derniers en se propageant, sont capables de produire des porteurs chauds nécessaires au processus de NPL à plusieurs microns du point d'excitation optique. Nous avons montré la remarquable sensibilité de la NPL vis-à-vis du champ des plasmons de surface dans des cavités d'or micrométriques en forme de double hexagone. Avec un procédé de fabrication comportant seulement deux étapes, nous sommes capables de fabriquer des cavités cristallines avec une grande reproductibilité possédant un paysage plasmonique riche. En changeant des paramètres tels que la polarisation ou la phase des faisceaux d'excitation, nous avons pu redistribuer l'intensité du champ des plasmons dans le DH par une sélection de sous-ensembles de modes plasmons. En modifiant la distribution du champ des plasmons dans la cavité, on modifie également la distribution des porteurs chauds et par la même occasion l'émission de NPL. L'utilisation de cavités plasmoniques modales semble donc prometteuse pour contrôler la distribution de NPL à des échelles submicroniques.

Nous avons également exploré une nouvelle approche pour reconfigurer la distribution de NPL dans les cavités plasmoniques. Nous avons montré dans le 4e chapitre que le signal NPL est modulé via l'application d'un champ électrostatique intense de 10^8 V m^{-1} entre la cavité et une

électrode placée à proximité. Point remarquable, les modulations apparaissent dans la cavité à plus de $1\ \mu\text{m}$ du point d'excitation optique. L'existence de ces modulations confirme une nouvelle fois le rôle des électrons chauds dans le processus d'émission. En effet, un changement local de la température des électrons dû à un changement de densité électronique lui-même induit par le champ électrostatique est à l'origine de ces modulations. Cependant, cette description n'est pas suffisante pour rendre compte de tous les aspects du phénomène observé et d'autres mécanismes complexes comme la création et la diffusion de défauts dans l'oxyde qui sépare l'électrode de la cavité doivent être pris en compte. Ce dernier point nécessite donc d'être clarifié par des études complémentaires afin d'identifier précisément tous les mécanismes mis en jeu.

Enfin, la mise en application des différents concepts détaillés ci-dessus a permis le développement d'une porte logique tout-optique reconfigurable qui répond aux besoins identifiés dans le chapitre 3. La porte logique est capable de réaliser l'ensemble des fonctions logiques à une et deux entrées avec une empreinte de seulement $3.5\ \mu\text{m}^2$. La recherche et la détection des fonctions logiques ont été grandement facilitées par le développement d'un outil Python dédié. En plus des opérations logiques, le dispositif qui exploite le continuum de modes plasmons, a confirmé son potentiel en réalisant un additionneur 2×1 -bit tout-optique. De plus, la sensibilité du dispositif face aux fluctuations de la phase des entrées a pu être testée, ainsi sa robustesse a pu être confirmée grâce à l'étude statistique de 60 000 cartes expérimentales. Les performances de sortie du dispositif restent cependant à améliorer, et pour se faire des outils de prédictions basés sur l'intelligence artificielle sont en cours de développement. Le projet ANR-DALHAI propose de développer une ontologie dédiée à la conception des prochaines générations d'ALU plasmoniques. Le but du projet est de généraliser les concepts d'optimisation du contraste de sortie des portes logiques et des schémas de reconfiguration pour créer des dispositifs de calcul plus complexes. La réalisation de cet objectif passe par le développement d'algorithmes d'optimisation et d'une IA hybride fusionnant des outils connexionistes et symboliques. Un second projet ANR-BOTAI vise à automatiser l'acquisition des données expérimentales en créant un robot capable de piloter l'ensemble des composants du banc de mesure. L'objectif à terme est de faire le lien entre la mise en œuvre numérique et expérimentale, en testant directement sur le banc de mesure, les solutions proposées par l'IA hybride.

Bibliographie

- [1] A. Mooradian, "Photoluminescence of Metals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, pp. 185–187, Feb. 1969.
- [2] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 115433, Sept. 2003.
- [3] 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*, vol. 33, pp. 7923–7936, June 1986.
- [4] P. Apell, R. Monreal, and S. Lundqvist, "Photoluminescence of noble metals," *Phys. Scr.*, vol. 38, pp. 174–179, Aug. 1988.
- [5] Y.-Y. Cai, J. G. Liu, L. J. Tauzin, D. Huang, E. Sung, H. Zhang, A. Joplin, W.-S. Chang, P. Nordlander, and S. Link, "Photoluminescence of Gold Nanorods : Purcell Effect Enhanced Emission from Hot Carriers," *ACS Nano*, vol. 12, pp. 976–985, Feb. 2018.
- [6] B. Ostovar, Y.-Y. Cai, L. J. Tauzin, S. A. Lee, A. Ahmadivand, R. Zhang, P. Nordlander, and S. Link, "Increased Intraband Transitions in Smaller Gold Nanorods Enhance Light Emission," *ACS Nano*, vol. 14, pp. 15757–15765, Nov. 2020.
- [7] J. Huang, W. Wang, C. J. Murphy, and D. G. Cahill, "Resonant secondary light emission from plasmonic Au nanostructures at high electron temperatures created by pulsed-laser excitation," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, pp. 906–911, Jan. 2014.
- [8] J. T. Hugall and J. J. Baumberg, "Demonstrating Photoluminescence from Au is Electronic Inelastic Light Scattering of a Plasmonic Metal : The Origin of SERS Backgrounds," *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 2600–2604, Apr. 2015.
- [9] J. Mertens, M.-E. Kleemann, R. Chikkarraddy, P. Narang, and J. J. Baumberg, "How Light Is Emitted by Plasmonic Metals," *Nano Lett.*, vol. 17, pp. 2568–2574, Apr. 2017.
- [10] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen, "Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, pp. 145–148, Jan. 1981.
- [11] A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson, "Surface second-harmonic generation from metal island films and micro-lithographic structures," *Phys. Rev. B*, vol. 24, pp. 849–856, July 1981.
- [12] S. Boroviks, T. Yezekyan, Á. R. Echarri, F. J. G. de Abajo, J. D. Cox, S. I. Bozhevolnyi, N. A. Mortensen, and C. Wolff, "Anisotropic second-harmonic generation from monocrystalline gold flakes," *Opt. Lett., OL*, vol. 46, pp. 833–836, Feb. 2021.

- [13] G.-C. Li, D. Lei, M. Qiu, W. Jin, S. Lan, and A. V. Zayats, “Light-induced symmetry breaking for enhancing second-harmonic generation from an ultrathin plasmonic nanocavity,” *Nat Commun*, vol. 12, p. 4326, July 2021.
- [14] V. Remesh, M. Stührenberg, L. Saemisch, N. Accanto, and N. F. van Hulst, “Phase control of plasmon enhanced two-photon photoluminescence in resonant gold nanoantennas,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, p. 211101, Nov. 2018.
- [15] D. Xie, F. O. Laforge, I. Grigorenko, and H. A. Rabitz, “Dual coherent and incoherent two-photon luminescence in single gold nanorods revealed by polarization and time-resolved nonlinear autocorrelation,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 36, p. 1931, July 2019.
- [16] N. Accanto, P. M. de Roque, M. Galvan-Sosa, I. M. Hancu, and N. F. van Hulst, “Selective excitation of individual nanoantennas by pure spectral phase control in the ultrafast coherent regime,” *Nanophotonics*, vol. 10, pp. 597–606, Sept. 2020.
- [17] X. Xie and D. G. Cahill, “Thermometry of plasmonic nanostructures by anti-Stokes electronic Raman scattering,” *Applied Physics Letters*, vol. 109, p. 183104, Oct. 2016.
- [18] A. Carattino, M. Caldarola, and M. Orrit, “Gold Nanoparticles as Absolute Nanothermometers,” *Nano Lett.*, vol. 18, pp. 874–880, Feb. 2018.
- [19] Y.-Y. Cai, E. Sung, R. Zhang, L. J. Tauzin, J. G. Liu, B. Ostovar, Y. Zhang, W.-S. Chang, P. Nordlander, and S. Link, “Anti-Stokes Emission from Hot Carriers in Gold Nanorods,” *Nano Lett.*, vol. 19, pp. 1067–1073, Feb. 2019.
- [20] G. Baffou, “Anti-Stokes Thermometry in Nanoplasmonics,” *ACS Nano*, vol. 15, pp. 5785–5792, Apr. 2021.
- [21] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto, “Plasmon Mode Imaging of Single Gold Nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 12730–12731, Oct. 2004.
- [22] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto, “Near-Field Two-Photon-Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 13214–13220, July 2005.
- [23] M. D. Wissert, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, “Highly localized non-linear optical white-light response at nanorod ends from non-resonant excitation,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 6, p. 1018, 2010.
- [24] 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*, vol. 80, p. 045411, July 2009.
- [25] P. Biagioni, D. Brida, J.-S. Huang, J. Kern, L. Duò, B. Hecht, M. Finazzi, and G. Cerullo, “Dynamics of Four-Photon Photoluminescence in Gold Nanoantennas,” *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 2941–2947, June 2012.
- [26] X.-F. Jiang, Y. Pan, C. Jiang, T. Zhao, P. Yuan, T. Venkatesan, and Q.-H. Xu, “Excitation Nature of Two-Photon Photoluminescence of Gold Nanorods and Coupled Gold Nanoparticles Studied by Two-Pulse Emission Modulation Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 1634–1638, May 2013.
- [27] T. Haug, P. Klemm, S. Bange, and J. M. Lupton, “Hot-Electron Intraband Luminescence from Single Hot Spots in Noble-Metal Nanoparticle Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 067403, Aug. 2015.

- [28] P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl, “Resonant Optical Antennas,” *Science*, vol. 308, pp. 1607–1609, June 2005.
- [29] R. A. Farrer, F. L. Butterfield, V. W. Chen, and J. T. Fourkas, “Highly Efficient Multiphoton-Absorption-Induced Luminescence from Gold Nanoparticles,” *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 1139–1142, June 2005.
- [30] O. Demichel, M. Petit, S. Viarbitskaya, R. Méjard, F. de Fornel, E. Hertz, F. Billard, A. Bouhelier, and B. Cluzel, “Dynamics, Efficiency, and Energy Distribution of Nonlinear Plasmon-Assisted Generation of Hot Carriers,” *ACS Photonics*, vol. 3, pp. 791–795, May 2016.
- [31] R. Méjard, A. Verdy, M. Petit, A. Bouhelier, B. Cluzel, and O. Demichel, “Energy-Resolved Hot-Carrier Relaxation Dynamics in Monocrystalline Plasmonic Nanoantennas,” *ACS Photonics*, vol. 3, pp. 1482–1488, Aug. 2016.
- [32] L. Roloff, P. Klemm, I. Gronwald, R. Huber, J. M. Lupton, and S. Bange, “Light Emission from Gold Nanoparticles under Ultrafast Near-Infrared Excitation : Thermal Radiation, Inelastic Light Scattering, or Multiphoton Luminescence?,” *Nano Lett.*, vol. 17, pp. 7914–7919, Dec. 2017.
- [33] J. Chen, A. Krasavin, P. Ginzburg, A. V. Zayats, T. Pullerits, and K. J. Karki, “Evidence of High-Order Nonlinearities in Supercontinuum White-Light Generation from a Gold Nanofilm,” *ACS Photonics*, vol. 5, pp. 1927–1932, May 2018.
- [34] K. Malchow and A. Bouhelier, “Photon bunching of the nonlinear photoluminescence emitted by plasmonics metals,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 38, p. 576, Feb. 2021.
- [35] A. Jimbo and K. Imura, “Nonlinear Photoluminescence from Gold Nanoparticle Thin Films Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, pp. 14960–14966, Sept. 2022.
- [36] J. R. M. Saavedra, A. Asenjo-Garcia, and F. J. García de Abajo, “Hot-Electron Dynamics and Thermalization in Small Metallic Nanoparticles,” *ACS Photonics*, vol. 3, pp. 1637–1646, Sept. 2016.
- [37] B. Y. Mueller and B. Rethfeld, “Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 035139, Jan. 2013.
- [38] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor, “Electron thermalization in gold,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 13592–13595, Nov. 1992.
- [39] M. Buret, A. V. Uskov, J. Dellinger, N. Cazier, M.-M. Mennemanteuil, J. Berthelot, I. V. Smetanin, I. E. Protsenko, G. Colas-des-Francis, and A. Bouhelier, “Spontaneous Hot-Electron Light Emission from Electron-Fed Optical Antennas,” *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 5811–5818, Sept. 2015.
- [40] M. Buret, I. V. Smetanin, A. V. Uskov, G. C. des Francis, and A. Bouhelier, “Effect of quantized conductivity on the anomalous photon emission radiated from atomic-size point contacts,” *Nanophotonics*, vol. 9, pp. 413–425, Feb. 2020.
- [41] L. Cui, Y. Zhu, M. Abbasi, A. Ahmadi-vand, B. Gerislioglu, P. Nordlander, and D. Natelson, “Electrically Driven Hot-Carrier Generation and Above-Threshold Light Emission in Plasmonic Tunnel Junctions,” *Nano Lett.*, vol. 20, pp. 6067–6075, Aug. 2020.
- [42] Y. Zhu, L. Cui, and D. Natelson, “Hot-carrier enhanced light emission :

- The origin of above-threshold photons from electrically driven plasmonic tunnel junctions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 128, p. 233105, Dec. 2020.
- [43] L. Cui, Y. Zhu, P. Nordlander, M. Di Ventra, and D. Natelson, “Thousand-fold Increase in Plasmonic Light Emission via Combined Electronic and Optical Excitations,” *Nano Lett.*, vol. 21, pp. 2658–2665, Mar. 2021.
- [44] S. Hamdad, K. Malchow, D. Avetisyan, E. Dujardin, A. Bouhelier, Y. Zhou, B. Cheng, T. Zellweger, and J. Leuthold, “Overbias and Quantum Tunneling in Light-Emitting Memristors,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 20, p. 024057, Aug. 2023.
- [45] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht, “Surface Plasmon Characteristics of Tunable Photoluminescence in Single Gold Nanorods,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 267405, Dec. 2005.
- [46] E. G. Gamaly, *Femtosecond Laser-Matter Interaction : Theory, Experiments and Applications*. New York : Jenny Stanford Publishing, Nov. 2011.
- [47] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, “Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 075133, Feb. 2008.
- [48] P. E. Hopkins, “Contributions of Inter- and Intraband Excitations to Electron Heat Capacity and Electron-Phonon Coupling in Noble Metals,” *Journal of Heat Transfer*, vol. 132, Nov. 2009.
- [49] Á. Rodríguez Echarri, F. Iyikanat, S. Boroviks, N. A. Mortensen, J. D. Cox, and F. J. García de Abajo, “Nonlinear Photoluminescence in Gold Thin Films,” *ACS Photonics*, vol. 10, pp. 2918–2929, Aug. 2023.
- [50] Y. Sivan, I. W. Un, I. Kalyan, K.-Q. Lin, J. M. Lupton, and S. Bange, “Crossover from Nonthermal to Thermal Photoluminescence from Metals Excited by Ultrashort Light Pulses,” *ACS Nano*, vol. 17, pp. 11439–11453, June 2023.
- [51] S. A. Maier, *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. New York : Springer, 2007.
- [52] N. Gao, Y. Chen, L. Li, Z. Guan, T. Zhao, N. Zhou, P. Yuan, S. Q. Yao, and Q.-H. Xu, “Shape-Dependent Two-Photon Photoluminescence of Single Gold Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 13904–13911, June 2014.
- [53] W. L. Barnes, “Surface plasmon-polariton length scales : A route to sub-wavelength optics,” *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, vol. 8, pp. S87–S93, Apr. 2006.
- [54] J. Zhang, L. Zhang, and W. Xu, “Surface plasmon polaritons : Physics and applications,” *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 45, p. 113001, Mar. 2012.
- [55] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 668–677, Jan. 2003.
- [56] Z. Guan, N. Gao, X.-F. Jiang, P. Yuan, F. Han, and Q.-H. Xu, “Huge Enhancement in Two-Photon Photoluminescence of Au Nanoparticle Clusters Revealed by Single-Particle Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 7272–7277, May 2013.
- [57] K. Zhang, Y. Xiang, X. Wu, L. Feng, W. He, J. Liu, W. Zhou, and S. Xie, “Enhanced Optical Responses of Au@Pd Core/Shell Nanobars,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 1162–1168, Jan. 2009.

- [58] T.-H. Lai, C.-W. Tsao, M.-J. Fang, J.-Y. Wu, Y.-P. Chang, Y.-H. Chiu, P.-Y. Hsieh, M.-Y. Kuo, K.-D. Chang, and Y.-J. Hsu, "Au@Cu₂O Core-Shell and Au@Cu₂Se Yolk-Shell Nanocrystals as Promising Photocatalysts in Photoelectrochemical Water Splitting and Photocatalytic Hydrogen Production," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, pp. 40771–40783, Sept. 2022.
- [59] J. Wang, E. Gürdal, A. Horneber, S. Dickreuter, S. Kostchev, A. J. Meixner, M. Fleischer, P.-M. Adam, and D. Zhang, "Carrier recombination and plasmonic emission channels in metallic photoluminescence," *Nanoscale*, vol. 10, pp. 8240–8245, May 2018.
- [60] L. Wang, M. Hasanzadeh Kafshgari, and M. Meunier, "Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 51, p. 2005400, 2020.
- [61] W.-L. Chen, F.-C. Lin, Y.-Y. Lee, F.-C. Li, Y.-M. Chang, and J.-S. Huang, "The Modulation Effect of Transverse, Antibonding, and Higher-Order Longitudinal Modes on the Two-Photon Photoluminescence of Gold Plasmonic Nanoantennas," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 9053–9062, Sept. 2014.
- [62] V. Knittel, M. P. Fischer, T. de Roo, S. Mecking, A. Leitenstorfer, and D. Brida, "Nonlinear Photoluminescence Spectrum of Single Gold Nanostructures," *ACS Nano*, vol. 9, pp. 894–900, Jan. 2015.
- [63] N. Verellen, D. Denkova, B. D. Clercq, A. V. Silhanek, M. Ameloot, P. V. Dorpe, and V. V. Moshchalkov, "Two-Photon Luminescence of Gold Nanorods Mediated by Higher Order Plasmon Modes," *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 410–416, Mar. 2015.
- [64] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiou, N. F. van Hulst, and R. Quidant, "Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 116805, Sept. 2008.
- [65] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, and R. Quidant, "Mode mapping of plasmonic stars using TPL microscopy," *New J. Phys.*, vol. 10, p. 105013, Oct. 2008.
- [66] J.-S. Huang, J. Kern, P. Geisler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, and B. Hecht, "Mode Imaging and Selection in Strongly Coupled Nanoantennas," *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 2105–2110, June 2010.
- [67] O. Demichel, M. Petit, G. C. des Francs, A. Bouhelier, E. Hertz, F. Billard, F. de Fornel, and B. Cluzel, "Selective excitation of bright and dark plasmonic resonances of single gold nanorods," *Opt. Express, OE*, vol. 22, pp. 15088–15096, June 2014.
- [68] J. Olesiak-Banska, M. Waszkielewicz, P. Obstarczyk, and M. Samoc, "Two-photon absorption and photoluminescence of colloidal gold nanoparticles and nanoclusters," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, pp. 4087–4117, July 2019.
- [69] B. Wild, L. Cao, Y. Sun, B. P. Khanal, E. R. Zubarev, S. K. Gray, N. F. Scherer, and M. Pelton, "Propagation Lengths and Group Velocities of Plasmons in Chemically Synthesized Gold and Silver Nanowires," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 472–482, Jan. 2012.
- [70] R. Hernandez, R. Juliano Martins, A. Agreda, M. Petit, J.-C. Weeber, A. Bouhelier, B. Cluzel, and O. Demichel, "Delocalized Hot Electron Generation with Propagative Surface Plasmon Polaritons," *ACS Photonics*, vol. 6, pp. 1500–1505, June 2019.
- [71] J. M. Gunn, M. Ewald, and M. Dantus, "Polarization and Phase Control of

- Remote Surface-Plasmon-Mediated Two-Photon-Induced Emission and Waveguiding,” *Nano Lett.*, vol. 6, pp. 2804–2809, Dec. 2006.
- [72] J. M. Gunn, S. H. High, V. V. Lozovoy, and M. Dantus, “Measurement and Control of Ultrashort Optical Pulse Propagation in Metal Nanoparticle-Covered Dielectric Surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 12375–12381, July 2010.
- [73] P. Klemm, T. Haug, S. Bange, and J. M. Lupton, “Time-Domain Interferometry of Surface Plasmons at Nonlinear Continuum Hot Spots in Films of Silver Nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 266805, Dec. 2014.
- [74] E. Ozbay, “Plasmonics : Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions,” *Science*, vol. 311, pp. 189–193, Jan. 2006.
- [75] U. Koch, C. Uhl, H. Hettrich, Y. Fedoryshyn, D. Moor, M. Baumann, C. Hoessbacher, W. Heni, B. Baeuerle, B. I. Bitachon, A. Josten, M. Ayata, H. Xu, D. L. Elder, L. R. Dalton, E. Mentovich, P. Bakopoulos, S. Lischke, A. Krüger, L. Zimmermann, D. Tsiokos, N. Pleros, M. Möller, and J. Leuthold, “Plasmonics—high-speed photonics for co-integration with electronics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 60, p. SB0806, Apr. 2021.
- [76] A. Agreda, D. K. Sharma, S. Viarbitskaya, R. Hernandez, B. Cluzel, O. Demichel, J.-C. Weeber, G. Colas des Francs, G. P. Kumar, and A. Bouhelier, “Spatial Distribution of the Nonlinear Photoluminescence in Au Nanowires,” *ACS Photonics*, vol. 6, pp. 1240–1247, May 2019.
- [77] S. Viarbitskaya, O. Demichel, B. Cluzel, G. Colas des Francs, and A. Bouhelier, “Delocalization of Nonlinear Optical Responses in Plasmonic Nanoantennas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 197401, Nov. 2015.
- [78] M. Song, J. Dellinger, O. Demichel, M. Buret, G. Colas Des Francs, D. Zhang, E. Dujardin, and A. Bouhelier, “Selective excitation of surface plasmon modes propagating in Ag nanowires,” *Opt. Express*, vol. 25, p. 9138, Apr. 2017.
- [79] D. K. Sharma, A. Agreda, J. Barthes, G. Colas des Francs, G. V. Pavan Kumar, and A. Bouhelier, “Wave-vector analysis of plasmon-assisted distributed nonlinear photoluminescence along Au nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 102, p. 115414, Sept. 2020.
- [80] U. Kumar, S. Viarbitskaya, A. Cuche, C. Girard, S. Bolisetty, R. Mezzenga, G. Colas des Francs, A. Bouhelier, and E. Dujardin, “Designing Plasmonic Eigenstates for Optical Signal Transmission in Planar Channel Devices,” *ACS Photonics*, vol. 5, pp. 2328–2335, June 2018.
- [81] U. Kumar, *Plasmon Logic Gates Designed by Modal Engineering of 2-Dimensional Crystalline Metal Cavities*. These de doctorat, Toulouse 3, Nov. 2017.
- [82] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin, “Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms,” *Nature Materials*, vol. 12, pp. 426–432, May 2013.
- [83] U. Kumar, A. Cuche, J. Sharma, A. Moreau, G. C. des Francs, C. Girard, and E. Dujardin, “Spectral Tuning of High Order Plasmonic Resonances in Multimodal Film-Coupled Crystalline Cavities,” *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 11, p. 1801787, 2019.
- [84] A. Cuche, S. Viarbitskaya, J. Sharma, A. Arbouet, C. Girard, and E. Dujardin, “Modal engineering of Surface Plasmons

- in apertured Au Nanoprisms,” *Sci Rep*, vol. 5, p. 16635, Dec. 2015.
- [85] 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,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 131112, Sept. 2013.
- [86] J. Beermann, S. M. Novikov, T. Holmgaard, R. L. Eriksen, O. Albrechtsen, K. Pedersen, and S. I. Bozhevolnyi, “Polarization-resolved two-photon luminescence microscopy of V-groove arrays,” *Opt. Express*, vol. 20, p. 654, Jan. 2012.
- [87] S. Großmann, D. Friedrich, M. Karolak, R. Kullock, E. Krauss, M. Emmerling, G. Sangiovanni, and B. Hecht, “Non-classical Optical Properties of Mesoscopic Gold,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 246802, June 2019.
- [88] U. Kumar, A. Cuche, C. Girard, S. Viarbitskaya, F. Dell’Ova, R. Al Rafrain, G. Colas des Francs, S. Bolisetty, R. Mezzenga, A. Bouhelier, and E. Dujardin, “Interconnect-Free Multibit Arithmetic and Logic Unit in a Single Reconfigurable 3 Mm² Plasmonic Cavity,” *ACS Nano*, vol. 15, pp. 13351–13359, Aug. 2021.
- [89] J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brüning, J. Kern, J. C. Prangma, X. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, U. Sennhauser, and B. Hecht, “Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry,” *Nat Commun*, vol. 1, p. 150, Dec. 2010.
- [90] R. Méjard, A. Verdy, O. Demichel, M. Petit, L. Markey, F. Herbst, R. Chassagnon, G. Colas-des-Francs, B. Cluzel, and A. Bouhelier, “Advanced engineering of single-crystal gold nanoantennas,” *Opt. Mater. Express*, vol. 7, p. 1157, Apr. 2017.
- [91] Z. Guo, Y. Zhang, Y. DuanMu, L. Xu, S. Xie, and N. Gu, “Facile synthesis of micrometer-sized gold nanoplates through an aniline-assisted route in ethylene glycol solution,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 278, pp. 33–38, Apr. 2006.
- [92] A. Bouhelier and G. P. Wiederrecht, “Excitation of broadband surface plasmon polaritons : Plasmonic continuum spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 195406, May 2005.
- [93] A. Bouhelier, F. Ignatovich, A. Bruyant, C. Huang, G. C. des Francs, J.-C. Weeber, A. Dereux, G. P. Wiederrecht, and L. Novotny, “Surface plasmon interference excited by tightly focused laser beams,” *Opt. Lett., OL*, vol. 32, pp. 2535–2537, Sept. 2007.
- [94] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2nd ed ed., 2012.
- [95] P. R. Wiecha, “pyGDM—A python toolkit for full-field electro-dynamical simulations and evolutionary optimization of nanostructures,” *Computer Physics Communications*, vol. 233, pp. 167–192, Dec. 2018.
- [96] P. R. Wiecha, C. Majorel, A. Arbouet, A. Patoux, Y. Brûlé, G. Colas des Francs, and C. Girard, ““pyGDM” - new functionalities and major improvements to the python toolkit for nano-optics full-field simulations,” *Computer Physics Communications*, vol. 270, p. 108142, Jan. 2022.
- [97] A. V. Uskov, J. B. Khurgin, M. Buret, A. Bouhelier, I. V. Smetanin, and I. E. Protsenko, “Biased Nanoscale Contact as Active Element for Electrically Driven Plasmonic Nanoantenna,” *ACS Photonics*, vol. 4, pp. 1501–1505, June 2017.

- [98] H. Wang, T. B. Huff, D. A. Zweifel, W. He, P. S. Low, A. Wei, and J.-X. Cheng, “*In Vitro* and *in vivo* two-photon luminescence imaging of single gold nanorods,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 102, pp. 15752–15756, Nov. 2005.
- [99] H. Kim, C. Xiang, A. G. Güell, R. M. Penner, and E. O. Potma, “Tunable Two-Photon Excited Luminescence in Single Gold Nanowires Fabricated by Lithographically Patterned Nanowire Electrodeposition,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 12721–12727, Aug. 2008.
- [100] T. Zhao, J. W. Jarrett, J. S. Johnson, K. Park, R. A. Vaia, and K. L. J. Knappenberger, “Plasmon Dephasing in Gold Nanorods Studied Using Single-Nanoparticle Interferometric Nonlinear Optical Microscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 4071–4079, Feb. 2016.
- [101] A. Negrean and H. D. Mansvelder, “Optimal lens design and use in laser-scanning microscopy,” *Biomed. Opt. Express*, vol. 5, p. 1588, May 2014.
- [102] Y. Fu, X. Hu, C. Lu, S. Yue, H. Yang, and Q. Gong, “All-Optical Logic Gates Based on Nanoscale Plasmonic Slot Waveguides,” *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 5784–5790, Nov. 2012.
- [103] H. Wei, Z. Wang, X. Tian, M. Käll, and H. Xu, “Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks,” *Nat Commun*, vol. 2, p. 387, July 2011.
- [104] N. Nozhat, H. Alikomak, and M. Khodadadi, “All-optical XOR and NAND logic gates based on plasmonic nanoparticles,” *Optics Communications*, vol. 392, pp. 208–213, June 2017.
- [105] T. Birr, U. Zywietz, P. Chhantyal, B. N. Chichkov, and C. Reinhardt, “Ultrafast surface plasmon-polariton logic gates and half-adder,” *Opt. Express, OE*, vol. 23, pp. 31755–31765, Dec. 2015.
- [106] W. Yang, X. Shi, H. Xing, and X. Chen, “All-optical logic gates based on metallic waveguide arrays,” *Results in Physics*, vol. 11, pp. 837–841, Dec. 2018.
- [107] X. Wu, J. Tian, and R. Yang, “A type of all-optical logic gate based on graphene surface plasmon polaritons,” *Optics Communications*, vol. 403, pp. 185–192, Nov. 2017.
- [108] T. Cui, J. Li, Y. Wang, S. Nazarian, and M. Pedram, “An Exploration of Applying Gate-Length-Biasing Techniques to Deeply-Scaled FinFETs Operating in Multiple Voltage Regimes,” *IEEE Transactions on Emerging Topics in Computing*, vol. 6, pp. 172–183, Apr. 2018.
- [109] D. Pan, H. Wei, and H. Xu, “Optical interferometric logic gates based on metal slot waveguide network realizing whole fundamental logic operations,” *Opt. Express, OE*, vol. 21, pp. 9556–9562, Apr. 2013.
- [110] Y. Bian and Q. Gong, “Compact all-optical interferometric logic gates based on one-dimensional metal–insulator–metal structures,” *Optics Communications*, vol. 313, pp. 27–35, Feb. 2014.
- [111] A. Dolatabady and N. Granpayeh, “All Optical Logic Gates Based on Two Dimensional Plasmonic Waveguides with Nanodisk Resonators,” *Journal of the Optical Society of Korea*, vol. 16, pp. 432–442, Dec. 2012.
- [112] H. K. Al-Musawi, A. K. Al-Janabi, S. A. W. Al-abassi, N. A.-H. A. Abu-siba, and N. A.-H. Q. Al-Fatlwi, “Plasmonic logic gates based on dielectric-metal-dielectric design with two optical communication bands,” *Optik*, vol. 223, p. 165416, Dec. 2020.

- [113] R. El Haffar, O. Mahboub, A. Farhshi, and M. Figuique, “All-Optical Logic Gates Using a Plasmonic MIM Waveguide and Elliptical Ring Resonator,” *Plasmonics*, vol. 17, pp. 831–842, Apr. 2022.
- [114] M. Moradi, M. Danaie, and A. A. Orouji, “Design of all-optical XOR and XNOR logic gates based on Fano resonance in plasmonic ring resonators,” *Opt Quant Electron*, vol. 51, p. 154, May 2019.
- [115] N. Nozhat and N. Granpayeh, “All-optical logic gates based on nonlinear plasmonic ring resonators,” *Appl. Opt., AO*, vol. 54, pp. 7944–7948, Sept. 2015.
- [116] X. Yang, X. Hu, H. Yang, and Q. Gong, “Ultracompact all-optical logic gates based on nonlinear plasmonic nanocavities,” *Nanophotonics*, vol. 6, pp. 365–376, Jan. 2017.
- [117] J. Xie, X. Niu, X. Hu, F. Wang, Z. Chai, H. Yang, and Q. Gong, “Ultracompact all-optical full-adder and half-adder based on nonlinear plasmonic nanocavities,” *Nanophotonics*, vol. 6, pp. 1161–1173, Sept. 2017.
- [118] A. Ghadi and B. Darzi, “All-optical Nanoplasmonic Logical Gates Half-adder and Subtractor Using Kerr Nonlinear PC Resonator,” *Plasmonics*, vol. 18, pp. 677–688, Apr. 2023.
- [119] L. Wang, L. Yan, Y. Guo, K. Wen, W. Pan, and B. Luo, “Optical quasi logic gates based on polarization-dependent four-wave mixing in subwavelength metallic waveguides,” *Opt. Express, OE*, vol. 21, pp. 14442–14451, June 2013.
- [120] Z. Zhu, J. Yuan, and L. Jiang, “Multi-functional and multichannel all-optical logic gates based on the in-plane coherent control of localized surface plasmons,” *Opt. Lett., OL*, vol. 45, pp. 6362–6365, Dec. 2020.
- [121] K.-H. Chang, Z.-H. Lin, P.-T. Lee, and J.-S. Huang, “Enhancing on/off ratio of a dielectric-loaded plasmonic logic gate with an amplitude modulator,” *Sci Rep*, vol. 13, p. 5020, Mar. 2023.
- [122] Y. Dan, Z. Fan, X. Sun, T. Zhang, and K. Xu, “All-type optical logic gates using plasmonic coding metamaterials and multi-objective optimization,” *Opt. Express, OE*, vol. 30, pp. 11633–11646, Mar. 2022.
- [123] H. Wei, Z. Li, X. Tian, Z. Wang, F. Cong, N. Liu, S. Zhang, P. Nordlander, N. J. Halas, and H. Xu, “Quantum Dot-Based Local Field Imaging Reveals Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks,” *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 471–475, Feb. 2011.
- [124] P. Karna, M. S. B. Hoque, S. Thakur, P. E. Hopkins, and A. Giri, “Direct Measurement of Ballistic and Diffusive Electron Transport in Gold,” *Nano Lett.*, vol. 23, pp. 491–496, Jan. 2023.
- [125] E. Dujardin, “Conception par intelligence artificielle hybride d’ALU plasmonique – DALHAI.” <https://anr.fr/Projet-ANR-20-CE24-0001>.
- [126] U. Koch, C. Uhl, H. Hettrich, Y. Fedoryshyn, C. Hoessbacher, W. Heni, B. Baeuerle, B. I. Bitachon, A. Josten, M. Ayata, H. Xu, D. L. Elder, L. R. Dalton, E. Mentovich, P. Bakopoulos, S. Lischke, A. Krüger, L. Zimmermann, D. Tsiokos, N. Pleros, M. Möller, and J. Leuthold, “A monolithic bipolar CMOS electronic–plasmonic high-speed transmitter,” *Nat Electron*, vol. 3, pp. 338–345, June 2020.
- [127] A. Emboras, C. Hoessbacher, C. Haffner, W. Heni, U. Koch, Ping Ma, Y. Fedoryshyn, J. Niegemann, C. Hafner, and J. Leuthold, “Electrically Controlled Plasmonic Switches and Modulators,” *IEEE*

- J. Select. Topics Quantum Electron.*, vol. 21, pp. 276–283, July 2015.
- [128] S. Papaioannou, D. Kalavrouziotis, K. Vyrsoinos, J.-C. Weeber, K. Hassan, L. Markey, A. Dereux, A. Kumar, S. I. Bozhevolnyi, M. Baus, T. Tekin, D. Apostolopoulos, H. Avramopoulos, and N. Pleros, “Active plasmonics in WDM traffic switching applications,” *Sci Rep*, vol. 2, p. 652, Sept. 2012.
- [129] S. Ghafari, M. R. Forouzeshfard, and Z. Vafapour, “Thermo Optical Switching and Sensing Applications of an Infrared Metamaterial,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 20, pp. 3235–3241, Mar. 2020.
- [130] P. Bhardwaj, M. Roy, and S. K. Singh, “Gold Coated VO₂ Nanogratings Based Plasmonic Switches,” *Trends in Sciences*, vol. 19, pp. 1721–1721, Jan. 2022.
- [131] J. A. Dionne, K. Diest, L. A. Sweatlock, and H. A. Atwater, “PlasMOSTor : A Metal-Oxide-Si Field Effect Plasmonic Modulator,” *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 897–902, Feb. 2009.
- [132] A. V. Krasavin and A. V. Zayats, “Photonic Signal Processing on Electronic Scales : Electro-Optical Field-Effect Nanoplasmonic Modulator,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 053901, July 2012.
- [133] V. J. Sorger, N. D. Lanzillotti-Kimura, R.-M. Ma, and X. Zhang, “Ultra-compact silicon nanophotonic modulator with broadband response,” *Nanophotonics*, vol. 1, pp. 17–22, July 2012.
- [134] S. Mohammadi-Pouyan, S. Bahadori-Haghighi, M. Heidari, and D. Abbott, “High-performance Mach-Zehnder modulator using tailored plasma dispersion effects in an ITO/graphene-based waveguide,” *Sci Rep*, vol. 12, p. 12738, July 2022.
- [135] A. Melikyan, L. Alloatti, A. Muslija, D. Hillerkuss, P. C. Schindler, J. Li, R. Palmer, D. Korn, S. Muehlbrandt, D. Van Thourhout, B. Chen, R. Dinu, M. Sommer, C. Koos, M. Kohl, W. Freude, and J. Leuthold, “High-speed plasmonic phase modulators,” *Nature Photon*, vol. 8, pp. 229–233, Mar. 2014.
- [136] Y. Salamin, W. Heni, C. Haffner, Y. Fedoryshyn, C. Hoessbacher, R. Bonjour, M. Zahner, D. Hillerkuss, P. Leuchtman, D. L. Elder, L. R. Dalton, C. Hafner, and J. Leuthold, “Direct Conversion of Free Space Millimeter Waves to Optical Domain by Plasmonic Modulator Antenna,” *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 8342–8346, Dec. 2015.
- [137] M. Ayata, Y. Fedoryshyn, W. Heni, B. Baeuerle, A. Josten, M. Zahner, U. Koch, Y. Salamin, C. Hoessbacher, C. Haffner, D. L. Elder, L. R. Dalton, and J. Leuthold, “High-speed plasmonic modulator in a single metal layer,” *Science*, vol. 358, pp. 630–632, Nov. 2017.
- [138] M. Rudé, R. E. Simpson, R. Quidant, V. Pruneri, and J. Renger, “Active Control of Surface Plasmon Waveguides with a Phase Change Material,” *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 669–674, June 2015.
- [139] M. Singh, S. K. Raghuvanshi, and T. Srinivas, “Nanophotonic on-chip hybrid plasmonic electro-optic modulator with phase change materials,” *Physics Letters A*, vol. 383, pp. 3196–3199, Sept. 2019.
- [140] Y.-G. Jeong, Y.-M. Bahk, and D.-S. Kim, “Dynamic Terahertz Plasmonics Enabled by Phase-Change Materials,” *Advanced Optical Materials*, vol. 8, no. 3, p. 1900548, 2020.
- [141] R. R. Ghosh and A. Dhawan, “Integrated non-volatile plasmonic switches based on

- phase-change-materials and their application to plasmonic logic circuits,” *Sci Rep*, vol. 11, p. 18811, Sept. 2021.
- [142] A. Emboras, I. Goykhman, B. Desiatov, N. Mazurski, L. Stern, J. Shappir, and U. Levy, “Nanoscale Plasmonic Memristor with Optical Readout Functionality,” *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 6151–6155, Dec. 2013.
- [143] C. Hoessbacher, Y. Fedoryshyn, A. Emboras, A. Melikyan, M. Kohl, D. Hillerkuss, C. Hafner, and J. Leuthold, “The plasmonic memristor : A latching optical switch,” *Optica*, *OPTICA*, vol. 1, pp. 198–202, Oct. 2014.
- [144] Y. Tian, S. Zhang, and W. Tan, “An Ultra-Compact Design of Plasmonic Memristor with Low Loss and High Extinction Efficiency Based on Enhanced Interaction between Filament and Concentrated Plasmon,” *Photonics*, vol. 8, p. 437, Oct. 2021.
- [145] M. K. Akbari, R. K. Ramachandran, C. Detavernier, J. Hu, J. Kim, F. Verpoort, and S. Zhuiykov, “Heterostructured plasmonic memristors with tunable opto-synaptic functionalities,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, pp. 2539–2549, Mar. 2021.
- [146] X. Shan, C. Zhao, X. Wang, Z. Wang, S. Fu, Y. Lin, T. Zeng, X. Zhao, H. Xu, X. Zhang, and Y. Liu, “Plasmonic Optoelectronic Memristor Enabling Fully Light-Modulated Synaptic Plasticity for Neuromorphic Vision,” *Advanced Science*, vol. 9, no. 6, p. 2104632, 2022.
- [147] V. Kalathingal, P. Dawson, and J. Mitra, “Scanning tunneling microscope light emission : Effect of the strong dc field on junction plasmons,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 035443, July 2016.
- [148] L. Zurak, C. Wolff, J. Meier, R. Kullock, N. A. Mortensen, B. Hecht, and T. Feichtner, “Direct electrical modulation of surface response in a single plasmonic nano-resonator,” July 2023.
- [149] Z. Sun, “Electrically tuned nonlinearity,” *Nature Photon*, vol. 12, pp. 383–385, July 2018.
- [150] W. Cai, A. P. Vasudev, and M. L. Brongersma, “Electrically Controlled Nonlinear Generation of Light with Plasmonics,” *Science*, vol. 333, pp. 1720–1723, Sept. 2011.
- [151] L. Kang, Y. Cui, S. Lan, S. P. Rodrigues, M. L. Brongersma, and W. Cai, “Electrifying photonic metamaterials for tunable nonlinear optics,” *Nat Commun*, vol. 5, p. 4680, Aug. 2014.
- [152] S. Lan, S. Rodrigues, Y. Cui, L. Kang, and W. Cai, “Electrically Tunable Harmonic Generation of Light from Plasmonic Structures in Electrolytes,” *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 5074–5079, Aug. 2016.
- [153] A. Agreda, S. Viarbitskaya, I. V. Smetanin, A. V. Uskov, G. Colas des Francs, and A. Bouhelier, “Electrostatic Control over Optically Pumped Hot Electrons in Optical Gap Antennas,” *ACS Photonics*, vol. 7, pp. 2153–2162, Aug. 2020.
- [154] A. P. Kanavin, I. V. Smetanin, V. A. Isakov, Yu. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, S. Nolte, C. Momma, and A. Tünnermann, “Heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 14698–14703, June 1998.
- [155] R. Wang, J.-Q. Yang, J.-Y. Mao, Z.-P. Wang, S. Wu, M. Zhou, T. Chen, Y. Zhou, and S.-T. Han, “Recent Advances of Volatile Memristors : Devices, Mechanisms, and Applications,” *Advanced Intelligent Systems*, vol. 2, no. 9, p. 2000055, 2020.

- [156] G. Milano, M. Aono, L. Boarino, U. Celano, T. Hasegawa, M. Kozicki, S. Majumdar, M. Menghini, E. Miranda, C. Ricciardi, S. Tappertzhofen, K. Terabe, and I. Valov, “Quantum Conductance in Memristive Devices : Fundamentals, Developments, and Applications,” *Advanced Materials*, vol. 34, no. 32, p. 2201248, 2022.
- [157] L. Chua, “Memristor-The missing circuit element,” *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, pp. 507–519, Sept. 1971.
- [158] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature*, vol. 453, pp. 80–83, May 2008.
- [159] M.-K. Song, J.-H. Kang, X. Zhang, W. Ji, A. Ascoli, I. Messaris, A. S. Demirkol, B. Dong, S. Aggarwal, W. Wan, S.-M. Hong, S. G. Cardwell, I. Boybat, J.-s. Seo, J.-S. Lee, M. Lanza, H. Yeon, M. Onen, J. Li, B. Yildiz, J. A. del Alamo, S. Kim, S. Choi, G. Milano, C. Ricciardi, L. Alff, Y. Chai, Z. Wang, H. Bhaskaran, M. C. Hersam, D. Strukov, H.-S. P. Wong, I. Valov, B. Gao, H. Wu, R. Tetzlaff, A. Sebastian, W. Lu, L. Chua, J. J. Yang, and J. Kim, “Recent Advances and Future Prospects for Memristive Materials, Devices, and Systems,” *ACS Nano*, vol. 17, pp. 11994–12039, July 2023.
- [160] M. S. Munde, D. Z. Gao, and A. L. Shluger, “Diffusion and aggregation of oxygen vacancies in amorphous silica,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 29, p. 245701, June 2017.
- [161] K. Patel, J. Cottom, M. Bosman, A. J. Kenyon, and A. L. Shluger, “An oxygen vacancy mediated Ag reduction and nucleation mechanism in SiO₂ RRAM devices,” *Microelectronics Reliability*, vol. 98, pp. 144–152, July 2019.
- [162] C. Funck and S. Menzel, “Comprehensive Model of Electron Conduction in Oxide-Based Memristive Devices,” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 3, pp. 3674–3692, Sept. 2021.
- [163] B. Cheng, T. Zellweger, K. Malchow, X. Zhang, M. Lewerenz, E. Passerini, J. Aeschlimann, U. Koch, M. Luisier, A. Emboras, A. Bouhelier, and J. Leuthold, “Atomic scale memristive photon source,” *Light Sci Appl*, vol. 11, p. 78, Mar. 2022.
- [164] G. Di Martino, A. Demetriadou, W. Li, D. Kos, B. Zhu, X. Wang, B. de Nijs, H. Wang, J. MacManus-Driscoll, and J. J. Baumberg, “Real-time in situ optical tracking of oxygen vacancy migration in memristors,” *Nat Electron*, vol. 3, pp. 687–693, Nov. 2020.
- [165] D. K. Sharma, A. Agreda, F. Dell’Ova, K. Malchow, G. Colas des Francs, E. Du Jardin, and A. Bouhelier, “Memristive Control of Plasmon-Mediated Nonlinear Photoluminescence in Au Nanowires,” *ACS Nano*, June 2024.
- [166] B. G. Lewis and D. C. Paine, “Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides,” *MRS Bull.*, vol. 25, pp. 22–27, Aug. 2000.
- [167] C. G. Granqvist and A. Hultåker, “Transparent and conducting ITO films : New developments and applications,” *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 1–5, May 2002.
- [168] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, “Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 6451–6461, Dec. 1999.

- [169] A. Khan, F. Rahman, R. Nongjai, and K. Asokan, "Structural, optical and electrical transport properties of Sn doped In₂O₃," *Solid State Sciences*, vol. 109, p. 106436, Nov. 2020.
- [170] S. Najwa, A. Shuhaimi, N. A. Talik, N. Ameera, M. Sobri, and M. Rusop, "In-situ tuning of Sn doped In₂O₃ (ITO) films properties by controlling deposition Argon/Oxygen flow," *Applied Surface Science*, vol. 479, pp. 1220–1225, June 2019.
- [171] H.-C. Lee and O. Ok Park, "The evolution of the structural, electrical and optical properties in indium-tin-oxide thin film on glass substrate by DC reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 80, pp. 880–887, June 2006.
- [172] A. Chen, K. Zhu, H. Zhong, Q. Shao, and G. Ge, "A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 157–162, Jan. 2014.
- [173] M. F. Al-Kuhaili, "Electrical conductivity enhancement of indium tin oxide (ITO) thin films reactively sputtered in a hydrogen plasma," *J Mater Sci : Mater Electron*, vol. 31, pp. 2729–2740, Feb. 2020.
- [174] C.-H. Hong, J.-H. Shin, B.-K. Ju, K.-H. Kim, N.-M. Park, B.-S. Kim, and W.-S. Cheong, "Index-Matched Indium Tin Oxide Electrodes for Capacitive Touch Screen Panel Applications," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, pp. 7756–7759, Nov. 2013.
- [175] C.-C. Wu, "Highly flexible touch screen panel fabricated with silver-inserted transparent ITO triple-layer structures," *RSC Advances*, vol. 8, no. 22, pp. 11862–11870, 2018.
- [176] S. Y. Joo, C. Loka, Y. W. Jo, M. Reddyprakash, S. W. Moon, Y. Choi, S. E. Lee, G. S. Cho, and K.-S. Lee, "ITO/SiO₂/ITO Structure on a Sapphire Substrate Using the Oxidation of Ultra-Thin Si Films as an Insulating Layer for One-Glass-Solution Capacitive Touch-Screen Panels," *Coatings*, vol. 10, p. 134, Feb. 2020.
- [177] J. H. Choi, S. H. Kang, H. S. Oh, T. H. Yu, and I. S. Sohn, "Design and characterization of Ga-doped indium tin oxide films for pixel electrode in liquid crystal display," *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 141–146, Jan. 2013.
- [178] B. S. Kim, Y. Taek Jeong, D. Lee, T. Choi, S.-H. Jung, J. Whan Choi, C. Yang, K. Jo, B.-j. Lee, E. Park, D. Na Kim, Y. Kim, and S. Shin, "Solution-processed zinc-indium-tin oxide thin-film transistors for flat-panel displays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 072110, Aug. 2013.
- [179] W. Yu, D. Zhao, J. Cai, Y. Wang, H. Zhang, Y. Chen, Y. Yuan, Z. Fu, S. Wang, T. Wei, Y. Wang, and D. Han, "Performance Enhancement of TiZO Thin Film Transistors by Introducing a Thin ITO Interlayer," *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, vol. 7, pp. 1302–1305, 2019.
- [180] H. An, B. Cao, Y. Lv, C. Ye, F. Li, L. Ma, Q. Duanmu, Z. Yang, J. Peng, Z. Liu, F. Li, H. Peng, X. Lu, and H. Li, "P-48 : Study of ITO Electrode on the White Color Uniformity of TFT-LCD," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 51, no. 1, pp. 1526–1529, 2020.
- [181] M. Yahya and M. R. Fadavieslam, "The effects of argon plasma treatment on ITO properties and the performance of OLED devices," *Optical Materials*, vol. 120, p. 111400, Oct. 2021.

- [182] Q.-H. Xiao, X.-Y. Feng, W. Yang, Y.-K. Lin, Q.-Q. Peng, S.-Z. Jiang, J. Liu, and L.-B. Su, "Epsilon-near-zero indium tin oxide nanocolumns array as a saturable absorber for a Nd :BGO laser," *Laser Phys.*, vol. 30, p. 055802, Apr. 2020.
- [183] M. G. Sousa and A. F. da Cunha, "Optimization of low temperature RF-magnetron sputtering of indium tin oxide films for solar cell applications," *Applied Surface Science*, vol. 484, pp. 257–264, Aug. 2019.
- [184] Y. W. Kim, J. S. Goo, T. H. Lee, B. R. Lee, S.-C. Shin, H. Kim, J. W. Shim, and T. G. Kim, "Tailoring Opto-electrical properties of ultra-thin indium tin oxide films via filament doping : Application as a transparent cathode for indoor organic photovoltaics," *Journal of Power Sources*, vol. 424, pp. 165–175, June 2019.
- [185] Y. Liu, W. Xu, D.-B. Liu, M. Yu, Y.-H. Lin, and C.-W. Nan, "Enhanced thermoelectric properties of Ga-doped In_2O_3 ceramics via synergistic band gap engineering and phonon suppression," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 17, pp. 11229–11233, 2015.
- [186] R. Zahra, K. Mahmood, A. Ali, U. Rehman, N. Amin, M. I. Arshad, S. Husain, and M. H. R. Mahmood, "Growth of Zn_2GeO_4 thin film by thermal evaporation on ITO substrate for thermoelectric power generation applications," *Ceramics International*, vol. 45, pp. 312–316, Jan. 2019.
- [187] K. Ahmad, G. Song, and H. Kim, "Fabrication of Tungsten Oxide/Graphene Quantum Dot ($\text{WO}_3@\text{GQD}$) Thin Films on Indium Tin Oxide-Based Glass and Flexible Substrates for the Construction of Electrochromic Devices for Smart Window Applications," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Aug. 2022.
- [188] D. Guo, M. Zhuo, X. Zhang, C. Xu, J. Jiang, F. Gao, Q. Wan, Q. Li, and T. Wang, "Indium-tin-oxide thin film transistor biosensors for label-free detection of avian influenza virus H5N1," *Analytica Chimica Acta*, vol. 773, pp. 83–88, Apr. 2013.
- [189] R. Pruna, A. Baraket, A. Bonhommé, N. Zine, A. Errachid, and M. López, "Novel nanostructured indium tin oxide electrode for electrochemical immunosensors : Suitability for the detection of $\text{TNF-}\alpha$," *Electrochimica Acta*, vol. 283, pp. 1632–1639, Sept. 2018.
- [190] O. N. Mryasov and A. J. Freeman, "Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 233111, Dec. 2001.
- [191] H. O. H. Odaka, Y. S. Y. Shigesato, T. M. T. Murakami, and S. I. S. Iwata, "Electronic Structure Analyses of Sn-doped In_2O_3 ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, p. 3231, May 2001.
- [192] A. I. Cocemasov, V. I. Brinzari, and D. L. Nika, "Energetic, structural and electronic features of Sn-, Ga-, O-based defect complexes in cubic In_2O_3 ," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 32, p. 225703, May 2020.
- [193] S. Kundu and P. K. Biswas, "Synthesis and photoluminescence property of nanostructured sol-gel indium tin oxide film on glass," *Chemical Physics Letters*, vol. 414, pp. 107–110, Oct. 2005.
- [194] M. Thirumoorthi and J. Thomas Joseph Prakash, "Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 4, pp. 124–132, Mar. 2016.

- [195] J. Rosen and O. Warschkow, "Electronic structure of amorphous indium oxide transparent conductors," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 115215, Sept. 2009.
- [196] V. Malathy, S. Sivaranjani, V. S. Vidhya, J. J. Prince, T. Balasubramanian, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, "Amorphous to crystalline transition and optoelectronic properties of nanocrystalline indium tin oxide (ITO) films sputtered with high rf power at room temperature," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 1508–1516, Aug. 2009.
- [197] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun, and L. Ozyuzer, "High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 43, p. 055402, Jan. 2010.
- [198] Y. Zhu and Y. Chen, "Sn-doped polyhedral In₂O₃ particles : Synthesis, characterization, and origins of luminous emission in wide visible range," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 186, pp. 182–188, Feb. 2012.
- [199] V. Senthilkumar, P. Vickraman, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, "Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation," *Vacuum*, vol. 84, pp. 864–869, Feb. 2010.
- [200] N. Fellahi, M. Addou, A. Kachouane, M. E. Jouad, and Z. Sofiani, "Optical properties of undoped and tin-doped nanostructured In₂O₃ thin films deposited by spray pyrolysis," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 74, p. 24611, May 2016.
- [201] W.-F. Wu and B.-S. Chiou, "Effect of annealing on electrical and optical properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide films," *Applied Surface Science*, vol. 68, pp. 497–504, Aug. 1993.
- [202] P. Guo, R. D. Schaller, L. E. Ocola, B. T. Diroll, J. B. Ketterson, and R. P. H. Chang, "Large optical nonlinearity of ITO nanorods for sub-picosecond all-optical modulation of the full-visible spectrum," *Nat Commun*, vol. 7, p. 12892, Sept. 2016.
- [203] T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, and H. Giessen, "Tailoring the Ultrafast Dephasing of Quasiparticles in Metallic Photonic Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 243901, Dec. 2004.
- [204] A. M. Schimpf, S. D. Lounis, E. L. Runnerstrom, D. J. Milliron, and D. R. Gamelin, "Redox Chemistries and Plasmon Energies of Photodoped In₂O₃ and Sn-Doped In₂O₃ (ITO) Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, pp. 518–524, Jan. 2015.
- [205] W. Wang, J. Xu, X. Liu, Y. Jiang, G. Wang, and X. Lu, "Second harmonic generation investigation of indium tin oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 365, pp. 116–118, Apr. 2000.
- [206] J. Ebothé, I. V. Kityk, A. E. Hichou, B. El Idrissi, M. Addou, and J. Krausowski, "Photoinduced second-harmonic generation in the indium tin oxide crystalline films," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, pp. 201–205, Jan. 2003.
- [207] A. Capretti, Y. Wang, N. Engheta, and L. Dal Negro, "Comparative Study of Second-Harmonic Generation from Epsilon-Near-Zero Indium Tin Oxide and Titanium Nitride Nanolayers Excited in the Near-Infrared Spectral Range," *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 1584–1591, Nov. 2015.
- [208] A. Capretti, Y. Wang, N. Engheta, and L. D. Negro, "Enhanced third-harmonic generation in Si-compatible epsilon-near-zero indium tin oxide nanolayers," *Opt.*

- Lett., OL*, vol. 40, pp. 1500–1503, Apr. 2015.
- [209] L. Rodríguez-Suné, M. Scalora, A. S. Johnson, C. Cojocaru, N. Akozbek, Z. J. Coppens, D. Perez-Salinas, S. Wall, and J. Trull, “Study of second and third harmonic generation from an indium tin oxide nanolayer : Influence of nonlocal effects and hot electrons,” *APL Photonics*, vol. 5, p. 010801, Jan. 2020.
- [210] M. Z. Alam, I. De Leon, and R. W. Boyd, “Large optical nonlinearity of indium tin oxide in its epsilon-near-zero region,” *Science*, vol. 352, pp. 795–797, May 2016.
- [211] M. Guizzardi, S. Bonfadini, L. Moscardi, I. Kriegel, F. Scotognella, and L. Criante, “Large scale indium tin oxide (ITO) one dimensional gratings for ultrafast signal modulation in the visible spectral region,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 13, pp. 6881–6887, 2020.
- [212] D. Choi, Y. S. Kim, and Y. Son, “Recovery of indium tin oxide (ITO) and glass plate from discarded TFT-LCD panels using an electrochemical method and acid treatment,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 92, pp. 50975–50980, 2014.
- [213] S. H. Brewer and S. Franzen, “Indium Tin Oxide Plasma Frequency Dependence on Sheet Resistance and Surface Adlayers Determined by Reflectance FTIR Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 12986–12992, Dec. 2002.
- [214] M. Ramzan, T. Kaewmaraya, and R. Ahuja, “Molecular dynamics study of amorphous Ga-doped In_2O_3 : A promising material for phase change memory devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 072113, Aug. 2013.
- [215] D. T. Cassidy, S. K. K. Lam, B. Lakshmi, and D. M. Bruce, “Strain mapping by measurement of the degree of polarization of photoluminescence,” *Appl. Opt., AO*, vol. 43, pp. 1811–1818, Mar. 2004.