

Contrôle de l'émission spontanée par une assemblée d'émetteurs thermalisés en cavité : étude théorique et expérimentale

Elise Bailly

► To cite this version:

Elise Bailly. Contrôle de l'émission spontanée par une assemblée d'émetteurs thermalisés en cavité : étude théorique et expérimentale. Optique [physics.optics]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASP053 . tel-04142577

HAL Id: tel-04142577 https://pastel.hal.science/tel-04142577

Submitted on 27 Jun 2023

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.



Contrôle de l'émission spontanée par une assemblée d'émetteurs thermalisés en cavité : étude théorique et expérimentale *Control of spontaneous emission by an ensemble of thermalized emitters in a cavity: theoretical and experimental study*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 572 : ondes et matière (EDOM) Spécialité de doctorat : Physique Graduate School : Physique, Référent : Institut d'Optique

Thèse préparée au **Laboratoire Charles Fabry** (Université Paris-Saclay, Institut d'Optique Graduate School, CNRS), sous la direction de **Jean-Jacques GREFFET**, Professeur, et le co-encadrement de **Benjamin VEST**, Maître de Conférences.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 30 mai 2023, par

Elise BAILLY

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Agnès MAîTRE	Présidente
Professeure des universités, Sorbonne Université	
Renaud BACHELOT	Rapporteur & Examinateu
Professeur des universités, Université de Techno-	
logie de Troyes,	
Sébastien BIDAULT	Rapporteur & Examinateu
Chargé de recherche (HDR), CNRS, Institut Lange-	
vin, ESPCI Paris	
Rémi CARMINATI	Examinateur
Professeur, Université Paris Sciences et Lettres,	
ESPCI Paris	
Céline FIORINI DEBUISSCHERT	Examinatrice
Directrice de recherche, CEA Saclay	
Said RAHIMZADEH-KALALEH RODRIGUEZ	Examinateur
Chargé de recherche, AMOLF	

THESE DE DOCTORAT

NNT: 2023UPASP053



Titre : Contrôle de l'émission spontanée par une assemblée d'émetteurs thermalisés en cavité : étude théorique et expérimentale

Mots clés : Emission spontanée, nanoantennes, métasurfaces, nanophotonique.

Résumé : Cette thèse a pour but de développer un modèle et des techniques de contrôle de l'émission de lumière par une assemblée de fluorophores dans le domaine visible. Miniaturiser les sources de lumière est un enjeu majeur pour réduire l'encombrement et donc les coûts de production. Cela permet également d'intégrer plus facilement ces sources à d'autres systèmes. Il est maintenant bien compris que l'environnement des émetteurs permet de modifier les propriétés de la lumière émise. Dans cette thèse, nous explorons les moyens de faconner cet environnement électromagnétique afin d'obtenir une source miniaturisée dont l'émission est directive. La première partie est consacrée à l'étude de la cohérence spatiale, qui est nécessaire à l'obtention de directivité. Nous établissons une relation générale absorption-cohérence permettant de calculer la corrélation spatiale des champs à l'aide d'un calcul d'absorption. Cela nous permet d'étudier les propriétés d'émission d'un système composé de molécules de colorant déposées sur de l'argent et de mettre en évidence le rôle des ondes de surface dans l'apparition de cohérence spatiale. Dans un second temps, nous montrons que la photoluminescence en présence de l'environnement résonant peut être calculée à l'aide de la loi de Kirchhoff locale. Grâce à cette méthode, nous modélisons la photoluminescence émise par un système complexe composé de deux types d'émetteurs fluorescents déposés sur un film d'argent. Nous mettons ainsi en évidence un transfert d'énergie entre ces deux familles d'émetteurs. Enfin, nous tirons parti des résultats précédents pour concevoir numériquement des sources photoluminescentes directives, composées de nanoplaquettes déposées sur une métasurface métallique jouant le rôle de cavité résonante. Ces sources sont fabriquées en salle blanche et caractérisées expérimentalement. L'accord des résultats expérimentaux avec la théorie démontre la portée de la loi de Kirchhoff locale dans la conception de sources de lumière innovantes.

Title : Control of spontaneous emission by an ensemble of thermalized emitters in a cavity: theoretical and experimental study

Keywords : Spontaneous Emission, nanoantenna, metasurfaces, nanophotonics.

Abstract : The goal of this thesis is to introduce a model and new techniques to control light emission by an ensemble of fluorophores in the visible spectral range. Miniaturizing light sources in order to reduce their volume and production cost is a challenge. It would also enable an easier integration of light sources in complex systems. It is now well understood that the emitters environment can modify drastically the emission process. In this manuscript, we explore several ways to shape the electromagnetic environment of the emitters, in order to obtain a directive emission of light from a miniaturized device. On the one hand, we study the spatial coherence of light, necessary to obtain directivity. We derive a general absorption-correlation relation which enables to obtain the spatial correlation of the electromagnetic fields thanks to an absorption computation. We then exploit this formula to analyze the origin of the spatial coherence of light emitted by an ensemble of dye molecules deposited on top of a silver layer. It brings out the role of the surface waves in the building of spatial coherence. On the other hand, we use a local form of Kirchhoff law to derive the emission by fluorophores in a resonant environment. It enables to study light emitted by a complex sample composed of two emitters' species on top of a silver layer. We highlight an energy transfer between these two emitters' families. Finally, we make the most of these results to design, fabricate and characterize directional photoluminescent sources, made of nanoplatelets on top of a metallic metasurface. The agreement between experiment and theory proves the impact of the local Kirchhoff's law in the design of new light sources.

Remerciements

le 7 juin 2023

Ce manuscrit conclue trois années de thèse effectuées au sein du laboratoire Charles Fabry, au cours desquelles je me suis confrontée à ce qu'était la recherche, avec ses doutes, ses tâtonnements dans l'inconnu et toutes ces questions parfois restées sans réponses. Quelle expérience que celle de participer à faire avancer les connaissances ! Bien sûr, ce travail de thèse n'a jamais été solitaire et il convient de remercier tous ceux qui ont contribué à l'édifice.

Pour commencer, je tiens à adresser mes remerciements aux rapporteurs Renaud Bachelot et Sébastien Bidault pour leurs lectures détaillées et bienveillantes de ce manuscrit ainsi que leurs rapports positifs. Merci également à Agnès Maître d'avoir présidé le jury ainsi qu'à Rémi Carminati, Céline Fiorini-Debuisschert et Said Rahimzadeh-Kalaleh Rodriguez pour leurs lectures du manuscrit et les discussions qui en ont résulté.

Ce travail de thèse a été initié par un stage au sein du laboratoire Charles Fabry. Je tiens à remercier son directeur, Patrick Georges, pour m'y avoir accueillie et être toujours resté disponible, bienveillant et à l'écoute. Merci également aux services administratifs de l'Institut d'Optique pour leur écoute et leur aide, notamment lors de l'organisation des conférences à l'étranger.

Je peux difficilement exprimer ici toute la reconnaissance que j'éprouve pour mon directeur de thèse, Jean-Jacques Greffet, ainsi que pour mon co-encadrant Benjamin Vest. Merci de la confiance que vous m'avez apportée, de votre bienveillance constante et pour toutes ces heures que vous n'avez pas comptées à répondre à mes questions. Merci en particulier de ne jamais m'avoir fait ressentir qu'il y aurait des questions bêtes à ne pas poser, j'ai appris énormément en réfléchissant à vos côtés. Jean-Jacques, merci pour ta patience infinie et pour le partage de tes connaissances qui nous semblent, à nous les doctorants, tout aussi infinies. Avec tes talents de pédagogue, tout paraît simple lorsque tu expliques des concepts jusqu'alors plutôt obscurs. Benjamin, merci pour ta pédagogie et pour ton aide en salle de manip. Merci également pour ton investissement constant à mettre en place une bonne ambiance dans l'équipe.

Je tiens à adresser mes remerciements à Jean-Paul Hugonin. Cette thèse, qui repose fortement sur les calculs numériques, n'aurait pas pu voir le jour sous cette forme sans ton aide inestimable, ta grande disponibilité et ta gentillesse. Cela aura été un grand plaisir de venir régulièrement toquer à ta porte et discuter de problèmes auxquels j'ai pu être confrontée avec reticolo. Je resterai toujours impressionnée par ton efficacité! Merci également à Mondher Besbes de m'avoir fourni les ressources pour le calcul numérique et autorisé à utiliser plusieurs machines en parallèle. Un grand merci pour ta souplesse et ton aide pour optimiser les temps de calculs.

Merci à toutes les personnes chez qui j'ai pu venir toquer pour demander de l'aide, Christophe Hecquet, Marc Roulliay, Sylvie Lebrun, Gaëlle Lucas-Leclin... Merci d'avoir été toujours disponibles, bienveillants, et d'avoir partagé votre savoir-faire. Merci également aux services optique et mécanique (désolée pour les demandes de dernière minute!). Un merci tout particulier à Julien Moreau, de m'avoir consacré autant de temps sur le banc de manip de réflectivité. Bien qu'aucun résultat issu de ces expériences n'apparaisse dans ce manuscrit, je te suis fortement reconnaissante pour ton aide, ta disponibilité incroyable et ta gentillesse.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui m'ont formée en salle blanche. Anne-Lise, nous n'avons pas pu travailler ensemble autant que je l'aurais souhaité : le covid et les pannes de machines en ont décidé autrement, mais un grand merci pour ces quelques heures passées ensemble, pour ta jovialité, ton oreille attentive et ton soutien. Un immense merci à Jean-René Coudevylle qui a pris la relève d'Anne-Lise Coutrot pour me former en salle blanche au C2N. Les soucis administratifs ont beau y avoir limité mon accès dans un premier temps, j'ai eu la chance de pouvoir compter sur ton soutien constant et ta motivation pour que l'on réussisse à fabriquer les échantillons dans les temps. Merci pour tout ce temps que tu m'as consacré et ton partage de connaissances, cela aura été un réel plaisir de travailler à tes côtés. Merci également à tous ceux qui m'ont formée en salle blanche sur les équipements techniques (AFM, MEB, sputtering...), Christophe David, Fabien Bayle mais aussi Dmitri Daineka et Pavel Bulkin. Merci à Xavier Lafosse pour les mesures d'ellipsométrie de dernière chance, les toutes dernières expériences effectuées avant de commencer à rédiger. J'ai apprécié découvrir les joies (et problèmes...) de l'ellipsométrie à tes côtés. Merci enfin à ceux avec qui je n'ai pas eu la chance de travailler mais qui ont contribué à la fabrication des échantillons en réalisant les dépôts d'argent : Teo Baptiste, Laurent Couraud et Laetitia Leroy.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des équipes pédagogiques avec qui j'ai eu la chance de pouvoir faire de l'enseignement. Je pense à Henri Benisty, François Marquier, Lionel Jacubowiez, Fabienne Bernard, Thierry Avignon et Cédric Lejeune. Cela a été une vraie richesse et réel plaisir d'enseigner, et d'autant plus à vos côtés.

Merci à toutes les équipes avec qui nous avons collaboré. Je pense tout d'abord à Denis Tihon et Stafford Withington, avec qui nous avons travaillé sur la relation absorption-cohérence, et qui sont issus d'un autre domaine (*Electrical Engineering*). Cela aura été très enrichissant de réaliser que nous n'utilisons pas le même vocabulaire pour parler de la même chose et de se confronter aux difficultés que cela engendre. Un grand merci aussi à l'équipe de l'ESPCI, à savoir Valentina Krachmalnicoff, Yannick de Wilde, Camilo Pérez de la Vega et Kevin Chevrier. Merci de nous avoir fourni matière à explorer et de nous avoir fait confiance alors même que l'étude théorique a duré bien plus longtemps que notre estimation initiale. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous, malgré la distance imposée par le covid.

Merci au groupe Nanophotonique dans son ensemble et ses permanents, Riccardo Messina, Henri Benisty, Philippe Ben-Abdallah, Christophe Sauvan, pour les échanges que nous avons eus et la bonne ambiance, et un merci particulier à tous les membres de l'équipe Nanophotonique et Plasmonique Quantique dans laquelle j'ai évolué. Merci à tous mes collègues doctorants, post-doctorants mais aussi stagiaires que j'ai côtoyés plus ou moins longtemps, mais toujours avec grand plaisir. Je pense notamment à llan, Léo, Cheng, Marta, Anton, Meiping, Etienne, Nikos, Mauricio, Guillaume, Florian & Florian, Matthieu (certes, pas exactement doctorant ni post-doctorant, mais ça compte quand même) ainsi que Valentin, Ahmad, Victor, Vanessa et Diana. Merci d'avoir fait du lieu de travail un lieu de convivialité où l'on a plaisir à se retrouver. Un remerciement tout particulier pour Hector, Anne et Aurélian. Hector, merci de m'avoir prise sous ton aile lorsque je suis arrivée et merci surtout pour ton humour et ta bonne humeur en toute circonstance. Et bien sûr, un grand merci à la fameuse bande des *JJ Padawans* que nous avons formée avec Anne et Aurelian, et avec qui j'ai partagé entièrement ces trois ans de thèse. Merci pour tous ces moments passés ensemble

dans la bonne humeur, pour toutes nos discussions plus ou moins sérieuses. Cette thèse ne se serait pas aussi bien passée sans votre présence, votre soutien et votre amitié (et les potins !).

Enfin je souhaite remercier mes proches pour leur aide indirecte mais tout aussi importante. Un grand merci à mes amis, qui m'ont soutenue durant ces trois ans de thèse, issus d'école d'ingénieur, de prépa ou de lycée, merci à la team ski-tennis-catane, la team LOM... Je ne peux tous vous citer ici, mais sachez que votre présence à mes côtés a été un moteur essentiel pour moi et je n'ai aucun doute que vous vous reconnaîtrez dans ces quelques lignes.

Merci également à ma famille pour leur soutien. A mes parents, merci d'avoir encouragé ma curiosité enfant, d'avoir participé à développer cette envie de comprendre le monde qui nous entoure. Merci à mes soeurs, beaux-frères et leurs petits bouts pour leur soutien infaillible dans les moments difficiles et ce malgré la distance. Merci à ma belle famille, votre soutien et tous ces moments joyeux partagés ensemble m'ont été très précieux. Enfin, merci à toi Jérémie, pour tout.

Table des matières

1	Intr	ntroduction		
	1.1 Motivations		13	
	1.2	La loi	de Kirchhoff locale	17
	1.3	Descri	ption des processus fluctuationnels pour décrire l'émission spontanée	20
		1.3.1	Cohérences spatiale et temporelle	20
		1.3.2	Dépendance temporelle des champs	21
		1.3.3	Théorème de Wiener–Khintchine	23
		1.3.4	Dépendance spatiale des champs	23
		1.3.5	Cohérence spatiale au niveau de la source et directivité : l'équivalent spatial du	
			théorème de Wiener-Khintchine	24
		1.3.6	Cohérence spatiale en champ lointain et distribution d'intensité au niveau de la	
			source : le théorème de Zernike-Van Cittert	26
		1.3.7	Lien entre distribution d'intensité et cohérence spatiale	27
	1.4	Electro	odynamique fluctuationelle	28
	1.5	Organ	isation du manuscrit	30
2	Rela	ation al	osorption-cohérence spatiale	33
2	Rela 2.1	a tion al Introd	osorption-cohérence spatiale	33
2	Rela 2.1 2.2	ation al Introd Corréla	osorption-cohérence spatiale uction	33 33 34
2	Rela 2.1 2.2	ation al Introde Corréla 2.2.1	osorption-cohérence spatiale uction	33 33 34 on 34
2	Rela 2.1 2.2 2.3	ation al Introdu Corréla 2.2.1 Relatio	osorption-cohérence spatiale uction	33 33 34 on 34 37
2	Rela 2.1 2.2 2.3	ation al Introd Corréla 2.2.1 Relatio 2.3.1	osorption-cohérence spatiale uction	33 33 34 on 34 37 37
2	Rela 2.1 2.2 2.3	ation al Introdu Corréla 2.2.1 Relatio 2.3.1 2.3.2	bsorption-cohérence spatiale action	33 34 on 34 37 37 38
2	Rela 2.1 2.2 2.3	ation al Introde Corréla 2.2.1 Relatio 2.3.1 2.3.2 Simpli	psorption-cohérence spatiale uction ation spatiale des champs générés par photoluminescence et électroluminescence Corrélation spatiale des champs électromagnétiques et théorème de fluctuation-dissipation on entre corrélation spatiale et absorption Puissance absorbée et définition des pertes mixtes Relation générale entre le tenseur de corrélation et pertes mixtes fication et réécriture de la relation d'équivalence absorption-cohérence dans un cas	33 34 on 34 37 37 38
2	Rela 2.1 2.2 2.3 2.4	ation al Introdu Corréla 2.2.1 Relatio 2.3.1 2.3.2 Simpli particu	psorption-cohérence spatiale uction ation spatiale des champs générés par photoluminescence et électroluminescence Corrélation spatiale des champs électromagnétiques et théorème de fluctuation-dissipation on entre corrélation spatiale et absorption Puissance absorbée et définition des pertes mixtes Relation générale entre le tenseur de corrélation et pertes mixtes fication et réécriture de la relation d'équivalence absorption-cohérence dans un cas	33 34 on 34 37 37 38 39
2	Rela 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5	ation al Introdu Corréla 2.2.1 Relatio 2.3.1 2.3.2 Simpli particu Exemp	psorption-cohérence spatiale uction ation spatiale des champs générés par photoluminescence et électroluminescence Corrélation spatiale des champs électromagnétiques et théorème de fluctuation-dissipation on entre corrélation spatiale et absorption Puissance absorbée et définition des pertes mixtes Relation générale entre le tenseur de corrélation et pertes mixtes fication et réécriture de la relation d'équivalence absorption-cohérence dans un cas nier lier umériques	33 34 on 34 37 37 38 39 39
2	Rela 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5	ation al Introdu Corréla 2.2.1 Relatio 2.3.1 2.3.2 Simpli particu Exemp 2.5.1	bsorption-cohérence spatiale action	33 34 on 34 37 37 38 39 39 39
2	Rela 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5	ation al Introdu Corréla 2.2.1 Relatio 2.3.1 2.3.2 Simpli particu Exemp 2.5.1 2.5.2	psorption-cohérence spatiale uction ation spatiale des champs générés par photoluminescence et électroluminescence Corrélation spatiale des champs électromagnétiques et théorème de fluctuation-dissipation on entre corrélation spatiale et absorption Puissance absorbée et définition des pertes mixtes Relation générale entre le tenseur de corrélation et pertes mixtes fication et réécriture de la relation d'équivalence absorption-cohérence dans un cas eller elles numériques Emission thermique et comparaison entre corrélation des champs et CDOS Exemple d'utilisation de la relation générale absorption-cohérence dans le cas de	33 34 on 34 37 37 38 39 39 39
2	Rela 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5	ation al Introdu Corréla 2.2.1 Relatio 2.3.1 2.3.2 Simpli particu Exemp 2.5.1 2.5.2	bisorption-cohérence spatiale action	33 34 37 37 38 39 39 39 39

3	Origine de la cohérence spatiale de la lumière émise par un ensemble de fluorophores thermalisés sur une surface métallique					
	3 1	Introduction	 47			
	3.2	Présentation du système	48			
	0.2	3.2.1 Les composants du système	48			
		3.2.2 Analyse des modes du système	48			
	33	Etude de la cohérence spatiale avec la relation absorption-cohérence	51			
	0.0	3.3.1 Etude de la cohérence spatiale	51			
		3.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux	53			
		3.3.3. Influence du nompage sur la longueur de cohérence	54			
	34	Discussion dans le cas d'un nompage localisé entre les fentes d'Young	56			
	0.1	3.4.1 Absorption localisée et phénomène d'absorption-réémission	56			
		3.4.2 Calcul de la visibilité pour un volume fini de molécules excitées	57			
	35		59			
	5.5		55			
4	Mes	sure de l'indice de réfraction de fluorophores pour le calcul de la photoluminescence	61			
	4.1	Introduction	61			
	4.2	Mesures expérimentales	62			
	4.3	La loi de Kirchhoff				
	4.4	Les limites du modèle d'indice lorentzien				
	4.5	Le modèle d'indice de type Brendel-Bormann : un modèle adapté à la photoluminescence . 66				
	4.6	Méthode numérique de la mesure de l'indice de réfraction pour le calcul de photoluminescence	67			
		4.6.1 Définition de la fonction de coût	67			
		4.6.2 Traitement des données	68			
	4.7	Résultats de la méthode d'optimisation	68			
		4.7.1 Comparaison des données expérimentales et théoriques	68			
		4.7.2 Discussion	70			
	4.8	Résumé	71			
5	Trar	nsfert d'énergie induit par des plasmons de surface entre deux systèmes hors équilibre	73			
	5.1	Introduction	73			
	5.2	Description de l'échantillon et des méthodes de caractérisations expérimentales	74			
	5.3	Résultats expérimentaux				
	5.4	Description du modèle théorique et des méthodes numériques	78			
		5.4.1 Rappel de la loi de Kirchhoff locale	78			
		5.4.2 Approximations de la loi de Kirchhoff locale	79			
		5.4.3 Indices de réfraction des fluorophores modélisés par des modèles de type Brendel-				
		Bormann	81			
		5.4.4 Ajustements des épaisseurs des couches de fluorophores	82			
		5.4.5 Résultats numériques et étude du transfert d'énergie avec $\Delta\mu$	82			
		5.4.6 Photoluminescence en dehors des modes SPP, UP et LP	83			
	5.5	Résumé	84			

Tabl	e des	mati	ières

6	Réalisation de métasurfaces photoluminescentes directives				
	6.1	j.1 Introduction			
	6.2	Conce	voir des sources photoluminescentes directives avec la loi de Kirchhoff	88	
	6.3	3 Les fluorophores utilisés : des nanoplaquettes			
	6.4	Banc o	le caractérisation	91	
	6.5 Conception et réalisation de sources directives 1D en or		ption et réalisation de sources directives 1D en or	93	
		6.5.1	Optimisation théorique d'une métasurface directive 1D	93	
		6.5.2	Fabrication des échantillons en salle blanche	95	
		6.5.3	Résultats expérimentaux	97	
		6.5.4	Discussion sur l'origine de la directivité	99	
		6.5.5	Efficacité radiative expérimentale	102	
	6.6	Conce	ption et réalisation de sources directives 2D en argent	103	
		6.6.1	Optimisation théorique d'une métasurface directive 2D	103	
		6.6.2	Fabrication des échantillons en salle blanche	105	
		6.6.3	Résultats expérimentaux	106	
		6.6.4	Discussion sur l'origine de la directivité	108	
		6.6.5	Efficacité radiative expérimentale	110	
	6.7	Modéli	isation de l'indice avec le modèle de Brendel-Bormann	110	
		6.7.1	Optimisation de l'indice à partir de la photoluminescence expérimentale émise par les		
			nanoplaquettes déposées sur la métasurface 1D d'or	111	
		6.7.2	Simulations de la photoluminescence émise par les nanoplaquettes déposées sur la		
			métasurface 2D d'argent	112	
	6.8	Résum	é	113	
Bi	lan et	t persp	ectives	117	
Α	Annexes du chapitre 2				
	A.1	Puissa	nce absorbée vs émission spontanée	121	
		A.1.1	Les ingrédients nécessaires à l'obtention de l'équivalence entre puissance absorbée et		
			corrélation des champs	121	
		A.1.2	Emission spontanée	122	
		A.1.3	Puissance absorbée	124	
		A.1.4	Relations d'équivalence	125	
	A.2	Calcul	de la corrélation des champs pour un système à l'équilibre thermodynamique	126	
в	Ann	exes di	u chapitre 3	129	
_	B.1	Influen	ce de la structure spatiale des modes sur la corrélation des champs	129	
	B.2	Différe	ence entre les systèmes isotropes et anisotropes	130	
c		مىمم با.	u chapitra E	125	
C	Annexes ou chapitre 5				
	C.I	Prepar		135	

D	Annexes du chapitre 6		
	D.1 Discussion sur le couplage critique		137
	D.2 Estimation des facteurs de transmission du banc expérimental		138
	D.3 Les étapes de calibration		139
Bi	bliographie		154

Chapitre 1

Introduction

1.1 . Motivations

Les domaines de l'éclairage et de l'affichage ont besoin de sources de lumières. Les miniaturiser est un enjeu majeur tant pour des problématiques énergétiques que pour réduire leurs coûts de production et leur encombrement. Si l'on souhaite réaliser une source de lumière miniaturisée avec des propriétés spécifiques, notamment en contrôlant son spectre, sa directivité ou sa polarisation, cela implique d'explorer les facettes de l'interaction de la matière avec le champ électromagnétique. Cette thèse a pour fil conducteur la réalisation expérimentale d'une source photoluminescente miniaturisée directive, de spectre contrôlé. Cet objectif applicatif va nous conduire à revisiter des questions fondamentales portant sur la cohérence spatiale du rayonnement émis par émission spontanée, sur l'émission assistée par des métasurfaces résonantes ainsi que sur les questions de transfert d'énergie entre fluorophores.

Ces travaux s'inscrivent dans le contexte global du contrôle de l'émission spontanée, qui désigne l'émission d'un photon par un système quantique suite à la désexcitation spontanée d'un état excité vers un état fondamental. Suite aux premiers travaux d'Edward Purcell en 1946 [1], il est désormais bien compris que l'émission de lumière n'est pas une propriété intrinsèque d'un émetteur, mais dépend de son environnement électromagnétique. Edward Purcell a ainsi été le premier à présenter la modification du taux d'émission spontanée d'un émetteur couplé à une cavité. Il a montré que le taux de désexcitation de l'émetteur pouvait être exalté d'un facteur $F_{\rm P}$ en présence d'une cavité, avec

$$F_{\rm P} = \frac{3Q\lambda^3}{4\pi^2 V},\tag{1.1}$$

où Q est le facteur de qualité de la cavité, V le volume effectif, ou volume modal, et λ la longueur d'onde d'émission. Si ses travaux portaient initialement sur l'émission dans le domaine radio, l'émission d'un émetteur à travers une cavité a ensuite été étendue au domaine visible [2, 3]. En 1983, l'équipe de Serge Haroche fut la première à apporter la preuve expérimentale de la modification du taux de désexcitation pour un atome unique placé en cavité [4]. Cette exaltation d'émission s'explique notamment par l'augmentation de la densité locale d'états auxquels l'émetteur peut se coupler en présence d'une cavité comparée à la densité locale d'états du vide. La théorie de l'électrodynamique quantique en cavité permet de modéliser avec précision l'émission syontanée ainsi que l'apparition d'un régime de couplage fort entre l'émetteur et la cavité. Ce concept de modification de l'émission de lumière par une cavité a ensuite été adapté en nanophotonique avec des antennes de taille sub-longueur

d'onde (métalliques ou diélectriques) qui jouent un rôle similaire à celui d'une cavité en modifiant la densité locale d'états auxquels peut se coupler l'émetteur. Ces antennes permettent notamment de confiner le champ dans des volumes plus petits que le cube de la longueur d'onde et rayonnent en champ lointain une fois excitées. Il a ainsi été montré que coupler un émetteur à un nanorésonateur permet non seulement de jouer sur le taux de désexcitation radiatif, aussi bien en l'exaltant qu'en le supprimant [5–11] mais également de modifier la directivité de l'émission [9,12–15] ou encore le spectre [16].

Le signal produit par un émetteur unique, bien qu'exalté par l'antenne, n'est souvent pas suffisamment intense pour de nombreuses applications, telles que l'éclairage ou l'affichage. Les concepts présentés plus haut forment alors la brique de base de systèmes plus complexes, composés d'un ensemble de fluorophores (tels que des molécules de colorants ou des boîtes quantiques) déposés sur un arrangement périodique de nanorésonateurs. On appelle ces composants des métasurfaces émettrices. Ces métasurfaces ultra-fines composés d'antennes de tailles sub-longueur d'onde sont bien adaptées à la réalisation de sources miniaturisées.

Historiquement, les métasurfaces ont été développées pour modifier le front d'onde d'une onde incidente, tant en réflexion qu'en transmission. En effet, en variant la taille et l'espacement des antennes, il devient possible de modifier le front de phase de l'onde propagative qui traverse cette interface et ainsi jouer sur la directivité de la lumière. Ces phénomènes se basent sur la généralisation des lois de réflexion et réfraction [17] et un exemple est donné sur la figure 1.1. Il s'agit d'une métasurface permettant de contrôler la direction du faisceau réfracté lorsqu'une onde plane traverse cette métasurface. Un des concepts les plus spectaculaire découlant du contrôle du front d'onde avec une métasurface est la "cape d'invisibilité", permettant de cacher des objets (plus grands que la longueur d'onde) en texturant leur surface [18].



Figure 1.1 – Métasurface proposée par Yu et al. pour modifier l'angle de réfraction d'une onde plane incidente à la longueur d'onde de 8 µm. (a) Image MEB de la métasurface dont la cellule élémentaire (représentée en jaune) est constituée de 8 antennes de forme variable. La période en x, noté Γ , vaut 11 µm et la période en y vaut 1,5 µm. (b) Simulations FDTD ("Finite Difference Time-Domain") du champ diffusé par les antennes individuelles représentées en jaune. (c) Schéma de l'expérience consistant à éclairer la métasurface par une onde plane incidente polarisée selon y. Le faisceau rouge témoigne d'une réfraction dans une direction non prévue par l'optique géométrique. Figure adaptée de la référence [17]. *From* [17]. *Reprinted with permission from AAAS.*

Pour autant, ces résultats ne sont possibles que si le front d'onde de la lumière incidente est cohérent, ce qui permet de façonner le champ réfléchi ou transmis en faisant interférer les différentes ondelettes cohérentes issues de la diffraction du front d'onde incident. Cette théorie reste valide pour contrôler la directivité de la lumière émise par un émetteur unique couplé à une métasurface initialement conçue pour introduire un déphasage au niveau de l'interface [19].

En revanche, une difficulté de taille apparaît si l'on souhaite coupler une assemblée d'émet-

teurs à la métasurface. En effet, si les émetteurs sont indépendants, alors les intensités émises par chaque émetteur se somment de façon incohérente et le formalisme utilisé jusqu'alors pour les métasurfaces n'est donc plus valable. Il convient donc de trouver un moyen de créer de la cohérence spatiale lorsque l'on dispose d'un ensemble d'émetteurs incohérents. Avant d'aborder cette question, nous ferons une brève présentation des principales notions sur la cohérence spatiale dans la suite de cette introduction. Soulignons que dans le cas d'un émetteur unique couplé à la métasurface, la directivité de la lumière par le système {émetteur+métasurface} est dépendante de l'orientation et de la position de l'émetteur (pouvant être modélisé par un dipôle) au sein ou à proximité de la métasurface [19]. Des expériences récentes ont notamment tiré parti de la photopolymérisation de polymères contenant des boîtes quantiques pour placer avec précision les émetteurs en champ proche de l'antenne en utilisant le champ électrique intense au niveau de l'antenne pour la réaction de polymérisation [20, 21]. L'émission de lumière par les émetteurs est alors modifiée de façon optimale par l'antenne.

Il existe deux grandes familles de métasurfaces émettrices, à savoir les métasurfaces plasmoniques et les métasurfaces diélectriques. Un état de l'art des métasurfaces émettrices est notamment donné dans les articles de revue [22, 23].

Les métasurfaces plasmoniques sont composées d'antennes métalliques comportant des résonances dites plasmoniques. Ces résonances proviennent du couplage entre les électrons libres du métal et le champ électromagnétique. On distingue les plasmons polaritons de surface (SPPs) qui se propagent le long d'une interface (cf figure 1.2a) [24], des plasmons localisés (LSPs) (cf figure 1.2b) [25].



Figure 1.2 – Schéma de plasmon polariton de surface à l'interface entre une couche métallique et une couche diélectrique (a) et plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique (b). *Reprinted with permission from [26]. Copyright [2018] American Chemical Society.*

Les SPPs peuvent être excités à l'interface entre un métal et un diélectrique et correspondent à une onde de densité de charge surfacique à l'interface métal-diélectrique couplée à un champ électromagnétique évanescent (voir figure 1.2a). Les LSPs correspondent au couplage des électrons libres oscillants au champ électromagnétique et apparaissent lorsqu'une nanoparticule métallique est éclairée par une onde plane dont la longueur d'onde est plus grande que la taille caractéristique de la nanoparticule (figure 1.2b). Cette excitation résonante permet d'exalter le champ électrique et de créer des "points chauds" ("hot spots") en champ proche du métal. Les métasurfaces plasmoniques ont la particularité de comporter des pertes ohmiques importantes dans le métal et d'avoir un facteur de qualité de l'ordre de quelques dizaines, ce qui peut être préjudiciable lorsqu'on cherche à avoir une source brillante, et donc des pertes radiatives élevées. Il a été montré que la fluorescence de fluorophores pouvait être exaltée en les déposant sur une métasurface plasmonique [27–29]. Ce concept d'exaltation de lumière a également été utilisé dans le domaine des LEDs ("Light Emitting Diodes") pour améliorer l'efficacité d'extraction de lumière et rendre ainsi les sources plus efficaces. Un état de l'art sur les métasurfaces plasmoniques appliquées aux LEDs est donné dans l'article de revue [23]. Il a également été montré que les métasurfaces plasmoniques pouvaient être employées avec succès pour réaliser une source directive [28–32]. Les propriétés d'émission de lumière, notamment le spectre et la directivité, ont pu être contrôlées en temps réel en faisant varier la température au niveau de la métasurface [33].

Les métasurfaces diélectriques permettent quant à elles de pallier le problème des pertes ohmiques et d'obtenir des facteurs de qualité élevés, avec cependant une exaltation de champ modérée. Le champ est alors confiné dans les antennes diélectriques. Ces structures permettent d'intégrer directement les émetteurs dans les antennes, ce qui a également l'avantage de les protéger de l'environnement extérieur, mais nécessitent des étapes de fabrication plus complexes que pour des métasurfaces métalliques. Dans cette thèse nous nous intéressons exclusivement aux métasurfaces émettrices plasmoniques, bien que les métasurfaces diélectriques ont également témoigné d'un contrôle sur la directivité de la lumière émise [31, 32, 34], et le spectre [35] ainsi qu'une exaltation d'extraction de lumière, comme cela a été montré pour des films de luminophores en terres rares [36]. Ces derniers étant notamment utilisés comme convertisseurs de lumière pour réaliser des LEDs blanches à partir de LEDs bleues, ces travaux pourraient servir à améliorer l'efficacité d'extraction de la lumière issue de LEDs. Soulignons à ce stade que des métasurfaces hybrides métallo-diélectriques commencent à être développées pour essayer de combiner le meilleur de ces deux mondes [37].

Dans ces métasurfaces émettrices, les différentes antennes ne sont plus indépendantes mais couplées, ce qui crée des modes délocalisés. Ainsi, un émetteur qui se couple à un de ces modes crée un champ cohérent dans toute la métasurface. Ce mode a des pertes radiatives contrôlées, ce qui permet de contrôler la direction d'émission de l'émetteur. Ces modes délocalisés peuvent être par exemple des plasmons de surface (SPPs), des modes de réseaux appelés "Surface Lattice Resonances" (SLRs) qui sont issus du couplage des modes de résonance plasmoniques localisés avec les ordres de diffraction dans le plan du réseau (aussi appelés anomalies de Rayleigh) ou encore des modes guidés dans la couche d'émetteurs. Les paramètres géométriques de la métasurface permettant de contrôler la directivité de l'émission sont notamment choisis de manière à façonner la relation de dispersion des modes de la métasurface, en utilisant le concept de repliement de spectre dans la zone de Brillouin [22, 23, 28, 29, 38]. Pour autant, cette méthode, bien que qualitative, ne permet pas de prédire quantitativement l'émission de lumière. Enfin, soulignons que l'utilisation de métasurfaces pour réaliser des lasers sub-longueur d'onde commence à voir le jour, en remplaçant les cavités Fabry-Pérot optiques classiques par des nanorésonateurs jouant le rôle de cavité [22, 26].

Le formalisme usuellement utilisé pour décrire l'émission de lumière par une assemblée d'émetteurs déposés sur une métasurface est notamment présenté dans l'article de revue [22]. Le paradigme quant aux méthodes de modélisation de l'émission de lumière par des systèmes d'émetteurs couplés à des résonateurs est basé sur les principes physiques et le formalisme de l'interaction entre un résonateur et un émetteur *unique*. Ainsi, la description de l'émission de lumière par une assemblée d'émetteurs est le plus souvent calculée en cherchant d'abord

l'intensité émise par un émetteur unique déposé sur la métasurface et modélisé par un dipôle. Son intensité est proportionnelle au taux d'excitation, à son efficacité quantique et à l'efficacité d'extraction. L'intensité totale émise par l'ensemble des émetteurs est alors obtenue en sommant de façon incohérente les contributions de chaque dipôle. Cette méthode rend très bien compte de la directivité et de la polarisation de l'émission qui sont modifiées par l'environnement électromagnétique (cavités, antennes, métasurfaces). En revanche, du fait du facteur de proportionnalité, cette méthode ne permet pas de prédire avec précision l'intensité de l'émission. De plus, dès l'instant où l'on considère une assemblée d'émetteurs, il est nécessaire de prendre en compte les transferts d'énergie entre ces émetteurs et le processus de thermalisation qui influe sur la population des différents états, notamment excités, des émetteurs. Ainsi, une expression théorique de la puissance émise doit dépendre de la température ce qui n'est pas le cas de l'addition des puissances émises par des dipôles d'amplitude arbitraire. Nous allons voir par la suite comment pallier ces inconvénients en introduisant la loi de Kirchhoff locale [39]. Nous verrons que cette loi permet de concevoir quantitativement des sources de lumière optimisées, grâce à un calcul d'absorption. Le tableau 1.1 résume les différents formalismes développés pour décrire l'émission de lumière.

	Emetteur unique	Ensemble d'émetteurs thermalisés
Emission dans le vide	Emission dipolaire	Loi de Kirchhoff
Emission en cavité	Electrodynamique quantique en cavité	Loi de Kirchhoff locale

Table 1.1 – Les différents modèles permettant de décrire l'émission de lumière. La loi de Kirchhoff est adaptée à la description de l'émission de lumière par un ensemble d'émetteurs thermalisés.

1.2 . La loi de Kirchhoff locale

La loi de Kirchhoff locale est une extension de la loi de Kirchhoff. Cette dernière, proposée par Gustav Kirchhoff en 1860, énonce que l'émissivité d'un corps à l'équilibre thermodynamique à la longueur d'onde λ dans la direction portée par \mathbf{u} est égale à son absorptivité lorsqu'il est éclairé par une onde plane incidente dans la direction $-\mathbf{u}$ à la même longueur d'onde [40]. Cette loi cesse d'être valable dès l'instant où les dimensions de l'objet sont inférieures à la longueur d'onde (ou du même ordre de grandeur), lorsque la température n'est plus homogène ou lorsque l'on considère un autre mécanisme d'émission de lumière comme la photoluminescence ou l'électroluminescence.

La loi de Kirchhoff locale élargit le cadre d'application de la loi de Kirchhoff et s'applique dès l'instant où un équilibre thermodynamique local peut être établi, y compris en présence d'une cavité [39,41]. Elle repose sur l'électrodynamique fluctuationnelle, qui sera détaillée par la suite. Un équilibre thermodynamique local peut toujours être défini aux échelles de temps impliquant l'émission de lumière par photoluminescence ou électroluminescence. En effet, les interactions entre particules conduisent à une thermalisation à l'échelle de la picoseconde. Pour des échelles de temps plus longues, il est donc possible de définir une température permettant de décrire le taux d'occupation des niveaux d'énergie par les particules. Considérons par exemple l'absorption de photons par un semi-conducteur après avoir été éclairé par une impulsion femtoseconde. Ce pompage optique se traduit par un nombre plus élevé d'électrons dans la bande de conduction, et un nombre plus élevé de trous dans la bande de valence. La recombinaison radiative se produit à l'échelle de temps caractéristique de l'ordre de la nanoseconde, bien supérieure à une échelle de temps de thermalisation. Lorsque l'émission a lieu, elle est le fait de populations d'électrons et de trous thermalisés, décrites par des distributions de

Fermi-Dirac dépendant d'une même température T et de potentiels chimiques μ_c et μ_v pour chaque bande, appelés quasi niveaux de Fermi. On peut alors définir un potentiel chimique des photons avec $\mu_{\varphi} = \mu_c - \mu_v$ [39,42]. Dans le cas de l'électroluminescence, si l'on applique une tension V à une jonction PN, le potentiel chimique des photons sera directement donné par $\mu_{\varphi} = eV$ avec e la charge électrique de l'électron.

La loi de Kirchhoff locale permet ainsi d'exprimer la puissance émise par un ensemble de dipôles fluctuants à l'équilibre thermodynamique local, contenus dans un volume V de la façon suivante [39] :

$$\mathrm{d}^{2}P_{e}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu) = \mathrm{d}\lambda\mathrm{d}\Omega \int_{V} \mathrm{d}^{3}\mathbf{r}' \alpha^{(l)}(-\mathbf{u},\mathbf{r}',\lambda,\mu) \frac{hc^{2}}{\lambda^{5}} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_{B}T} - \frac{\mu}{k_{B}T}) - 1},$$
(1.2)

avec $d^2 P_e^{(l)}(\mathbf{u}, \lambda, \mu)$ la puissance théorique émise à la longueur d'onde λ , dans la direction \mathbf{u} et pour une polarisation l. Le terme α correspond à la densité locale de section efficace d'absorption, de sorte que le produit $\alpha^{(l)}(-\mathbf{u}, \mathbf{r}', \lambda, \mu)\varphi_{\mathrm{inc}}d^3\mathbf{r}'$ corresponde à l'absorption dans un élément de volume $d^3\mathbf{r}'$ de la couche émettrice éclairée par une onde plane incidente polarisée selon l, provenant de la direction $-\mathbf{u}$ et d'intensité (i.e. de flux de puissance par unité de surface) φ_{inc} . T est la température et μ le potentiel chimique des photons des émetteurs. Ce dernier permet de quantifier la force du mécanisme de pompage. Soulignons à ce stade que la loi de Kirchhoff locale s'applique aussi bien à la photoluminescence qu'à l'électroluminescence et que l'on retrouve le cadre de l'émission thermique en prenant $\mu = 0$.

Dans le cas où la température et le potentiel chimique sont uniformes dans la couche émettrice, l'intégration ne s'applique qu'à la densité locale de section efficace d'absorption et permet de retrouver la section efficace d'absorption σ_{abs} :

$$\int_{V} d^{3}\mathbf{r}' \alpha^{(l)}(-\mathbf{u}, \mathbf{r}', \lambda, \mu) = \sigma_{abs}(-\mathbf{u}, \mathbf{r}', \lambda, \mu)$$
(1.3)

Considérons maintenant un objet très grand devant la longueur d'onde, comme représenté sur la figure 1.3, pour lequel on peut utiliser une description surfacique. On note alors $\sigma_{abs}^{(l)}(-\mathbf{u}, \lambda, \mu) = S \cos \theta \mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u}, \lambda, \mu)$, avec θ l'angle formé par la normale à la surface S et la direction d'émission \mathbf{u} et $\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u}, \lambda, \mu)$ le coefficient d'absorption (ou absorptivité) d'une onde plane incidente polarisée selon l, à la longueur d'onde λ venant de la direction $-\mathbf{u}$ dans la couche d'émetteurs, sans unité. Ce coefficient est défini par le ratio de la puissance absorbée dans la couche émettrice et du flux du vecteur de Poynting $\varphi_{inc}^{(l)}(-\mathbf{u}, \lambda, \mu)$ de l'onde incidente :

$$\mathcal{A}(-\mathbf{u},\lambda,\mu) = \left(\frac{\pi c\epsilon_0}{\lambda} \int_V \mathrm{d}^3 \mathbf{r}' \epsilon''(\mathbf{r}',\lambda,\mu) |E(\mathbf{r}',\lambda)|^2\right) / \int_S \mathrm{d}\mathbf{S}\cos(\theta) \varphi_{\mathrm{inc}}^{(\mathbf{l})}(-\mathbf{u},\lambda,\mu),$$
(1.4)

avec $\epsilon''(\mathbf{r}', \lambda, \mu)$ la partie imaginaire de la constante diélectrique décrivant la couche d'émetteurs. Dans le cas où le système ne serait composé que d'une couche absorbante homogène, le coefficient d'absorption pourrait également être retrouvé à partir des facteurs de réflexion et transmission en intensité via la relation $\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu) = 1 - R^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu) - T^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu)$. Cette estimation de l'absorptivité via les facteurs de réflexion et transmission n'est plus possible dès l'instant où les émetteurs sont déposés sur une surface métallique (texturée ou non). Cette dernière introduit également des pertes ohmiques alors que l'absorption $\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu)$ ne doit être calculée que dans le volume des émetteurs pour retrouver la puissance émise (cf équation 1.2).

Ainsi, en notant $\mathcal{L}_{BB}(\lambda, \mu, T) = \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T} - \frac{\mu}{k_B T}) - 1}$, on peut réécrire la puissance émise par la surface S de la façon suivante :

$$d^{2}P_{e}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu) = d\lambda d\Omega \ S \cos\theta \mathcal{A}(-\mathbf{u},\lambda,\mu) \mathcal{L}_{BB}(\lambda,\mu,T),$$
(1.5)

Rappelons que dans le cadre standard de la radiométrie, la puissance émise par une source de luminance \mathcal{L} s'écrit

$$\mathrm{d}^2 P_e^{(l)}(\lambda) = \mathrm{d}\lambda \mathrm{d}G\mathcal{L}(\lambda),\tag{1.6}$$

avec $\mathrm{d}G$ l'étendue géométrique élémentaire. On peut reformuler la relation 1.6 avec nos paramètres sous la forme

$$d^{2}P_{e}(\mathbf{u},\lambda,\mu) = d\lambda d\Omega \ S \cos\theta \mathcal{L}(\lambda,\theta,\Phi,\mu,T),$$
(1.7)

avec $\mathcal{L}(\lambda, \theta, \Phi, \mu, T)$ la luminance de la source de lumière de taille S, θ l'angle formé par la normale à cette surface et la direction d'émission \mathbf{u} , et Φ l'angle formé entre le plan d'incidence et l'axe \mathbf{x} .



Figure 1.3 – Schéma d'une couche d'émetteurs de surface S déposée sur un subtrat, permettant de définir le plan d'incidence et les angles θ , Φ .

La comparaison entre les relations (1.5) et (1.7) nous donne ainsi :

$$\mathcal{L}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu,T) = \mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu)\mathcal{L}_{BB}(\lambda,\mu,T).$$
(1.8)

La directivité de la source est directement donnée par la largeur angulaire de la fonction de luminance $\mathcal{L}^{(l)}(\mathbf{u}, \lambda, \mu, T)$. Or la relation 1.8 nous indique que cette largeur correspond à la largeur angulaire de la fonction d'absorptivité réciproque $\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u}, \lambda, \mu, T)$. De même, la luminance de la source pour un état de polarisation donné est directement relié à celui de l'absorption d'ondes planes polarisées dans le même état.

Les informations concernant la directivité de la lumière émise et sa polarisation sont ainsi contenues dans cet unique terme d'absorptivité. Il devient donc possible de concevoir numériquement une source de lumière contrôlée avec précision en directivité et polarisation en calculant l'absorption dans la couche d'émetteurs. Cette méthode numérique permet également de maximiser le terme d'absorptivité, ce qui assure alors une source optimisée en émission et permet d'adresser les problématiques d'extraction de lumière.^{*a*}

a. Soulignons cependant qu'il est nécessaire de prendre en compte la loi de Planck généralisée en plus de l'absorptivité pour avoir l'information sur le spectre de la lumière émise.

Nous nous sommes attachés au cours de cette thèse à utiliser ce formalisme pour concevoir numériquement une source photoluminescente directive dans le visible avant de la fabriquer expérimentalement et la caractériser. La présentation des résultats fait l'objet du chapitre 6.

Nous allons maintenant faire un rappel de la cohérence spatiale et mettre en avant son lien avec la directivité de la lumière émise.

1.3 . Description des processus fluctuationnels pour décrire l'émission spontanée

1.3.1 . Cohérences spatiale et temporelle

Le champ émis par une assemblée d'émetteurs indépendants est un phénomène intrinsèquement aléatoire qui nécessite une approche théorique statistique. Caractériser la lumière émise revient donc à calculer en particulier la corrélation des champs $\langle E_j(\mathbf{r}_1, t_1)E_k(\mathbf{r}_2, t_2)\rangle$, qui est une variable réelle du temps et de l'espace. Les crochets désignent ici une moyenne statistique sur un ensemble de réalisations. Il est important de souligner que la corrélation des champs en deux points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , à la fréquence ω n'est rien d'autre que le langage mathématique pour parler de cohérence spatiale. La cohérence temporelle est quant à elle caractérisée par la fonction de corrélation à deux instants et au même point $\mathbf{r} : \langle E_i(\mathbf{r}, t_1)E_k(\mathbf{r}, t_2)\rangle$.

On peut mesurer expérimentalement la cohérence spatiale et la cohérence temporelle séparément grâce à des systèmes interférométriques. La cohérence spatiale peut être mesurée à l'aide d'un dispositif à séparation de front d'onde, tel que le système de trous d'Young, présenté sur la figure 1.4. Ce dernier permet de caractériser la corrélation des champs au niveau des trous, aux positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 en z = d, pour une fréquence ω à partir d'une source primaire placée en z = 0. Si les champs sont spatialement cohérents en z = d, cela se traduira par l'apparition de franges d'interférences sur l'écran, placé en z = d + D. La visibilité des franges sur l'écran est directement proportionnelle à $|\langle E_j(\mathbf{r}_1, \omega_1)E_k^*(\mathbf{r}_2, \omega_1)\rangle|$ et traduit le degré de cohérence spatiale en z = d [43–45].

La mesure du degré de cohérence temporelle peut se faire quant à elle à l'aide d'interféromètre à séparation d'amplitude, dont le plus connu est l'interféromètre de Michelson. On peut ainsi charioter le miroir d'un bras du Michelson pour introduire un retard sur l'une des deux voies et observer les interférences entre le champ émis à un instant t et sa version décalée dans le temps. Il faut cependant garder à l'esprit que le concept de cohérence temporelle fait référence à la pureté spectrale de la source [44, 45]. Plus le spectre de la lumière est fin, plus son degré de cohérence temporel est élevé.



Figure 1.4 – Schéma du montage interférométrique des trous d'Young, permettant d'analyser la corrélation des champs en z=d. La position z=0 correspond à la position de la source.

On va maintenant passer à l'étude théorique de la corrélation des champs électriques. On commencera par s'intéresser à la dépendance temporelle des champs, qui nous permettra de faire un rappel du théorème de Wiener-Khintchine en variables temporelles. On fera ensuite le même travail mais cette fois-ci en variables spatiales. Cela nous permettra de relier la directivité de la lumière émise à la cohérence spatiale au niveau des émetteurs. On fera ensuite un rappel du théorème de Zernike-Van Cittert, qui permet d'obtenir de la cohérence en champ lointain en fonction de la distribution d'intensité au niveau de la source. Pour finir nous introduirons les bases de l'électrodynamique fluctuationnelle qui nous serviront dans ce manuscrit.

1.3.2 . Dépendance temporelle des champs

Afin d'écrire la corrélation des champs, on considère un processus stationnaire. Le champ n'étant pas de carré sommable, on ne peut alors pas définir sa transformée de Fourier (TF). On définit pour cette raison un champ $\mathbf{E}_{T}(\mathbf{r},t)$ réel, tel que

$$\mathbf{E}_{\mathrm{T}}(\mathbf{r},t) = \begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \text{ pour } \mathbf{t} \in [-T/2, T/2],\\ 0 \text{ sinon.} \end{cases}$$
(1.9)

De cette manière, sa transformée de Fourier $\mathbf{E}_{\mathrm{T}}(\mathbf{r},\omega)$ est bien définie :

$$\mathbf{E}_{\mathrm{T}}(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathbf{E}_{\mathrm{T}}(\mathbf{r},\omega) \exp(-i\omega t), \qquad (1.10)$$

mais dépend d'un paramètre arbitraire T. Afin d'obtenir une caractérisation du spectre indépendante de ce temps, on introduit la densité spectrale de puissance $DSP(\mathbf{r}, \omega) = \lim_{T \to +\infty} \frac{1}{T} |\mathbf{E}_{T}(\mathbf{r}, \omega)|^{2}$.

On peut alors écrire la corrélation des champs de la manière suivante :

$$\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, t_1) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_2}{2\pi} [\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, \omega_1) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2, \omega_2) \rangle \times \exp(-i\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2)].$$
(1.11)

En faisant le changement de variable $\omega'_2 = -\omega_2$, et en utilisant $E(-\omega_2) = E^*(\omega_2)$, la relation (1.11) devient

$$\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, t_1) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_2}{2\pi} [\exp(-i\omega_1 t_1) \exp(+i\omega_2 t_2) \\ \times \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, \omega_1) E_{\mathrm{T}k}^*(\mathbf{r}_2, \omega_2) \rangle]$$
(1.12)

On effectue un premier changement de variable pour faire apparaître deux variables qui caractérisent l'instant moyen et l'écart en temps :

$$\begin{cases} \tau = t_1 - t_2, \\ t = (t_1 + t_2)/2. \end{cases}$$
(1.13)

En particulier, un processus stationnaire ne dépend que de τ . On obtient alors

$$\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_{1},t+\tau/2)E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_{2},t-\tau/2)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_{1}}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_{2}}{2\pi} [\exp(-it(\omega_{1}-\omega_{2})) \times \exp(-i\tau(\omega_{1}+\omega_{2})/2) \times \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_{1},\omega_{1})E_{\mathrm{T}k}^{*}(\mathbf{r}_{2},\omega_{2})\rangle].$$
(1.14)

Cette écriture fait alors apparaître deux fréquences :

$$\begin{cases} \Omega = (\omega_1 + \omega_2)/2, \\ \omega = \omega_1 - \omega_2, \end{cases}$$
(1.15)

ce qui donne :

$$\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_{1}, t+\tau/2) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_{2}, t-\tau/2) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\Omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}$$

$$\times [\exp(-i\omega t) \exp(-i\Omega \tau) \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_{1}, \Omega+\omega/2) E_{\mathrm{T}k}^{*}(\mathbf{r}_{2}, \Omega-\omega/2) \rangle].$$
(1.16)

On voit ainsi que la fonction de corrélation fréquentielle est la TF de la fonction de corrélation temporelle. La fréquence moyenne Ω est ainsi associée à l'écart temporel τ tandis que le temps moyen t est associé à l'écart en fréquence $\omega_1 - \omega_2 = \omega$.

La transformée de Fourier inverse (TF^{-1}) donne alors

$$\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_{1}, \Omega + \omega/2) E_{\mathrm{T}k}^{*}(\mathbf{r}_{2}, \Omega - \omega/2) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau [\exp(+i\omega t) \exp(+i\Omega\tau) \\ \times \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_{1}, t + \tau/2) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_{2}, t - \tau/2) \rangle].$$
(1.17)

1.3.3 . Théorème de Wiener-Khintchine

On peut retrouver le célèbre théorème de Wiener-Khintchine en repartant de l'équation (1.17). On considère que $\langle E_{Tj}(\mathbf{r}_1, t + \tau/2) E_{Tk}(\mathbf{r}_2, t - \tau/2) \rangle$ est stationnaire (à l'intérieur de l'intervalle où le champ est non nul). L'intégration sur τ donne pour le cas $\omega = 0$

$$\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1,\Omega)E_{\mathrm{T}k}^*(\mathbf{r}_2,\Omega)\rangle = T \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1,\tau/2)E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2,-\tau/2)\rangle \exp(+i\Omega\tau).$$
(1.18)

En passant à la limite $T \to +\infty$, on obtient

$$\lim_{T \to +\infty} \frac{1}{T} \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, \Omega) E_{\mathrm{T}k}^*(\mathbf{r}_2, \Omega) \rangle = \mathrm{TF}^{-1}[\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, \tau/2) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2, -\tau/2) \rangle], \qquad (1.19)$$

soit

$$\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, \tau/2) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2, -\tau/2) \rangle = \mathrm{TF}[\lim_{T \to +\infty} \frac{1}{T} \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, \Omega) E_{\mathrm{T}k}^*(\mathbf{r}_2, \Omega) \rangle].$$
(1.20)

On retrouve donc bien le théorème de Wiener-Khintchine, qui énonce que, pour un processus stationnaire, la corrélation des champs s'écrit comme la transformée de Fourier de la densité spectrale de puissance. On déduit des propriétés de la transformée de Fourier qu'un processus quasi monochromatique correspond à une durée de cohérence importante. Il s'en suit que la cohérence temporelle peut être augmentée en utilisant un filtre qui réduit la largeur spectrale du champ.

1.3.4 . Dépendance spatiale des champs

L'analyse faite précédemment dans le domaine temporel peut être réalisée de la même manière avec des variables spatiales. Nous nous intéressons ainsi à la dépendance spatiale des champs à la fréquence ω . On note $\mathbf{E}_{A}(\mathbf{r},\omega)$ le champ décrit par un champ aléatoire sur une surface d'aire A et nul en dehors. On considère un champ qui se propage en direction des z positifs.

De cette manière, on peut définir sa transformée de Fourier spatiale :

$$\mathbf{E}_{\mathbf{A}}(\mathbf{r},\omega) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^{2}\mathbf{k}_{\parallel}}{4\pi^{2}} \mathbf{E}_{\mathbf{A}}(k_{\parallel},z,\omega) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel}.\mathbf{r}_{\parallel})$$
(1.21)

avec $\mathbf{E}_{\mathrm{A}}(k_{\parallel}, z, \omega) = \mathbf{E}_{\mathrm{A}}(k_{\parallel}, \omega) \exp(i\gamma z)$, où $\gamma = \sqrt{k_0^2 - k_{\parallel}^2}$, avec k_0 l'amplitude du vecteur d'onde. On peut ainsi écrire le terme de corrélation spatiale de la façon suivante :

$$\langle E_{Aj}(\mathbf{r}_{1},\omega)E_{Ak}^{*}(\mathbf{r}_{2},\omega)\rangle = \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^{2}\mathbf{k}_{\parallel\mathbf{1}}}{4\pi^{2}} \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^{2}\mathbf{k}_{\parallel\mathbf{2}}}{4\pi^{2}} [\exp(i\mathbf{k}_{\parallel\mathbf{1}}.\mathbf{r}_{\parallel\mathbf{1}}) \times \exp(-i\mathbf{k}_{\parallel\mathbf{2}}.\mathbf{r}_{\parallel\mathbf{2}})\langle E_{Aj}(\mathbf{k}_{\parallel\mathbf{1}},z_{1},\omega)E_{Ak}^{*}(\mathbf{k}_{\parallel\mathbf{2}},z_{2},\omega)\rangle]$$
(1.22)

On effectue le changement de variable suivant :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\rho} = \mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}, \\ \mathbf{R} = (\mathbf{r_1} + \mathbf{r_2})/2 \end{cases}$$
(1.23)

ce qui donne

$$\langle E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\rho}/2, \omega) E_{\mathrm{A}k}^{*}(\mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}/2, \omega) \rangle = \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^{2}\mathbf{k}_{\parallel \mathbf{1}}}{4\pi^{2}} \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^{2}\mathbf{k}_{\parallel \mathbf{2}}}{4\pi^{2}} \\ \times \left[\exp(i\mathbf{R}_{\parallel}.(\mathbf{k}_{\parallel \mathbf{1}} - \mathbf{k}_{\parallel \mathbf{2}})) \right] \\ \times \exp(+i\boldsymbol{\rho}_{\parallel}.(\mathbf{k}_{\parallel \mathbf{1}} + \mathbf{k}_{\parallel \mathbf{2}})/2) \\ \times \langle E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{k}_{\parallel \mathbf{1}}, z_{1}, \omega) E_{\mathrm{A}k}^{*}(\mathbf{k}_{\parallel \mathbf{2}}, z_{2}, \omega) \rangle \right]$$
(1.24)

Cette écriture fait apparaître les deux vecteurs d'onde :

$$\begin{cases} \delta \mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel 1} - \mathbf{k}_{\parallel 2}, \\ \mathbf{K}_{\parallel} = (\mathbf{k}_{\parallel 1} + \mathbf{k}_{\parallel 2})/2. \end{cases}$$
(1.25)

On obtient ainsi

$$\langle E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\rho}/2, \omega) E_{\mathrm{A}k}^{*}(\mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}/2, \omega) \rangle$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^{2} \delta \mathbf{k}_{\parallel}}{4\pi^{2}} \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^{2} \mathbf{K}_{\parallel}}{4\pi^{2}} [\exp(i\delta \mathbf{k}_{\parallel}.\mathbf{R}_{\parallel}) \exp(+i\mathbf{K}_{\parallel}.\boldsymbol{\rho}_{\parallel})$$

$$\times \langle E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{K}_{\parallel} + \delta \mathbf{k}_{\parallel}/2, z_{1}, \omega) E_{\mathrm{A}k}^{*}(\mathbf{K}_{\parallel} - \delta \mathbf{k}_{\parallel}/2, z_{2}, \omega) \rangle].$$

$$(1.26)$$

En faisant la transformée de Fourier inverse, on trouve la relation suivante :

$$\langle E_{Aj}(\mathbf{K}_{\parallel} + \delta \mathbf{k}_{\parallel}/2, z_{1}, \omega) E_{Ak}^{*}(\mathbf{K}_{\parallel} - \delta \mathbf{k}_{\parallel}/2, z_{2}, \omega) \rangle$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} d^{2} \mathbf{R}_{\parallel} \iint_{-\infty}^{+\infty} d^{2} \boldsymbol{\rho}_{\parallel} [\exp(-i\delta \mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{\parallel}) \exp(-i\mathbf{K}_{\parallel} \cdot \boldsymbol{\rho}_{\parallel})$$

$$\times \langle E_{Aj}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\rho}/2, \omega) E_{Ak}^{*}(\mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}/2, \omega) \rangle].$$

$$(1.27)$$

Nous allons voir dans la suite deux cas particuliers de cette relation.

1.3.5 . Cohérence spatiale au niveau de la source et directivité : l'équivalent spatial du théorème de Wiener-Khintchine

On part de la relation (1.27) qui est appliquée au cas d'une source placée en $z \leq 0$. On choisit ici de prendre $z_1 = z_2 = 0$ pour se placer au niveau de la source que nous plaçons également en z = 0. On choisit $\delta \mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{0}$ de façon à calculer $|E_A(K_{\parallel})|^2$, à savoir l'intensité émise dans la direction K_{\parallel} . On obtient ainsi :

$$\langle |E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{K}_{\parallel},\omega)|^{2} \rangle = \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^{2}\mathbf{R}_{\parallel} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^{2}\boldsymbol{\rho}_{\parallel} [\exp(-i\mathbf{K}_{\parallel}\cdot\boldsymbol{\rho}_{\parallel}) \\ \times \langle E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\rho}/2,\omega)E_{\mathrm{A}j}^{*}(\mathbf{R}-\boldsymbol{\rho}/2,\omega)\rangle_{z=0}].$$
(1.28)

On suppose ici que $\langle E_{Aj}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\rho}/2,\omega)E_{Aj}^*(\mathbf{R}-\boldsymbol{\rho}/2,\omega)\rangle$ est indépendant de \mathbf{R} . En notant A l'aire de la source on trouve :

$$\frac{1}{A}\langle |E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{K}_{\parallel},\omega)|^2\rangle = \int\!\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^2\boldsymbol{\rho}_{\parallel}\langle E_{\mathrm{A}j}(\boldsymbol{\rho}/2,\omega)E_{\mathrm{A}j}^*(-\boldsymbol{\rho}/2,\omega)\rangle\exp(-i\mathbf{K}_{\parallel}.\boldsymbol{\rho}_{\parallel}).$$
(1.29)

En faisant tendre $A \to +\infty$, on peut alors introduire la densité spectrale de puissance : $\lim_{A \to +\infty} \frac{1}{A} \langle |E_{Aj}(\mathbf{K}_{\parallel}, \omega)|^2 \rangle.$ Or, l'évaluation asymptotique du champ électrique E(x, y, z) en champ lointain par la méthode de la phase stationnaire montre qu'il est proportionnel à $E(\mathbf{K}_{\parallel}).$ La relation (1.29), couplée à l'évaluation asymptotique du champ électrique, indique ainsi que la distribution d'intensité en champ lointain, et donc la directivité, dépend de la corrélation des champs électriques au niveau de la source par une relation de transformée de Fourier. On peut ainsi voir cette relation comme le théorème de Wiener-Khintchine en variables spatiales.

La corrélation spatiale des champs et la densité spectrale de puissance étant liées par transformée de Fourier, alors les largeurs caractéristiques $\Delta \rho$ et ΔK de ces deux fonctions sont reliées par la relation dite d'incertitude (connue sous le nom de relation d'incertitude de Heisenberg en mécanique quantique) $\Delta \rho \Delta K \approx 1$ avec $\Delta \rho$ la longueur caractéristique de cohérence. Avoir une source directive implique que le support de $E(K_{\parallel})$ est étroit : la valeur de la composante est nulle dès que K_{\parallel} prend des valeurs significatives. Ainsi une source directive implique nu faible ΔK , ce qui se traduit nécessairement par une grande longueur de corrélation au niveau de la source (dans le plan (x,y)).

C'est notamment en utilisant la cohérence spatiale en champ proche générée par des ondes de surface que Jean-Jacques Greffet et al. ont pu concevoir une source thermique directive [46,47] (voir figure 1.5). Les sources thermiques sont connues pour être incohérentes et donc émettre de la lumière de façon isotrope. Pourtant, la texturation d'une surface en carbure de silicium (SiC) a permis d'obtenir deux lobes d'émission (voir figure 1.5b).



Figure 1.5 – Métasurface conçue pour générer de l'émission thermique directive, en polarisation Transverse Magnétique. (a) Profil du réseau en SiC obtenu par AFM ("Atomic Force Microscopy"). (b) Emissivité expérimentale (en rouge) et théorique (en vert) obtenues à 11,36 μm. Figure issue de la référence [47]. *Reproduced with permission from Springer Nature.*

Cela peut s'expliquer de deux façons différentes. Premièrement, il est possible d'exciter des ondes de surface à l'interface entre le SiC et l'air à la longueur d'onde choisie (11,36 µm). Il s'agit de phonons-polaritons. Ces modes délocalisés génèrent de la cohérence en champ proche [46] mais sont évanescents. Le réseau permet de coupler ces modes de surface aux modes propagatifs du vide et cela n'est possible que pour certaines valeurs de vecteurs d'onde, d'où la directivité observée. Cela revient à raisonner sur le terme de droite de l'équation (1.29) : la cohérence spatiale permet de générer de la directivité.

Une deuxième façon de comprendre la directivité consiste à considérer l'ensemble des courants fluctuants sous l'interface, qui rayonnent. Ces dipôles excitent tous les modes possibles et les photons générés se propagent dans toutes les directions, sous l'interface. En revanche, seuls les modes pour lesquels le facteur de transmission est élevé pourront traverser l'interface et se propager dans le vide. Le réseau couplé au mode de surface permet de créer ce facteur de transmission résonant ne laissant passer que quelques directions. Cela revient à raisonner sur le terme de gauche de l'équation (1.29) et cela revient à faire du filtrage, à l'image de ce qui est fait dans le cadre de la cohérence temporelle, où la cohérence d'une lumière à spectre large apparaît lorsqu'on place un filtre monochromatique.

La relation (1.29) est donc fondamentale pour la conception de sources photoluminescentes directives : elle indique qu'il faut générer de la cohérence spatiale au niveau des émetteurs pour obtenir de la directivité.

1.3.6 . Cohérence spatiale en champ lointain et distribution d'intensité au niveau de la source : le théorème de Zernike-Van Cittert.

Dans ce paragraphe, nous repartons de la relation (1.27) pour en déduire le théorème de Zernike-Van Cittert. Cette fois, nous choisissons $\mathbf{K}_{\parallel} = \mathbf{0}$ et $z_1 = z_2 = 0$. Nous nous intéressons dans cette partie à la corrélation angulaire des champs.

Nous faisons l'hypothèse d'une source étendue incohérente. C'est une hypothèse couramment utilisée pour un ensemble d'émetteurs. Cela revient à dire que la source est δ -corrélée i.e. $\langle E_{Aj}(\mathbf{r}_{\parallel 1}, \omega) E^*_{Ak}(\mathbf{r}_{\parallel 2}, \omega) \rangle \propto \delta(\mathbf{r}_{\parallel 1} - \mathbf{r}_{\parallel 2})$.

En repartant de l'équation (1.27), on obtient

$$\langle E_{\mathrm{A}j}(\delta \mathbf{k}_{\parallel}/2,\omega) E_{\mathrm{A}k}^{*}(-\delta \mathbf{k}_{\parallel}/2,\omega) \rangle_{z=0} = \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^{2} \mathbf{R}_{\parallel} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^{2} \boldsymbol{\rho}_{\parallel} \\ \times [\exp(-i\delta \mathbf{k}_{\parallel}.\mathbf{R}_{\parallel}) \\ \times \langle E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\rho}/2,\omega) E_{\mathrm{A}k}^{*}(\mathbf{R}-\boldsymbol{\rho}/2,\omega) \rangle_{z=0}].$$
(1.30)

Avec l'hypothèse d'une source $\delta\text{-corrélée}$ et en prenant k=j, la relation (1.30) se simplifie en

$$\langle E_{\mathrm{A}j}(\delta \mathbf{k}_{\parallel}/2,\omega) E_{\mathrm{A}j}^{*}(-\delta \mathbf{k}_{\parallel}/2,\omega) \rangle_{z=0} = \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^{2} \mathbf{R}_{\parallel} \exp(-i\delta \mathbf{k}_{\parallel}.\mathbf{R}_{\parallel})$$

$$\times \langle |E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{R},\omega)|^{2} \rangle_{z=0}$$
(1.31)

En se plaçant en champ lointain, en P sur la figure 1.6, alors le champ est proportionnel à $\frac{1}{r} \mathbf{E}(\delta \mathbf{k}_{\parallel}/2, \omega) = \frac{1}{OP} \mathbf{E}((\omega/c)\mathbf{OP}_{\parallel}/OP, \omega)$ avec r la distance à la source du point d'observation.

Autrement dit, la corrélation des champs aux points P et M, représentés sur la figure 1.6 s'écrit

$$\langle E_{\mathrm{A}j}(P,\omega)E_{\mathrm{A}j}^{*}(M,\omega)\rangle \propto \frac{1}{r^{2}} \langle E_{\mathrm{A}j}(\delta \mathbf{k}_{\parallel}/2,\omega)E_{\mathrm{A}j}^{*}(-\delta \mathbf{k}_{\parallel}/2,\omega)\rangle_{z=0}$$

$$\propto \frac{1}{r^{2}} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^{2} \mathbf{R}_{\parallel} \exp(-i\delta \mathbf{k}_{\parallel}.\mathbf{R}_{\parallel}) \langle |E_{\mathrm{A}j}(\mathbf{R},\omega)|^{2} \rangle_{z=0}$$

$$(1.32)$$

On retrouve ici le théorème de Zernike-Van Cittert [48] en faisant tendre r vers l'infini. Ce théorème énonce que la corrélation spatiale en champ lointain des champs loin de ₁ la source s'écrit comme la transformée de Fourier de la distribution d'intensité dans la source.

Ce résultat classique peut s'interpréter comme une augmentation de la cohérence spatiale due à un effet de filtrage. En s'éloignant de la source de taille finie, l'angle solide sous lequel la source est vue se réduit de sorte que cela revient à réduire la largeur δk_{\parallel} . Cela revient à

^{1.} Pour mesurer cette corrélation spatiale, il faut placer deux trous d'Young en M et P, loin de la source (cf figure 1.4) et observer les franges produites sur l'écran.



Figure 1.6 – Schéma de l'observation en champ lointain de la cohérence aux points P et M de la lumière émise par une source d'aire A.

dire que lorsque l'on place un détecteur en champ lointain, les rayons issus des bords opposés de la source et qui parviennent au détecteur sont quasiment parallèles. Ce théorème explique notamment pourquoi il est possible de générer des franges d'interférences sur Terre à partir de la lumière du Soleil, une source primaire notoirement incohérente (si l'on rajoute un filtre fréquentiel).

1.3.7 . Lien entre distribution d'intensité et cohérence spatiale

- Le théorème de Wiener-Khintchine indique que *la cohérence de la source* a une influence directe sur la répartition d'intensité de la lumière émise, autrement dit sur sa directivité.
- Le théorème de Zernike-Van Cittert montre que *la répartition d'intensité au niveau de la source* joue directement sur la cohérence spatiale des champs loin de la source.

Ces résultats ont notamment été obtenus dans la référence [45] et montrent que corrélation des champs et répartition d'intensité sont fortement liées. Ils peuvent se résumer sous la forme du schéma de la figure 1.7.





1.4 . Electrodynamique fluctuationelle

Cette partie permet d'introduire les bases de l'électrodynamique fluctuationnelle, dont nous aurons besoin pour évaluer la corrélation spatiale des champs électriques. Dans ce cadre, l'émission de lumière est générée par des fluctuations de sources de courants. Sergueï Rytov, l'un des pères fondateurs de l'électrodynamique fluctuationnelle, a été le premier à proposer une formulation des champs émis par les fluctuations thermiques des sources de courant, ainsi que leur corrélation [41]. Si l'on considère un volume V contenant ces sources de courant, alors le champ électrique émis en \mathbf{r}_1 à la fréquence ω par cet ensemble à l'équilibre thermodynamique local peut s'écrire de la façon suivante [49, 50] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_1,\omega) = i\omega\mu_0 \iiint_V \overleftarrow{\mathbf{G}}^{\mathrm{EJ}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\omega) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}_2,\omega) dV(\mathbf{r}_2),$$
(1.33)

avec $\overleftarrow{\mathbf{G}}^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ le tenseur électrique de Green et $\mathbf{J}(\mathbf{r}_2, \omega)$ la densité de courant au point \mathbf{r}_2 .

La corrélation des champs est ainsi reliée à la corrélation des densités de courant :

$$\langle E_j(\mathbf{r}_1, \omega_1) E_k^*(\mathbf{r}_2, \omega_2) \rangle = \mu_0^2 \omega^2 \iiint_{V_1} \mathrm{d}^3 \mathbf{r}_1' \iiint_{V_2} \mathrm{d}^3 \mathbf{r}_2' [G_{jm}^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1', \omega_1) \times G_{kn}^{EJ*}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2', \omega_2) \langle j_m(\mathbf{r}_1', \omega_1) j_n^*(\mathbf{r}_2', \omega_2) \rangle]$$

$$(1.34)$$

Il suffit donc de connaître l'expression de la corrélation des densités de courant pour obtenir la corrélation des champs. Elle peut notamment être obtenue par le théorème de fluctuation-dissipation [41, 51]. Une expression générale de la corrélation des champs basée sur ce formalisme fait l'objet du chapitre 2, dans lequel nous établissons une relation générale absorption-cohérence qui permet de déduire un degré de cohérence spatiale d'un calcul d'absorption. Cette relation est ensuite utilisée dans le chapitre 3 pour analyser des résultats expérimentaux présentant de la cohérence spatiale de la lumière émise par des molécules de colorant déposées sur de l'argent.

Il est possible de relier la corrélation spectrale des champs (équation (1.34)) à la corrélation temporelle en repartant de l'équation (1.17). Nous imposons $\omega \neq 0$ (i.e. $\omega_1 \neq \omega_2$), et nous faisons l'hypothèse que $\langle E_{Tj}(\mathbf{r}_1, t+\tau/2)E_{Tk}(\mathbf{r}_2, t-\tau/2)\rangle$ est indépendant de t sur l'intervalle [-T/2, +T/2]. Cette hypothèse implique alors :

$$\int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, t+\tau/2) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2, t-\tau/2) \rangle \exp(+i\omega t)$$

$$= T \mathrm{sinc}(\frac{\omega T}{2}) \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, t+\tau/2) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2, t-\tau/2) \rangle.$$
(1.35)

En réinjectant ce résultat dans la relation (1.17), on obtient alors

$$\langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, \Omega + \omega/2) E_{\mathrm{T}k}^*(\mathbf{r}_2, \Omega - \omega/2) \rangle$$

= $T \mathrm{sinc}(\frac{\omega T}{2}) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau \langle E_{\mathrm{T}j}(\mathbf{r}_1, t + \tau/2) E_{\mathrm{T}k}(\mathbf{r}_2, t - \tau/2) \rangle \exp(+i\Omega\tau).$ (1.36)

En passant à la limite $T \to +\infty$ et en utilisant la relation

$$\lim_{A \to +\infty} \frac{\sin(xA)}{\pi x} = \delta(x), \tag{1.37}$$

on trouve

$$\langle E_j(\mathbf{r}_1, \Omega + \omega/2) E_k^*(\mathbf{r}_2, \Omega - \omega/2) \rangle = 2\pi \delta(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau [\exp(+i\Omega\tau) \\ \times \langle E_j(\mathbf{r}_1, t + \tau/2) E_k(\mathbf{r}_2, t - \tau/2) \rangle].$$
(1.38)

En notant $W_{jk}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \Omega)$ la transformée de Fourier de $\langle E_j(\mathbf{r}_1, t_1)E_k(\mathbf{r}_2, t_2)\rangle$, on obtient finalement

$$\langle E_j(\mathbf{r}_1,\omega_1)E_k^*(\mathbf{r}_2,\omega_2)\rangle = 2\pi\delta(\omega_1-\omega_2)W_{jk}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\omega_1).$$
(1.39)

 $W(r_1, r_2, \omega_1)$ est notamment connu sous le nom de tenseur croisé de corrélation spectral ("cross-spectral density tensor") [39, 49]. Cette relation permet de faire le lien entre les corrélations temporelles et spectrales.

1.5 . Organisation du manuscrit

Le manuscrit est structuré en 6 chapitres, en incluant ce chapitre d'introduction.

Chapitre 2 : Relation absorption-cohérence spatiale

Dans ce chapitre, nous établissons une relation générale absorption - cohérence permettant de calculer la corrélation des champs électromagnétiques à partir d'un calcul d'absorption dans la couche des émetteurs. Cette relation est valable hors équilibre thermodynamique et s'applique à la photoluminescence.

Chapitre 3 : Origine de la cohérence spatiale de la lumière émise par un ensemble de fluorophores thermalisés sur une surface métallique

Dans ce troisième chapitre, on applique la relation générale décrite dans le chapitre 2 à un système particulier composé de fluorophores sur une couche métallique, pour lequel les résultats expérimentaux d'émission ont fait état de cohérence spatiale. Ces travaux mettent en évidence la rôle des ondes de surface dans l'apparition de cohérence spatiale.

Chapitre 4 : Mesure de l'indice de réfraction de fluorophores pour le calcul de la photoluminescence

Ce chapitre présente une méthode de mesure de l'indice de réfraction de fluorophores. Nous verrons que les indices couramment employés pour décrire des émetteurs, tels que les modèles lorentziens, ne permettent pas de calculer numériquement la photoluminescence via la loi de Kirchhoff locale. Nous verrons dans ce chapitre comment surmonter cette difficulté, notamment en introduisant un modèle d'indice de type Brendel-Bormann.

Chapitre 5 : Transfert d'énergie induit par des plasmons de surface entre deux systèmes hors équilibre

Les résultats du chapitre 4 nous permettent d'analyser théoriquement la lumière émise par un système complexe, composé de boîtes quantiques colloïdales et de molécules de colorant déposées sur de l'argent. Les simulations numériques mettent en évidence un transfert d'énergie entre ces deux familles d'émetteurs.

Chapitre 6 : Réalisation de métasurfaces photoluminescentes directives

Nous utiliserons les résultats des chapitres précédents pour concevoir numériquement, fabriquer et caractériser expérimentalement une source photoluminescente directive, à partir d'émetteurs déposés sur une surface métallique texturée.

Chapitre 2

Relation absorption-cohérence spatiale

2.1 . Introduction

La photoluminescence émise par un ensemble d'émetteurs ne peut pas être - a priori spatialement cohérente. En effet, comme l'émission spontanée se fait avec une phase aléatoire, on ne s'attend pas à ce que les champs émis par les différents émetteurs puissent interférer. Il en résulterait un brouillage des franges si l'on faisait une expérience d'interférométrie comme celle des fentes d'Young, en plaçant le plan des fentes juste au dessus de cette source étendue. Pour autant, la cohérence spatiale des champs peut émerger si l'on regarde les champs très loin de la source de lumière; c'est notamment ce que nous indique le théorème de Zernike-Van Cittert [48]. On peut également voir apparaître de la cohérence spatiale dans le cas de l'émission thermique si le matériau source supporte des ondes de surface [46, 47, 52]. Plus récemment, l'observation de franges d'interférences a témoigné de la cohérence spatiale de la lumière émise par un ensemble de molécules pompées optiquement et déposées sur de l'argent [53]. L'analyse des résultats expérimentaux a suggéré initialement que le couplage fort entre les molécules et les plasmons de surface pouvait jouer un rôle [53]. L'analyse théorique de l'origine de cette cohérence fait l'objet du chapitre 3 de ce manuscrit. La cohérence spatiale à également été observée à travers d'autres expériences faisant intervenir des modes délocalisés [54, 55].

Jusqu'à présent, la compréhension de la cohérence spatiale était plus avancée dans le domaine de l'émission thermique. En effet, rappelons qu'étudier la cohérence spatiale implique d'être capable de calculer la corrélation spatiale des champs

$$\langle E_j(\mathbf{r}_1,\omega)E_k^*(\mathbf{r}_2,\omega')\rangle = 2\pi\delta(\omega-\omega')W_{jk}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\omega),$$
(2.1)

avec W_{jk} la densité spectrale croisée des champs électriques [46, 50], $E_j(\mathbf{r}, \omega)$ la transformée de Fourier dans le domaine temporel du champ électrique $E_j(\mathbf{r}, t)$ et * faisant référence au complexe conjugué. Or, cette densité spectrale peut être calculée de façon exacte à l'aide du théorème de fluctuation-dissipation dans le cas de l'émission thermique [46]). Sergueï Rytov a été le premier à proposer une formulation des champs émis par les fluctuations thermiques des sources de courant et leur corrélation et ce, quelle que soit la dimension caractéristique du problème par rapport à la longueur d'onde [41]. Le schéma de sa méthode est présenté sur la figure 2.1.

En considérant un corps isotherme éclairé par deux sources monochromatiques placées aux positions $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ et dont la phase est imposée de façon déterministe (cf figure 2.1b), alors



Figure 2.1 – Principe d'équivalence présenté par Sergueï Rytov pour obtenir la corrélation des champs émis par un corps chaud à la température T. (a) Corrélation des champs aux points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 et (b) absorption dans le corps en plaçant deux sources monochromatiques en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 .

les interférences des champs générés par ces deux sources modifient le champ électrique dans le milieu et donc l'absorption par ce milieu. Pour prendre en compte les effets d'interférences sur l'absorption, Sergueï Rytov a introduit un tenseur complexe appelé les pertes mixtes ("the mixed losses") [41,56–58], qui peut notamment être mesuré expérimentalement [59,60]). Il a alors montré que dans le cas d'émetteurs incandescents isothermes, le tenseur densité spectrale de champ électrique W_{jk} (cf figure 2.1a) est directement proportionnel à ce terme de pertes mixtes. Ce résultat a également été rapporté de façon indépendante dans le contexte de la radiométrie dans le domaine des micro-ondes [61–63]. Cela permet de remonter à la cohérence spatiale des champs émis à partir d'une mesure d'absorption.

Toutefois, un formalisme plus général pour décrire la corrélation des champs dans un contexte hors équilibre thermodynamique, tel que la photoluminescence, a manqué jusqu'à présent pour avoir une analyse théorique de l'origine de la cohérence spatiale apparue dans les expériences citées précédemment.

Ce chapitre porte ainsi sur la relation entre corrélation des champs et absorption, élargie à des milieux qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. Ceci permettra de décrire la photoluminescence ou l'électroluminescence. Soulignons ici que ce travail a été développé dans une premier temps de façon indépendante par notre équipe et celle de Denis Tihon et Stafford Withington. Si de notre côté nous nous étions centrés sur la corrélation des champs électriques émis par photoluminescence et avions obtenu la relation (3.4) présentée dans la section 2.4, Denis Tihon et Stafford Withington ont quant à eux travaillé sur une formulation mathématique plus générale reposant sur les mêmes principes, notamment en tenant compte des cas magnétiques. Nous avons alors travaillé en collaboration pour produire les exemples numériques présentés ici. Ce chapitre a fait l'objet de l'article *"General relation between spatial coherence and absorption"* [64].

2.2 . Corrélation spatiale des champs générés par photoluminescence et électroluminescence

- 2.2.1 . Corrélation spatiale des champs électromagnétiques et théorème de fluctuation-dissipation
- Corrélation spatiale des champs

Cherchons dans un premier temps à obtenir la corrélation des champs émis dans le cadre de l'électrodynamique fluctuationnelle. La corrélation spatiale des champs peut être décrite à l'aide de la fonction de corrélation $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle$. On peut considérer que la température et le potentiel chimique des photons sont constants au cours du temps, de sorte que les fluctuations peuvent être vues comme un processus aléatoire stationnaire.

Dans ce cas, $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle = \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_1 - \tau) \rangle$, avec $\tau = t_1 - t_2$. On peut traiter de façon indépendante les différentes composantes spectrales des champs et raisonner ainsi sur le tenseur densité spectrale croisée des champs électriques $\underline{W}_{em}^{EE}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ [48,50,65] défini par :

$$\left\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_{1},\omega)\cdot\mathbf{E}^{\dagger}(\mathbf{r}_{2},\omega')\right\rangle = 2\pi\delta(\omega-\omega')\underline{W}_{\mathsf{em}}^{EE}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\omega)$$
 (2.2)

avec $\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)$ le champ électrique à la position \mathbf{r} et à la fréquence angulaire ω . Dans la suite, nous omettrons la dépendance spectrale des grandeurs afin de simplifier les notations. Pour alléger le discours, nous appellerons également par la suite $\underline{W}_{em}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ simplement le tenseur (ou fonction) de corrélation.

Cette écriture n'est rien d'autre que la réécriture tensorielle de la relation (3.1).

En utilisant le tenseur de Green, que l'on notera ici $G^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, on peut exprimer le champ électrique en \mathbf{r}_1 , émis par une source de courant unitaire placée en \mathbf{r}_2 :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_1) = i\omega\mu_0 \iiint dV(\mathbf{r}_2)\mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}_2).$$
(2.3)

Cela conduit donc à l'expression suivante de la corrélation des champs (cf annexe A) :

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \iiint_{\Omega} \mathrm{d}V(\mathbf{r}_3) \iiint_{\Omega} \mathrm{d}V(\mathbf{r}_4) \mathbf{G}^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \cdot \left\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{J}^{\dagger}(\mathbf{r}_4) \right\rangle \cdot \left(\mathbf{G}^J\right)^{\dagger}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4).$$
(2.4)

• Théorème de fluctuation-dissipation

Le théorème de fluctuation-dissipation permet d'obtenir l'expression de la corrélation des courants à partir de la connaissance sur les pertes. En effet, l'électrodynamique fluctuationnelle a fait ses preuves pour modéliser l'émission de lumière par un ensemble d'émetteurs thermalisés, tels que des électrons chauds dans les métaux, les molécules pompées optiquement ou encore les semi-conducteurs [66].

Considérons pour cela un milieu décrit par sa constante diélectrique complexe et nonlocale $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ainsi que par sa perméabilité magnétique réelle et non locale $\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. La partie positive et imaginaire $\varepsilon^{"}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ rend compte des pertes électriques dans le matériau. Ces pertes sont issues de mécanismes de couplage inélastique entre les champs électromagnétiques et la matière. Ces mécanismes de couplage étant indépendants, leurs contributions aux pertes totales le seront également. On peut alors décomposer la partie imaginaire de la permittivité de la façon suivante : $\varepsilon^{"}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{q} \varepsilon_{q}^{"}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [39], où q se réfère à un mécanisme de couplage en particulier.

Prenons l'exemple d'un semi-conducteur à gap direct. Dans ce cas, on peut relever deux principaux mécanismes de couplage. Le premier correspond à l'interaction intrabande; le second à l'excitation interbande d'un électron qui génère une paire électron-trou. De la même manière, l'absorption dans un métal dans le domaine visible peut être attribuée à de l'absorption intrabande - souvent décrite par un modèle de Drude - ainsi qu'à une absorption interbande pour laquelle il faudrait rajouter une contribution dans le modèle de permittivité.
Rappelons à ce stade que les interactions entre particules conduisent à une thermalisation à l'échelle de la picoseconde et qu'il est donc possible de définir une température permettant de décrire le taux d'occupation des niveaux d'énergie par les particules pour des échelles de temps plus longues. Dans certains cas, des particules différentes peuvent avoir des températures différentes, ainsi que des potentiels chimiques différents. Considérons l'absorption de photons par un semi-conducteur après avoir été éclairé par une impulsion lumineuse. Ce pompage optique se traduit par un nombre plus élevé d'électrons dans la bande de conduction, et un nombre plus élevé de trous dans la bande de valence. La recombinaison radiative se produit à l'échelle de temps caractéristique de l'ordre de la nanoseconde, bien supérieure aux temps de thermalisation. Lorsque l'émission a lieu, les populations d'électrons et de trous sont thermalisés, et sont décrites par des distributions de Fermi Dirac dépendant d'une même température T mais de potentiels chimiques différents μ_c et μ_v pour chaque bande, appelés quasi niveaux de Fermi. Rappelons que le potentiel chimique des photons est défini comme $\mu_{\varphi} = \mu_c - \mu_v$ [39,42]. Rappelons également que si l'on applique une tension V à une jonction PN dans le cas de l'électroluminescence, le potentiel chimique des photons sera directement donné par $\mu_{\varphi} = eV$ avec e la charge électrique de l'électron.

De la même manière, prenons l'exemple d'une particule métallique éclairée par une impulsion lumineuse de 100 fs dans le domaine visible. Les processus de thermalisation sont présentés sur la figure 2.2. Dans ce cas, son absorption va générer de nombreux électronschauds, avec une énergie bien supérieure à celle du niveau de Fermi (noté E_F sur la figure 2.2). Ces électrons se thermalisent ensuite entre eux par collisions à l'échelle de 500 fs, formant une population avec une température plus élevée que celle du réseau cristallin. Ils se refroidissent ensuite par couplage avec les phonons du réseau cristallin sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde. Le transfert d'énergie entre les électrons et les phonons est notamment décrit en utilisant un modèle à deux températures [67]. Le transfert d'énergie entre phonons conduit ensuite la particule métallique à être en équilibre thermique avec le réseau cristallin. Cet exemple démontre qu'il est possible de définir de façon locale et transitoire un équilibre thermodynamique pour des familles de particules (électrons, trous, phonons).



Figure 2.2 – Schéma de l'évolution temporelle de la population des électrons d'une particule métallique après avoir été excitée par une impulsion lumineuse à t = 0s. Schéma adapté de la figure proposée par [68]. *Reprinted and adapted from* [68] under Creative Commons CC BY 4.0 licence.

D'après le théorème de fluctuation-dissipation [51], les fluctuations des courants sont associées aux mécanismes de couplage. La forme locale du théorème a été développée dans le cadre du formalisme quantique en tenant compte des quasi niveaux de Fermi [69]. Un calcul direct du ratio entre les taux d'absorption et d'émission a notamment été obtenu dans le cas de semi-conducteurs à gap direct [42] et indirect [70] et testé expérimentalement dans ces deux cas [71–73]. Cela conduit à l'expression suivante de la corrélation des densités de courants [50] :

$$\left\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}_{3},\omega)\cdot\mathbf{J}^{\dagger}(\mathbf{r}_{4},\omega')\right\rangle = 2\pi\delta(\omega-\omega')2\omega\epsilon_{0}\sum_{q}\varepsilon_{q}''(\mathbf{r}_{3},\mathbf{r}_{4})\Theta\left(T_{q}(\mathbf{r}_{3}),\mu_{q}(\mathbf{r}_{3})\right)\underline{\underline{1}},\qquad(2.5)$$

avec $\langle a \rangle$ la moyenne d'ensemble de $a, \underline{1}$ la matrice identité de dimension 3x3, $T_q(\mathbf{r})$ et $\mu_q(\mathbf{r})$ la température et le potentiel chimique des photons associés au mécanisme de couplage q à la position \mathbf{r} . Enfin, $\Theta(T_q, \mu_q) = \hbar \omega / \{\exp[(\hbar \omega - \mu_q)/k_B T_q] - 1\}$. Par la suite, on considère un milieu local, tel que $\varepsilon''_q(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \varepsilon_q(\mathbf{r}_3)\delta(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)$ avec δ la fonction de Dirac. Mathématiquement, \mathbf{A}^{\dagger} correspond au conjugué transposé de \mathbf{A} . Par défaut, on utilise des vecteurs colonnes, et l'opérateur · correspond à l'opérateur multiplication de façon à ce que $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}^{\dagger}$ soit une matrice et $\mathbf{A}^{\dagger} \cdot \mathbf{B}$ une quantité scalaire.

Il est important de souligner que le théorème de fluctuation-dissipation reste valable pour des transitions indirectes impliquant des porteurs différents (par exemple électrons et phonons) dès l'instant où ces porteurs ont la même température [70]. On peut également souligner le fait que le terme correspondant aux fluctuations du point zéro soit absent dans cette relation (rappelons ici que l'énergie du point zéro est la plus petite énergie possible pour un état quantique ; on parle donc de l'énergie des fluctuations du vide). En effet, nous nous intéressons aux champs émis suite à l'excitation d'un mécanisme de couplage particulier. Or les fluctuations du point zéro sont indépendantes de l'excitation et ne peuvent générer aucun transfert d'énergie net. Dans notre approche macroscopique, il n'est donc pas pertinent de l'inclure. En revanche, une discussion poussée sur les cas particuliers où l'on doit tenir compte de ces fluctuations du vide jouent un rôle (49], notamment si l'on s'intéresse à l'effet Casimir où les fluctuations du vide jouent un rôle fordamental. Si nécessaire, il est facile de l'inclure dans les calculs en rajoutant le terme $\hbar\omega/2$ dans la définition de la fonction Θ .

En injectant le théorème de fluctuation-dissipation dans la relation (A.12), cela conduit à l'expression suivante de la corrélation des champs (cf annexe A)) :

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em}}^{EE}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) = \sum_{q} \underline{\underline{W}}_{\mathsf{em},q}^{EE}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2})$$

$$= \sum_{q} 2\omega\epsilon_{0}(\omega\mu_{0})^{2} \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_{3}) [\Theta(T_{q}(\mathbf{r}_{3}), \mu_{q}(\mathbf{r}_{3})) \varepsilon_{q}''(\mathbf{r}_{3}) \qquad (2.6)$$

$$\times \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{3}) \cdot (\mathbf{G}^{EJ})^{\dagger}(\mathbf{r}_{2}, \mathbf{r}_{3})].$$

2.3 . Relation entre corrélation spatiale et absorption

2.3.1 . Puissance absorbée et définition des pertes mixtes

On peut maintenant s'intéresser à un système différent où cette fois-ci, la même structure est éclairée par deux sources ponctuelles J_1 et J_2 dont la phase est imposée, placées respectivement aux positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Cela revient à passer de la situation présentée sur la figure 2.1a à la situation de la figure 2.1b. Comme on s'intéresse ici seulement aux pertes électriques, la densité de puissance dissipée au point \mathbf{r} vaut $P(\mathbf{r}) = \omega \varepsilon''(\mathbf{r}) \mathbf{E}^{\dagger}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})/2$. En utilisant le tenseur de Green pour relier la valeur locale du champ électrique aux sources \mathbf{J}_1 et \mathbf{J}_2 puis en intégrant la densité de pertes sur toute la structure et en séparant les contributions des différentes excitations, on peut alors réécrire la puissance absorbée par la structure sous la forme suivante :

$$P_{\mathsf{abs}} = \sum_{i,j=1}^{2} \mathbf{J}_{i}^{\dagger} \cdot \left[\sum_{q} \underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}^{JJ}(\mathbf{r}_{i},\mathbf{r}_{j}) \right] \cdot \mathbf{J}_{j},$$
(2.7)

avec

$$\underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}^{JJ}(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j) = \frac{\omega\epsilon_0(\omega\mu_0)^2}{2} \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_3)\varepsilon_q''(\mathbf{r}_3) \big(\mathbf{G}^{EJ}\big)^{\dagger}(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_j).$$
(2.8)

Le terme $\underline{\underline{C}}_{abs,q}^{JJ}$ correspond au tenseur des pertes mixtes, associé au mécanisme de couplage q. Les termes i = j correspondent à la contribution d'une seule source sur la puissance absorbée, tandis que les termes $i \neq j$ rendent compte des interférences entre les sources. Les détails de ce calcul sont donnés dans l'annexe A.

Les pertes mixtes $\underline{\underline{C}}_{abs}^{JJ} = \sum_{q} \underline{\underline{C}}_{abs,q}^{JJ}$ ont notamment été mesurées expérimentalement dans le domaine radio [59] et infrarouge [60]. La méthode expérimentale est la suivante : tout d'abord, $\underline{\underline{C}}_{abs}^{JJ}(\mathbf{r},\mathbf{r})$ est mesuré en éclairant la structure avec une seule source. Ensuite, elle est éclairée par deux sources contrôlées en phase. En mesurant la puissance absorbée pour des déphasages relatifs contrôlés entre les sources et en retirant la contribution générée par les sources seules, on peut avoir accès au terme d'amplitude et de phase du terme correspondant aux pertes mixtes [60].

2.3.2 . Relation générale entre le tenseur de corrélation et pertes mixtes

Comparons maintenant les équations (2.6) et (2.8). On considère pour cela que la contribution des champs associés à un mécanisme de couplage q a lieu dans un volume pour lequel T_q et μ_q sont uniformes. Dans ce cas, la corrélation des champs émis est relié au terme de pertes mixtes via

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em},q}^{EE}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = 4\Theta(T_q,\mu_q) \left(\underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}^{JJ}\right)^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2), \tag{2.9}$$

où \underline{A}^* est le complexe conjugué (élément par élément) de \underline{A} .

Ce résultat, dont la démonstration complète est donnée dans l'annexe A, est le résultat central de ce chapitre. En effet, si l'on fait l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local, alors l'équation (2.9) fournit une relation directe et intuitive entre la corrélation des champs émis par une structure aux points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 et l'absorption par cette même structure éclairée cette fois-ci par deux sources placées en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Cette relation permet ainsi d'étudier la cohérence spatiale de nombreuses sources.

Il est également important de souligner que ce résultat peut être étendu aux cas magnétiques (cf [41,74] et l'annexe A). On note également que si différentes particules sont à l'équilibre thermodynamique (ou tout du moins si les températures et potentiels chimiques sont identiques) et en considérant que $\sum_{q} \varepsilon_{q}'' = \varepsilon''$, alors l'équation (2.6) correspond au résultat connu pour des champs incandescents obtenu pour la première fois par Sergueï Rytov *et al.* [41] et étant lui même une forme de généralisation de la loi de Kirchhoff.

2.4 . Simplification et réécriture de la relation d'équivalence absorptioncohérence dans un cas particulier

Cette partie peut être vue comme une réécriture plus simple de la relation (2.9) dans un cas particulier en exprimant la corrélation des champs seulement en fonction de la puissance absorbée totale.

Intéressons nous ici à un système constitué d'une couche de fluorophores émettant de la lumière par photoluminescence. Soit z la direction perpendiculaire à cette couche. Le système est ici invariant par translation en $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$. On considère deux dipôles électriques cohérents et monochromatiques, d'amplitude unitaire, placés au dessus de cette couche d'émetteurs à la même altitude, aux positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , avec $z_1 = z_2$. Notons $P_{jk}^{abs}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ la puissance totale absorbée dans la couche éclairée par ces deux sources (cf équation 2.7). Si les sources étaient incohérentes, cette puissance absorbée serait la somme des absorptions générées par chaque source séparément $P_j^{abs}(\mathbf{r}_1, \omega)$ et $P_k^{abs}(\mathbf{r}_2, \omega)$. Cependant, comme ces deux sources placées en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 sont cohérentes, alors elles génèrent un motif d'interférence dans la couche de molécules. En conséquence, la puissance totale absorbée dans la couche s'écrit

$$P_{jk}^{abs}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = P_j^{abs}(\mathbf{r}_1, \omega) + P_k^{abs}(\mathbf{r}_2, \omega) + 2 \operatorname{Re}[P_{jk}^{mix}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)], \qquad (2.10)$$

où Re indique la partie réelle d'une grandeur complexe, et $P_{jk}^{\min}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ n'est rien d'autre que le terme de pertes mixtes ($\underline{\underline{C}}_{abs,q}^{JJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$). Avec ces nouvelles notations, la relation générale d'équivalence entre absorption et corrélation 2.9 s'écrit de la manière suivante :

$$W_{jk}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = 4\Theta(T_q, \mu_q) P_{jk}^{\text{mix } *}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega), \qquad (2.11)$$

Rappelons que $\Theta(T_q, \mu_q) = \hbar \omega / [\exp((\hbar \omega - \mu_q)/(k_B T_q)) - 1]$, et que $T_q(\mathbf{r})$ et $\mu_q(\mathbf{r})$ correspondent respectivement à la température et au potentiel chimique des photons de la distribution d'états électroniques excités des molécules.

Considérons que les sources placées en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 sont polarisées le long de l'axe x. Comme le système ici est invariant le long des axes $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$, alors $P_x^{\mathrm{abs}}(\mathbf{r}_0,\omega) = P_x^{\mathrm{abs}}(\mathbf{r}_1,\omega) = P_x^{\mathrm{abs}}(\mathbf{r}_2,\omega)$. De plus, on peut montrer que P_{xx}^{mix} est réel quand $z_1 = z_2$. La relation (3.3) devient ainsi :

$$P_{xx}^{abs}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = 2(P_x^{abs}(\mathbf{r}_0, \omega) + P_{xx}^{mix}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)),$$
(2.12)

avec $\mathbf{r}_0 = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2.$

En réinjectant l'expression des pertes mixtes en fonction de la puissance absorbée totale $(P_{xx}^{abs}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega))$ et de la puissance absorbée en présence d'une seule source placée en \mathbf{r}_0 $(P_x^{abs}(\mathbf{r}_0, \omega))$, et en normalisant le tout par la corrélation en \mathbf{r}_0 on obtient alors :

$$\frac{W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)}{W_{xx}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)} = \frac{P_{xx}^{\text{abs}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)}{2P_x^{\text{abs}}(\mathbf{r}_0, \omega)} - 1,$$
(2.13)

Cette relation sera notamment exploitée dans le cadre du chapitre 3.

2.5 . Exemples numériques

2.5.1 . Emission thermique et comparaison entre corrélation des champs et CDOS

On va ici s'intéresser à la façon dont la corrélation des champs électriques émis par une source thermique dans un environnement froid varie spatialement. On se place donc dans

une situation hors équilibre où seuls les modes excités par la source sont présents. Soulignons que si l'on était dans le cas de l'équilibre thermodynamique, alors il est connu que le tenseur de corrélation des champs est proportionnel à la partie imaginaire du tenseur de Green $Im\{G^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\}$ (voir annexe A et [41]). La densité d'états croisée (CDOS) a été introduite récemment pour caractériser la cohérence spatiale dans certains systèmes (aussi bien photoniques que plasmoniques) [75]. Il peut ainsi être intéressant de comparer les résultats donnés par la CDOS ou la corrélation des champs,

etre interessant de comparer les resultats donnes par la CDOS ou la correlation des champs, et ce d'autant plus que la CDOS est également proportionnelle à $Im\{G^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\}$ [75]. La CDOS a été définie de façon à compter tous les modes qui contribuent aux champs en deux positions distinctes \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 .

Dans cette partie, on mettra d'abord en évidence le fait que la densité spectrale croisée est complexe et on montrera le rôle des interférences en traçant les pertes mixtes et en utilisant la réciprocité donnée par l'équation (2.9). On montrera ensuite plus spécifiquement les différences entre corrélation des champs et CDOS.

• Etude de la corrélation des champs via les pertes mixtes

Considérons un milieu semi-infini de carbure de silicium (SiC). Cette structure a notamment été considérablement étudiée dans la littérature (par exemple avec [46, 52, 76]). Il s'agit donc d'une structure adaptée pour illustrer la relation entre les pertes mixtes et le tenseur de densité spectrale croisée des champs électriques. La permittivité du SiC vaut $\varepsilon_r = -7,51 + i0,41$ lorsqu'on se place à $\lambda = 11,36$ µm [77]. A cette longueur d'onde l'épaisseur de peau vaut 650 nm. On éclaire le SiC par deux sources de courant horizontales, placées en z_0 et $z_0 + \Delta z$ au dessus de la surface. Cette géométrie est représentée dans l'insert des figures 2.4 et 2.3. Si $\Delta z = \lambda/2$, on s'attend à ce que l'absorption soit faible si les sources sont en phase et qu'elle soit maximale si elles sont en opposition de phase, due respectivement aux interférences destructrices ou constructrices. C'est exactement ce que nous montre la figure 2.3 pour laquelle nous avons tracé la densité volumique d'absorption dans la couche de SiC, pour des sources en phase (figure 2.3a) ou en opposition de phase (figure 2.3b).



Figure 2.3 – Densité volumique d'absorption pour deux sources de courant polarisées selon y, placées au dessus de la surface pour $z_1 = 4\lambda$ et $z_2 = z_1 + \lambda/2$, à $\lambda = 11, 36 \mu$ m dans le cas où les sources sont a) en opposition de phase ou b) en phase.

Cet exemple très simple peut être étendu à un continuum de positions pour les deux

sources. Pour chaque paire de positions, il va exister une différence de phase entre les deux sources conduisant à une absorption maximale. On obtient alors une absorption minimale si la différence de phase est décalée de π par rapport au cas maximal. Pour l'illustrer, on calcule les pertes mixtes (cf équation (2.7)) générées par les sources lorsqu'elles sont placées à différentes hauteurs (en traçant sa composante $\hat{\mathbf{x}}$ de (i, j) = (2, 1) en fonction de Δz pour $z_0 = 0,05\lambda$. Le résultat est présenté sur la figure 2.4. L'amplitude de la fonction décrit l'importance du phénomène d'interférence tandis que sa phase correspond au déphasage entre les sources pour laquelle la puissance absorbée est maximale (ou minimale).



Figure 2.4 – Evolution des pertes mixtes $\hat{\mathbf{x}} \cdot \underline{\underline{C}}_{abs}^{JJ}(z_0 + \Delta z \hat{\mathbf{z}}, z_0 \hat{\mathbf{z}}) \cdot \hat{\mathbf{x}}$ dans le cas d'un milieu semi infini de SiC en fonction de Δz , avec $z_0 = 0,05\lambda$.

Lorsque les deux sources sont proches de la surface, alors les effets d'interférence sont importants à cause des composantes de champ proche du champ électrique. En revanche, lorsque $\Delta z \gg \lambda$, les pertes mixtes sont principalement dues aux ondes propagatives. Comme le SiC est fortement réfléchissant à $11, 36 \ \mu$ m, les interférences résultantes sont ainsi beaucoup plus faibles et la phase relative conduisant à un maximum d'absorption évolue linéairement avec Δz .

La réciprocité de l'équation (2.9) nous permet ainsi de connaître avec précision l'évolution de la corrélation des champs émis pour un milieu de SiC isotherme grâce à la figure 2.4, à l'exception d'un facteur constant et le fait qu'elle soit en opposition de phase par rapport aux pertes mixtes. Si l'on se place très proche de la surface, alors la contribution évanescente est majoritaire dans la contribution des champs et la phase est donc proche de zéro. Quand $\Delta z \gg \lambda$, les champs qui atteignent la position z_2 ne sont constitués que d'ondes propagatives. Ces dernières contribuent également au champ à la position z_1 . Comme elles ont la même amplitude mais seulement une phase différente, l'amplitude de la fonction de corrélation varie plus lentement et la linéarité de la phase apparaît.

Comparaison entre corrélation des champs et CDOS

Comparons maintenant le tenseur de corrélation et la CDOS, en prenant la même structure de SiC, à la même fréquence. Si de façon générale le tenseur de corrélation est complexe (comme nous l'avons montré avec la figure 2.4), il s'agit d'un terme réel lorsqu'on se place à l'équilibre thermodynamique. En effet il est alors donné par la partie imaginaire du tenseur de Green (voir annexe A, [41, 78]).

$$\underline{\underline{W}}_{em}^{EE}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2\omega\mu_0\Theta(T_0)\mathsf{Im}\{\mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\}.$$
(2.14)

Cette formule (2.14) est équivalente à l'équation (1) de l'article [75] qui définit la CDOS. Ces deux relations ne diffèrent que par un terme constant qui est dû à un facteur de proportionnalité linéaire qui existe entre la CDOS et le tenseur densité spectrale croisé de champs électriques.

Pour comprendre l'origine de la différence qui existe entre la corrélation des champs et la CDOS, il est important de souligner qu'à l'équilibre thermodynamique, l'espace tout entier est à la température uniforme T_0 et qu'il existe un rayonnement de corps noir à T_0 provenant de l'infini ([79, 80]). Dans le cas hors-équilibre que l'on considère en revanche, on ne tient compte que de l'émission issue du SiC, et les modes correspondant à des ondes planes incidentes sur la surface de SiC ne sont pas excités, tandis qu'ils sont inclus dans le tenseur de Green qui décrit la CDOS.

Afin d'illustrer la différence entre l'émission dans un milieu froid et un milieu tout entier à l'équilibre thermodynamique, on s'intéresse à la corrélation des champs polarisés selon $\hat{\mathbf{x}}$ émis par le SiC placé dans un milieu froid et on le compare avec la CDOS. Dans cet exemple la corrélation des champs est évaluée à la même altitude $z_1 = z_2$ en fonction de la distance ρ séparant \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . On trace donc $\hat{\mathbf{x}} \cdot \underline{\underline{C}}_{em}^{EE}(z_s \hat{\mathbf{z}}, \rho \hat{\mathbf{x}} + z_s \hat{\mathbf{z}}) \cdot \hat{\mathbf{x}}$ avec $\hat{\mathbf{z}}$ la direction perpendiculaire à la surface et $\hat{\mathbf{x}}$ la direction parallèle à la surface, comme on peut le voir dans les inserts de la figure 2.5. On se place dans trois cas particuliers, en faisant varier la distance à la surface z: le premier correspond au cas d'extrême champ proche pour $z_s = 0,02\lambda$ (figure 2.5a). Pour le deuxième, on se place en champ proche avec $z_s = 0,5\lambda$ (figure 2.5b). Le dernier cas correspond au champ lointain avec $z_s = 10\lambda$ (figure 2.5c).



Figure 2.5 – Comparaison de la corrélation normalisée des champs incandescents émis par un milieu semi-infini de SiC (trait plein noir) avec la CDOS normalisée (en pointillés rouges) en fonction de la distance latérale ρ entre les points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 considérés en se plaçant (a) en extrême champ proche avec $z_s = 0,02\lambda$, (b) en champ proche avec $z_s = 0,5\lambda$ et (c) loin de la surface $z_s = 10\lambda$.

Les résultats que nous obtenons concernant la corrélation "latérale" des champs thermiques dans ces trois régimes sont en accord avec ceux présentés dans [52] et peuvent être expliqués de la même manière. Il est important de souligner ici que nous avons normalisé la CDOS et la fonction de corrélation séparément. Précisons également que pour des raisons de symétrie, cette corrélation latérale est réelle.

• Cas a : extrême champ proche, $z_s = 0,02\lambda$ (figure 2.5a).

On peut remarquer deux régimes différents. Le premier correspond au pic très étroit pour $\rho < z_s$. A cause de la très forte proximité de la surface, la contribution évanescente du spectre exalte l'intensité des champs émis. Cependant, cette augmentation est très locale et la corrélation des champs chute rapidement avec la distance [52].

Le second régime correspond au cas où $\rho > \lambda$, pour lequel des oscillations s'amortissant lentement sont visibles. Cette corrélation à longue distance est la signature d'ondes de surface (des phonons polaritons de surface) portées par le SiC à l'interface avec le vide [46]. A cette distance de l'interface, la CDOS ressemble fortement à la corrélation des champs thermiques. En effet, la CDOS peut être décomposée en deux contributions : la première provenant du SiC, la seconde du background. Proche de l'interface, la contribution du background, constituée seulement des ondes planes propagatives du spectre issu de l'infini, est très faible comparée à celle du SiC. Les deux courbes sont ainsi très similaires.

• Cas b : champ proche, $z_s = 0, 5\lambda$ (figure 2.5b).

Si l'on s'éloigne maintenant de l'interface, alors on remarque que le pic très étroit qui existait dans le cas de la figure 2.5a s'est ici élargi. Cela est dû au filtrage de la partie fortement évanescente du spectre. A cette distance, le phonon polariton correspond à la contribution principale de l'émission thermique, d'où les oscillations caractéristiques observées, ainsi qu'une amplitude des oscillations plus élevée que dans le cas a grâce au filtrage des termes fortement évanescents. En revanche la CDOS présente un comportement très différent de la corrélation des champs. En effet, à cette fréquence et à cette distance de la surface, le milieu semi-infini de SiC est un mauvais absorbeur et donc un mauvais émetteur. La contribution du SiC au champ thermique est donc faible comparée au rayonnement d'un corps noir incident se réfléchissant sur la surface, ce qui se traduit par une grande différence entre les deux courbes.

• Cas c : champ lointain, $z_s = 10\lambda$ (figure 2.5c). Enfin, si l'on se place très loin de la surface, alors toute la partie évanescente du spectre a été filtrée, y compris les phonons polaritons. Dans ce cas, l'émission par le SiC varie très peu en fonction de l'angle d'émission et l'allure de la corrélation des champs est similaire à celle d'un corps noir. Pour cette raison, la CDOS présente la même allure.

Cet exemple a ainsi permis (i) d'illustrer la relation d'équivalence présentée dans ce chapitre (équation (2.9)), (ii) de mettre en évidence que la corrélation des champs était un terme complexe et (iii) de souligner la différence entre CDOS et corrélation des champs.

2.5.2 . Exemple d'utilisation de la relation générale absorption-cohérence dans le cas de l'électroluminescence

Afin d'illustrer la relation (2.9) dans le cas de l'électroluminescence, on prend l'exemple d'une diode électroluminescente (LED), émettant à 800 nm. Cette LED est constituée d'une hétérostructure de GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}, comme on peut le voir dans l'insert de la figure 2.6. La zone active, qui joue le rôle de puits quantique, est constituée de 10 nm de GaAs, placée entre deux couches de Al_{0.3}Ga_{0.7}As [81]. Au dessus de cette structure est déposée une couche de 25 nm d'argent. A la longueur d'onde considérée de 800 nm, l'argent supporte deux

modes différents d'ondes de surface [82,83], qui correspondent à l'hybridation des plasmons de surface qui existeraient aux deux interfaces de l'argent (Air/Ag et Ag/hétérostructure), s'ils n'étaient pas en contact. Ainsi, l'un de ces deux modes de surface peut avoir des pertes de fuite dans le semi-conducteur, tandis que l'autre est évanescent, à la fois dans l'air et dans le semi-conducteur. En utilisant ce couplage au plasmon et en structurant la surface métal-lique, Köck *et al.* ont pu notamment contrôler la directivité de la lumière émise par la LED [84].

Afin de voir à quelle position placer la zone active, nous allons nous intéresser à la corrélation des champs électriques en traçant la composante $\hat{z}\hat{z}$ des pertes mixtes du puits quantique $\underline{C}_{abs,zz}^{JJ}$ (cf équation (2.9)). A la fréquence considérée, la permittivité de l'argent vaut $\varepsilon_{r,Ag} = -27, 2 + i0, 98$ [85] et celle de la couche de Al_{0.3}Ga_{0.7}As vaut $\varepsilon_{r,Al_{0.3}Ga_{0.7}} = 11,75$ [86]. Comme l'absorption d'une onde incidente plane par le puits quantique vaut 0.6% [81], on modélise les pertes dans le puits quantique en choisissant une valeur de permittivité permettant de retrouver cette valeur de 0,6%, à savoir dans notre cas $\varepsilon_{r,GaAs} = 11,75 + i0,25$.

On étudie ainsi l'excitation des ondes de surface par la zone active lorsqu'elle est placée à 90 nm ou à 200 nm sous la couche d'argent. Pour cela, on trace le terme de pertes mixtes sur la figure 2.6, lorsque la structure est éclairée par deux dipôles unitaires placés à 10 nm au dessus de la surface d'argent.



Figure 2.6 – Corrélation normalisée des champs émis par la zone active de la LED lorsque la zone active est située à 90 nm sous le métal (courbe en trait plein noir) ou à 200 nm (courbe en pointillés rouges).

Lorsque le puits quantique est placé à 90 nm sous la couche d'argent, les pertes dans le puits quantiques sont due aux deux modes de surface, comme en témoignent les battements caractéristiques de la figure 2.6. On en conclut grâce à l'équation (2.9) que le puits quantique excite efficacement ces deux modes. En revanche, si le puits quantique est placé plus loin de la couche d'argent, à 200 nm de l'interface, alors l'absence de battement de la courbe d'absorption - plus lisse- témoigne d'un faible couplage entre le puits quantique et le mode le plus évanescent. De la même manière, utiliser l'équation (2.9) nous apprend que le puits quantique ne peut pas exciter de façon efficace le mode le plus évanescent à cette distance.

Cet exemple a ainsi permis de montrer que la relation d'équivalence (2.9)) pouvait être utilisée pour la conception de sources de lumière électroluminescentes.

2.6 . Résumé

Nous avons montré dans ce chapitre la relation d'équivalence absorption-cohérence. En effet, si l'on cherche à connaître la corrélation des champs émis par une structure en deux points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , il suffit pour cela de calculer l'absorption du champ dans la structure, généré par deux sources monochromatiques placées en r_1 et r_2 et dont la phase est contrôlée. A cause des interférences des champs générés par les deux sources cohérentes, la puissance absorbée dans la structure s'écrit comme la somme de deux termes : les pertes générées dans la structure si les sources étaient incohérentes d'une part, d'autre part un terme tenant compte des interférences, que l'on appelle les pertes mixtes. La relation d'équivalence permet d'écrire la corrélation spectrale des champs en fonction de ce terme de pertes mixtes. Cette relation très générale, développée pour la première fois par Sergueï Rytov dans le cas de l'émission thermique, a ici été étendue au cadre hors équilibre thermodynamique et peut ainsi s'appliquer à la photoluminescence ou à l'électroluminescence, sous réserve que les émetteurs soient thermalisés. Il s'agit donc d'un outil puissant pour analyser de façon théorique la cohérence spatiale de la lumière émise par un ensemble de fluorophores thermalisés. L'analyse et la compréhension de résultats expérimentaux portant sur la cohérence spatiale de la lumière émise par un ensemble de molécules déposées sur de l'argent fera notamment l'objet du chapitre 3. Soulignons enfin que cette relation d'équivalence peut être étendue au cas de sources et champs magnétiques.

Ce travail a conduit à une publication [64]. J'ai également eu l'opportunité de présenter ces travaux, couplés aux résultats du chapitre 3, sous différents formats lors de conférences :

- Présentations orales
 - 2020 : Conférence intérnationale "NFO16" Canada (vidéo pré-enregistrée),
 - 2020 : GT1 (groupe thématique 1, modélisation et simulation) du "GDR Ondes"
 France (en visio),
 - 2021 : Conférence "Optique Dijon" France (en présentiel),
 - 2021 : Conférence internationale "SPIE Optics + Photonics" Etats-Unis (vidéo pré-enregistrée),
- format poster
 - 2020 : Conférence "Quantum Nanophotonics" Espagne (en visio),
 - 2021 : École d'été des Houches "Light Matter interaction in dilute media and individual quantum systems" - France (en présentiel),
 - 2021 : École d'été Paris-Saclay/Munich "Summer School on Surface Plasmons",
 France (en présentiel).

Chapitre 3

Origine de la cohérence spatiale de la lumière émise par un ensemble de fluorophores thermalisés sur une surface métallique

3.1 . Introduction

L'émission de lumière par une assemblée de molécules ou de boîtes quantiques a suscité beaucoup d'intérêt récemment, notamment dans le but de réaliser de nouvelles sources de lumière de meilleure qualité en terme de pureté spectrale, d'efficacité énergétique ou encore de polyvalence [13,22,23,27,35,87–95]. L'étude du couplage fort lumière-matière est également une source de motivation [54,96–102]. Dans la chimie en cavité [13,98,101,102], les polaritons [103] jouent en effet un rôle clé. Une nouvelle propriété de la lumière émise par un ensemble de molécules sur une couche d'argent a notamment été découverte expérimentalement il y a dix ans [53]. Il a alors été montré avec une expérience d'interférométrie (de fentes d'Young) que des franges d'interférences pouvaient apparaître sur l'écran, témoignant de la cohérence spatiale de la lumière émise au niveau des fentes, et ce pour des fentes séparées de plusieurs micromètres. Cela pose la question du mécanisme capable de générer de la cohérence à longue distance. Afin d'étudier de façon quantitative le degré de cohérence spatiale, rappelons que l'outil mathématique à considérer est la corrélation spatiale des champs, qui peut s'écrire de la façon suivante [50, 104] :

$$\langle E_j(\mathbf{r}_1,\omega)E_k^*(\mathbf{r}_2,\omega')\rangle = 2\pi\delta(\omega-\omega')W_{jk}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\omega),\tag{3.1}$$

avec W_{jk} la densité spectrale croisée des champs électriques [46, 50], $E_j(\mathbf{r}, \omega)$ la transformée de Fourier dans le domaine temporel du champ électrique $E_j(\mathbf{r}, t)$ et * faisant référence au complexe conjugué. Il est difficile d'identifier l'origine physique de la cohérence spatiale sans un modèle qui permette de calculer la corrélation spatiale des champs. Une première analyse des résultats expérimentaux [53] a suggéré que le couplage fort était responsable de la cohérence spatiale observée. D'autres études expérimentales [54] ont confirmé la présence de cohérence spatiale mais il a été signalé dans la référence [55] que le couplage fort n'était pas une condition nécessaire. Il a cependant été montré que les ondes de surface semblaient jouer un rôle dans l'apparition de la cohérence spatiale. De plus, il a été montré que la visibilité des franges dépendait de l'intensité du signal de pompe [105] mais aucune explication n'a été fournie jusqu'à présent. Dans ce chapitre, nous utilisons la relation absorption-cohérence présentée au chapitre 2 pour évaluer la cohérence spatiale des champs émis par une assemblée de molécules déposées sur de l'argent. Ces travaux ont conduit à la publication de l'article *"Spatial coherence of light emitted by thermalized ensembles of emitters coupled to surface waves"* [106].

3.2 . Présentation du système

3.2.1 . Les composants du système

On considère ici le système expérimental étudié dans la référence [53]. Il est composé d'une fine couche de molécules de colorant; des J-aggrégats de 5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'- diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)-benzimidazolo-carbo cyanine, que l'on notera TDBC par la suite. Ces émetteurs sont déposés sur 45 nm d'argent, comme on peut le voir sur le schéma de la figure 3.1.



Figure 3.1 – Schéma du système. La structure est composée d'une fine couche de TDBC sur $h_{Ag} = 45$ nm d'argent, le tout déposé sur un substrat de verre. La corrélation des champs est calculée aux points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , séparés de la distance $\rho = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ et placés à h = 1 µm de la couche d'argent. L'épaisseur de la couche de TDBC vaudra par la suite soit $h_{em} = 5$ nm soit 20 nm.

La couche de TDBC est anisotrope et on utilise le modèle d'indice donné dans la référence [53] pour la caractériser. Le long de la couche, le modèle d'indice s'écrit

$$\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\rm bg} + A/(\omega_0^2 - (\omega + i\Delta_0)^2), \tag{3.2}$$

avec $\omega_0 = 2,07$ eV, $\epsilon_{bg} = 3,05$, $A = 2 eV^2$ et $\Delta_0 = 14$ meV. Perpendiculairement à la couche, $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{bg}$.

La couche d'argent est quant à elle décrite par un modèle de Drude ; on reprend également le modèle donné dans la référence [53] :

$$\epsilon_{Ag} = \epsilon_{\rm bg,Ag} - \omega_{p,Ag}^2 / (\omega^2 + i\omega\Delta), \tag{3.3}$$

avec $\epsilon_{\text{bg,Ag}} = 3,29$, $\omega_{p,Aq} = 8,93$ eV et $\Delta = 79$ meV.

3.2.2 . Analyse des modes du système

Cartes de réflectivité

La cohérence spatiale de la lumière émise est liée à l'extension spatiale des modes excités par la source ainsi que leur nombre. Il est donc tout naturel de commencer par étudier ces modes en traçant la carte de réflectivité du système, lorsqu'il est éclairé par une onde plane se propageant dans le sens des z positifs, depuis le verre en direction du métal, en configuration de Kretschmann (figure 3.2). Les minima de réflectivité témoignent de l'excitation résonante de modes.

Les figures 3.2a et b montrent des creux de réflectivité pour des vecteurs d'onde parallèles plus grands que ω/c . C'est la signature de l'excitation d'un plasmon de surface se propageant

Chapitre 3. Origine de la cohérence spatiale de la lumière émise par un ensemble de fluorophores thermalisés sur une surface métallique



Figure 3.2 – Carte de réflectivité de la structure. [(a),(b)] en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle k_{\parallel} pour (a) $h_{\rm em} = 5$ nm et (b) $h_{\rm em} = 20$ nm. (c) En fonction de l'ouverture numérique (définie par k_{\parallel}/k_0 , avec $k_0 = 2\pi/\lambda$) et la longueur d'onde λ pour $h_{\rm em} = 20$ nm. Cette dernière carte est une autre représentation graphique de la région du gap entre 1,88 eV et 2,21 eV.

à l'interface Ag/TDBC/air. La deuxième particularité est l'existence d'un gap issu de l'anticroisement des relations de dispersion du plasmon et de l'exciton. On l'observe entre 2,03 eV et 2,09 eV sur la figure 3.2a ($h_{\rm em} = 5$ nm) et entre 1,93 eV et 2,11 eV sur la figure 3.2b ($h_{\rm em} = 20$ nm). Cette ouverture de gap est la signature du couplage fort entre les molécules et les plasmons, conduisant à la formation d'exciton-polaritons. On peut jouer sur ce couplage en faisant varier l'épaisseur de la couche de molécules (figures 3.2a et 3.2b). On note que si l'on se place à 1,97 eV, alors la relation de dispersion a un caractère plasmonique à cette fréquence (donc en couplage faible) sur la figure 3.2a et polaritonique (donc en couplage fort) sur la figure 3.2b. La figure 3.2c, reproduit quant à elle la carte de réflectivité du même système pour $h_{\rm em} = 20$ nm. Elle est tracée en fonction de la longueur d'onde et de l'ouverture numérique de façon à faciliter la comparaison avec l'article original [53].

• Calcul des modes du système

On peut également chercher les modes du système en cherchant les pôles des facteurs de réflexion du système, en choisissant une fréquence complexe ω (ou E (eV)) et un vecteur d'onde parallèle k_{\parallel} réel. Comme la fréquence des modes propres est complexe, on obtient des modes quasi-normaux (QNMs), que nous noterons juste "modes" par la suite. Ces modes obtenus (formant la relation de dispersion du système) sont ensuite superposés sur la carte de réflectivité de la figure 3.3.

Chaque mode correspond à un point particulier des branches de la relation de dispersion. On remarque si l'on se place à $k_{\parallel} = 13 \ \mu m^{-1}$, alors il existe trois modes aux fréquences 1, 61 eV, 2, 00 eV et 2, 30 eV. On choisit cette valeur de k_{\parallel} arbitrairement, de façon à pouvoir observer les modes proches de la zone du gap. Pour identifier ces modes, on trace la structure spatiale des champs E_x , E_z , H_y en prenant leur module au carré (figure 3.3(b-d)).



Figure 3.3 – Relation de dispersion et structure spatiale des modes. (a) : carte de réflectivité (en échelle de couleurs) et relation de dispersion (en pointillés). (b-d) : Structure spatiale des modes (représentés par des * sur la figure a) en fonction de z pour $k_{\parallel} = 13 \,\mu\text{m}^{-1}$ (en unité arbitraire).

- <u>Mode 1</u> (Figure 3.3(a,b)) : Ce mode est évanescent dans le substrat de verre et dans le métal. C'est une particularité caractéristique d'un plasmon de surface à l'interface verre/métal. On ne peut pas le voir sur la carte de réflectivité (figure 3.3a, en échelle de couleurs) à cause de la limite de la ligne de lumière correspondant à la propagation dans le verre : ce mode (et tous ceux de la branche 1) ne peut pas être excité par une onde plane propagative dans le verre.
- <u>Modes 2 et 3</u> (Figure 3.3(a,c,d)) : On note que la structure spatiale de ces deux modes est clairement similaire. Ces modes sont évanescents à la fois dans le métal et dans l'air, mais peuvent se propager dans le verre. En effet, ces modes sont situés entre les deux lignes de lumière correspondant à la propagation dans l'air (représentée en trait plein rouge sur la figure 3.3a) et dans le verre (représentée en pointillés rouges sur la figure 3.3a). Ils correspondent à un plasmon de surface couplé à un exciton (conduisant à la formation de plexcitons) à l'interface métal/TDBC/air, et ce de chaque côté du gap. Ce gap (représenté par le symbole *(4) sur la figure. 3.3a, entre 1,93 eV et 2,11 eV) correspond à l'anti-croisement entre la relation de dispersion des plasmons de surface et celle de l'exciton. C'est la signature du couplage fort. Ces modes 2 et 3 correspondent à des modes particuliers des branches appelées respectivement polariton du bas ("lower polariton" LP) et polariton du haut ("upper polariton" UP).

3.3 . Etude de la cohérence spatiale avec la relation absorption-cohérence

Maintenant que nous avons une idée plus claire des modes présents dans ce système, nous allons calculer la corrélation spatiale des champs en fonction de la fréquence pour essayer de comprendre comment la structure spatiale des modes affecte la cohérence spatiale.

On calcule ainsi la corrélation des champs aux points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , en utilisant la relation absorption-cohérence du chapitre 2. En particulier, rappelons que si l'on place deux sources polarisées selon l'axe x, alors on obtient :

$$\frac{W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)}{W_{xx}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)} = \frac{P_{xx}^{\text{abs}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)}{2P_x^{\text{abs}}(\mathbf{r}_0, \omega)} - 1,$$
(3.4)

avec $P_{xx}^{abs}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ la puissance totale absorbée dans la couche de molécules en présence des deux sources placées respectivement en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , $P_x^{abs}(\mathbf{r}_0, \omega)$ la puissance totale absorbée dans la couche de TDBC en plaçant une seule source en $\mathbf{r}_0 = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$. $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ est la densité spectrale croisée des champs électriques polarisés selon l'axe x et à la fréquence ω (voir équation 3.1).

Comme le rayonnement de fuite est collecté côté verre, la cohérence spatiale est étudiée dans le verre. La distance h utilisée dans les calculs est de 1 µm, ce qui permet de supprimer la contribution du mode évanescent qui existe à l'interface métal/verre (voir mode 1 sur la figure 3.3) et ne contribue pas à la cohérence spatiale expérimentale (voir annexe B).

On calcule l'absorption en faisant la différence des flux des vecteurs de Poynting aux interfaces Air/TDBC et TDBC/Ag. On trace les fonctions de corrélation ainsi que leurs enveloppes, notées $\mathcal{E}(W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega))$, en fonction de $\rho = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ sur les figures 3.4a et b. On utilise les enveloppes des fonctions de corrélation pour quantifier la corrélation des champs en fonction des différents cas considérés. Afin de définir une longueur de corrélation, on introduit $\rho_{0,1}$ qui est la distance ρ pour laquelle $\mathcal{E}(W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)) = 0, 1$. On va notamment évaluer cette grandeur en fonction de la fréquence, de la présence ou non de l'argent et en fonction de l'épaisseur de la couche de molécules.

3.3.1 . Etude de la cohérence spatiale

• Influence de l'argent sur la corrélation spatiale

On analyse dans un premier temps le rôle de l'argent. Sur la figure 3.4a, on compare la fonction de corrélation $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ à 1,97 eV (i.e. 630 nm) avec et sans la couche d'argent, pour $h_{\rm em} = 5$ nm. On note que la longueur de corrélation est beaucoup plus élevée avec l'argent ($\rho_{0,1} = 5, 0 \mu m$ que sans ($\rho_{0,1} = 0, 48 \mu m$). A cette fréquence, la carte de réflectivité montre l'existence d'une résonance plasmonique, ce qui suggère que la présence d'un mode de surface a un rôle clé dans l'apparition de cohérence spatiale. Soulignons également que ces graphes sont obtenus dans une zone de couplage faible. Cela montre sans ambiguïté qu'il n'y a pas besoin d'être en régime de couplage fort pour obtenir de la cohérence spatiale à grande distance.

• Influence des ondes de surface sur la corrélation spatiale

On peut vérifier le rôle des ondes de surface en calculant la corrélation des champs à 2,07 eV, dans le gap, pour $h_{\rm em} = 20$ nm (figures 3.3b et 3.4b). Dans ce cas là, aucun mode de surface ne peut être excité. Malgré la présence de la couche d'argent, $\mathcal{E}(W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)) < 0, 1$ pour $\rho \ge 0, 47$ µm. La comparaison entre les courbes à 1,97 eV et à 2,07 eV confirme qu'exciter des ondes de surface augmente la cohérence spatiale. On peut cependant souligner que si la couche de molécules était isotrope, une



Figure 3.4 – Eléments diagonaux du tenseur de corrélation $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ en fonction de la distance ρ entre les points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 (a) à 1,97 eV, avec et sans couche métallique et pour $h_{\rm em} = 5$ nm. Les enveloppes de ces deux courbes (notées $\mathcal{E}(W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega))$ sont représentées en pointillés rouges. (b) Enveloppes $\mathcal{E}(W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega))$ des fonctions de corrélation à 1,97 eV pour $h_{\rm em} = 5$ et 20 nm, ainsi qu'à 2,02 eV et 2,07 eV. Dans ces deux derniers cas, $h_{\rm em} = 20$ nm. La couche métallique est toujours présente sur la figure b. Tous les graphes sont normalisés par leur valeur maximale en $\rho = 0$.

nouvelle branche polaritonique apparaîtrait dans le gap (voir annexe B).

Influence du nombre de modes impliqués dans la corrélation spatiale

Calculons maintenant $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ à 2,02 eV (pour $h_{em} = 20$ nm), une énergie où la figure 3.2b montre que les minima de réflectivité atteignent une asymptote due au couplage fort entre le plasmon et l'exciton.

On constate sur la figure 3.4b que la corrélation chute très rapidement avec

 $\mathcal{E}(W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_{2,02~\text{eV}})) < 0,1$ pour $\rho \geqslant 1,1$ µm. A cette fréquence, l'origine de la faible cohérence observée n'est pas l'absence d'onde de surface mais l'excitation d'un trop grand nombre de modes dans un intervalle Δk_{\parallel} . En effet, une source émettant de la lumière à cette fréquence peut exciter de nombreux modes avec différents vecteurs d'onde k_x compris dans l'intervalle Δk_{\parallel} . Ces différents modes se déphasent mutuellement sur une échelle de longueur de l'ordre de $1/\Delta k_{\parallel}$. Cela contraste avec le peu de modes excités à 1,97 eV en couplage faible (sur les figures 3.2a et 3.4a). Si l'on compare désormais les réflectivités à 1,97 eV et à 2,02 eV, on observe bien $\Delta k_{1,97~\text{eV}} \ll \Delta k_{2,02~\text{eV}}$, ce qui conduit à une chute de cohérence à 2,02 eV par rapport à 1,97 eV.

• Comparaison entre couplage fort et couplage faible

Remarquons également qu'à la fréquence de 1,97 eV, Δk_{\parallel} est plus petit en couplage faible ($h_{\rm em} = 5$ nm) qu'en couplage fort ($h_{\rm em} = 20$ nm). On obtient bien en conséquence que $\rho_{0,1(1,97~{\rm eV}-5{\rm nm})} > \rho_{0,1(1,97~{\rm eV}-20{\rm nm})}$. Cela permet de souligner que non seulement le couplage fort n'est pas nécessaire pour obtenir de la cohérence spatiale, mais il apparaît en plus comme contre-productif.

Energie (eV)	1,97	1,97	2,02	2,07
$h_{ m em}$ (nm)	5	20	20	20
$ ho_{0,1}(m)$, avec la couche métallique	5,0	2, 4	1, 1	0,47
$ ho_{0,1}(m)$, sans la couche métallique	0, 48	/	/	/

Les résultats de l'analyse de ces différents cas sont réunis dans le tableau 3.1.

Table 3.1 – $\rho_{0,1}$, i.e. valeurs de ρ pour lesquelles les enveloppes de la fonction de corrélation $\mathcal{E}(W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega))$ valent 0,1, pour trois énergies différentes (1,97 eV, 2,02 eV et 2,07 eV) lorsque les émetteurs sont déposés ou non sur de l'argent, en fonction de l'épaisseur de la couche de molécules.

Nous avons ainsi montré le rôle crucial des ondes de surface dans l'émergence d'un fort degré de cohérence spatiale à des distances supérieures au micron. On a également prouvé que le couplage fort n'était pas une condition nécessaire pour observer de la cohérence spatiale des champs émis, en accord avec des expériences récentes [54, 55].

Pour comprendre le mécanisme responsable de la cohérence spatiale à partir d'une superposition de sources non corrélées rayonnant par émission spontanée, nous allons reprendre depuis le début la démarche de modélisation de l'émission de lumière par un système thermalisé dans le cadre de l'électromagnétisme fluctuationnel. Dans ce cadre théorique, les densités de courants fluctuants dans un volume donné excitent les modes électromagnétiques présents. Certains de ces modes sont des modes de surface qui se propagent le long de la surface et qui peuvent rayonner dans le substrat de verre. Ces modes là peuvent alors contribuer au champ électrique en deux points distants : les champs en ces deux points deviennent alors corrélés. Il s'agit du même mécanisme qui génère de la cohérence spatiale dans le cas de l'émission thermique en présence d'onde de surface (des phonons polaritons ou des plasmons polariton de surface) [46, 47]. Quand pour une même fréquence il existe plusieurs modes correspondant à des vecteurs d'onde différents (ce qui arrive lorsque la relation de dispersion s'aplatit, en particulier proche du gap dans le cas de couplage fort), alors ces différents modes se déphasent mutellement au cours de la propagation, ce qui tend à faire chuter la cohérence spatiale. Enfin notons qu'il n'y a pas de modes de surface dans le gap, ce qui conduit à un faible degré de cohérence spatiale.

3.3.2 . Comparaison avec les résultats expérimentaux

On peut maintenant comparer les calculs de la densité spectrale de corrélation avec les données expérimentales présentées dans la référence [53]. On considère le même système que celui présenté sur la figure 3.1. La corrélation spatiale aux positions $\mathbf{r_1}$ et $\mathbf{r_2}$ a été expérimentalement caractérisée par des mesures de visibilité des franges d'interférences formées par les champs diffractés par les deux fentes placées en $\mathbf{r_1}$ et $\mathbf{r_2}$. La visibilité des franges peut être modélisée par le module du tenseur de corrélation spectrale croisée, normalisé [43, 107], que l'on notera $V(\rho)$ avec ρ la distance entre les deux fentes. Il s'agit d'une fonction oscillante, dont on ne reporte que les maxima sur la figure 3.5, en fonction de ρ pour différentes longueurs d'onde.

On retrouve ici l'allure des courbes de visibilité présentées dans la référence [53]. On remarque que la visibilité $V(\rho)$ est plus élevée à 630 nm (ligne bleue pointillée), qu'à 610 nm tant expérimentalement que numériquement. Or, 610 nm correspond à 2,03 eV, une énergie proche du gap pour laquelle Δk_{\parallel} augmente (figure 3.2c).



Figure 3.5 – Représentation de la fonction $V(\rho) = |W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)/W_{xx}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)|$ en fonction de la distance ρ . $V(\rho)$ peut être assimilée à la visibilité expérimentale des franges d'une expérience d'interférométrie de type fentes d'Young, avec ρ la séparation entre les fentes. Les ronds et cercles indiquent les valeurs maximales de $V(\rho)$ et les lignes correspondent aux interpolations de ces maxima et servent de guide pour les yeux. Les enveloppes sont tracées i) pour trois longueurs d'onde (carrés et lignes bleus) à 610, 620 et 630 nm avec le modèle d'indice du TDBC donné à l'équation (3.2), ii) à 630 nm pour des valeurs de longueurs d'atténuation du plasmon différentes (cercles et lignes rouges), correspondant soit au blanchiment des molécules ($\delta = 3, 8 \mu$ m) ou à du gain dans la couche de TDBC ($\delta = 47, 4 \mu$ m). Ces nouvelles longueurs d'atténuation sont obtenues en changeant la valeur de Δ_0 (éq 3.2). Dans tous les cas, la couche de TDBC est épaisse de 20 nm, en accord avec la référence [53].

Remarques : Il est important de souligner que les valeurs de visibilité observées numériquement sont plus faibles que les données expérimentales. Il y a plusieurs explications à cela :

- Tout d'abord, notre modèle ne prend pas en compte le système d'imagerie, ni la présence d'un filtre de fréquence spatiale.
- Nous n'avons pas pris en compte l'influence du pompage sur les molécules de colorant en reprenant le modèle d'indice donné dans [53]. Or, il a été montré expérimentalement que l'augmentation de l'intensité de pompe conduit à une augmentation progressive du degré de cohérence spatiale [100]. Pour expliquer cette observation, il faut souligner qu'en augmentant le signal de pompe, les pertes dans la couche de molécules sont progressivement réduites jusqu'à être transformées en gain. Cela conduit à une augmentation de la longueur d'atténuation du plasmon $\delta = 1/k''_x$ et donc une augmentation de la longueur de corrélation. Une analyse plus approfondie de ce phénomène sera présentée dans la partie suivante.
- Nous avons considéré dans ce chapitre que les molécules étaient excitées partout dans la couche et non pas localement, comme cela a pu être fait pour certaines expériences présentées dans [53]. Les courbes de visibilité expérimentales sont cependant obtenues dans le cas où la zone pompée est plus grande que l'espacement entre les fentes, ce qui se rapproche de nos simulations. On discutera dans la suite de l'influence d'un pompage localisé sur la cohérence spatiale.
- Enfin, le modèle d'indice lorentzien n'est pas forcément adapté pour décrire la photoluminescence des molécules. On présente notamment dans le chapitre 4 un modèle particulièrement adapté pour la simulation de la photoluminescence.

3.3.3 . Influence du pompage sur la longueur de cohérence

On a vu dans les parties précédentes que la cohérence spatiale était attribuée à l'excitation d'onde(s) de surface. Dans le cas simple où une seule onde de surface est excitée, sa longueur d'atténuation δ est le paramètre contrôlant le degré de cohérence spatiale. Une augmentation

du pompage conduit à l'apparition d'un gain dans la couche de molécules, qui peut compenser partiellement les pertes du plasmon de surface dues au métal.

Dans cette partie, nous étudions l'évolution des longueurs d'atténuation du plasmon de surface en fonction de la partie imaginaire de la constante diélectrique des molécules, donnée dans l'équation (3.2). On peut obtenir les modes du système en cherchant cette fois-ci les pôles des facteurs de réflectivité du système en imposant une fréquence ω réelle et un vecteur d'onde parallèle k_x complexe. Cela permet de définir la longueur d'atténuation des ondes de surface par $\delta = 1/k''_{\parallel}$. A 630 nm, on obtient $\delta_{630} = 2,3 \,\mu$ m, à 610 nm on trouve $\delta_{610} = 0,14 \,\mu$ m. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus dans la référence [53].

Afin de comparer la longueur d'atténuation et la longueur de corrélation, commençons par définir la longueur de corrélation. Pour cela, on trace sur la figure 3.6 les éléments diagonaux du tenseur de corrélation $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$. Lorsque la corrélation des champs est due principalement à la contribution d'un seul plasmon de surface alors l'enveloppe de la fonction de corrélation peut être ajustée par $y = a \frac{e^{-bx}}{\sqrt{x}}$ [49, 108]. A partir de cet ajustement, on définit la longueur de corrélation par $L_{corr} = 1/b$. Sur la figure 3.6, on trouve à partir de l'ajustement $L_{corr} = 2, 2 \mu m$, qui est très proche de δ_{630} . Ce résultat est attendu si on a une seule onde de surface [108]. On peut alors tracer L_{corr} en fonction de δ sur la figure 3.7, et ce en modifiant la valeur de Δ_0 dans (3.2). En jouant sur ce paramètre, on peut ainsi augmenter progressivement les pertes jusqu'à ce qu'elles soient transformées en gain dans la couche de molécules.



Figure 3.6 – Eléments diagonaux du tenseur de corrélation $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ ainsi que l'ajustement de son enveloppe en fonction de la distance ρ entre les positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 à 630 nm, pour $h = 1 \mu m$. L'ajustement des maxima est obtenu pour $\rho \ge \rho_{lim} = 1 \mu m$. Les paramètres de l'ajustement sont les suivants : $\mathbf{a} = 0, 45$, $\mathbf{b} = 0, 45$.

Sur la figure 3.7, on remarque que si on diminue les pertes (i.e. si on augmente δ) alors cela augmente de façon linéaire la longueur de corrélation. Pomper les molécules de colorant conduit à une diminution d'absorption dans les molécules de colorant, ce qui entraîne une augmentation de la longueur d'atténuation δ et donc une augmentation de la longueur de cohérence L_{corr} .

Ainsi, même si la valeur expérimentale exacte des pertes dans la couche de TDBC est inconnue, on peut étudier ce comportement en réduisant les pertes via le paramètre Δ_0 dans (3.2). Sur la figure 3.5, on représente une interpolation des maxima des visibilité à la longueur d'onde de 630 nm, d'une part en absence de pertes dans la couche de molécules (courbe rouge en trait plein, pour laquelle $\delta = 2, 3 \mu m$) ou bien en présence de gain (courbe rouge en tirets, pour laquelle $\delta = 47, 4 \mu m$). Pour $\rho = 4 \mu m$, soulignons que la visibilité est multipliée au



Figure 3.7 – Longueur de cohérence L_{corr} en fonction de la longueur d'atténuation δ , pour différents régimes. La ligne verticale pointillée notée "ref" correspond au modèle de permittivité utilisé dans la référence [53], avec $\Delta_0 = 14$ meV. La ligne verticale notée "blanchiment" correspond à la transition entre les pertes et les gains dans la couche de molécules. Les paramètres de l'ajustement linéaire sont les suivants : a = 1, 04, b = -0, 24.

moins par un facteur 2 si on enlève les pertes, et par 5,6 si on rajoute du gain (conduisant à $\delta = 47, 4 \ \mu$ m.)

3.4 . Discussion dans le cas d'un pompage localisé entre les fentes d'Young

3.4.1 . Absorption localisée et phénomène d'absorption-réémission

Dans cette section, on discute brièvement d'une expérience présentée dans l'article [53], pour laquelle les molécules de TDBC sont pompées localement, entre les fentes d'Young. Cette expérience joue un rôle important dans la discussion qui conduit les auteurs à proposer que l'observation de la cohérence spatiale est une conséquence du régime de couplage fort. Comme montré sur la figure 3.8a, un émetteur placé hors des fentes peut exciter un plasmon de surface qui se propage le long de l'interface. Ce plasmon est alors diffracté par chacune des fentes. On peut voir apparaître sur un écran placé au loin (côté verre) des franges résultant de l'interférence des deux champs propagés depuis les deux fentes. Il est important de souligner que la différence de phase entre les champs au niveau des deux fentes ne dépend pas de la position de l'émetteur. Ainsi, tous les émetteurs placés en dehors des fentes produisent la même figure d'interférence (à condition de générer un plasmon de surface qui en se propageant atteint les deux fentes). A contrario, un émetteur placé entre les deux fentes émet deux plasmons de surface qui se progagent chacun vers une des deux fentes, comme on peut le voir sur la figure 3.8. Dans cette configuration en revanche, la différence de phase entre les champs au niveau des deux fentes dépend de la position des émetteurs. Dès lors que l'on place plus d'un émetteur au centre, on obtient une superposition incohérente des figures d'interférence. Moyenner sur l'ensemble des positions occupées par les émetteurs conduit à une chute de contraste si la zone pompée est plus grande que la longueur d'onde.

Une des expériences présentée dans la référence [53] montre qu'il n'y a pas de franges d'interférences sur l'écran si l'on considère une distribution de boîtes quantiques (BQs) éparpillées sur la surface (en couplage faible avec le plasmon) et une excitation locale des BQs (entre les fentes). En revanche les franges apparaissent avec des molécules de TDBC en couplage fort (et une excitation également localisée entre les fentes). Cela a conduit les auteurs à présenter le couplage fort comme étant à l'origine de la cohérence spatiale. Toutefois, les auteurs ne proposent pas de mécanisme en régime de couplage fort susceptible d'expliquer l'origine de la

Chapitre 3. Origine de la cohérence spatiale de la lumière émise par un ensemble de fluorophores thermalisés sur une surface métallique



Figure 3.8 – Schéma de l'expérience de fentes d'Young placées dans le verre dans le cas où un seul émetteur (représenté par une boule rouge) est excité et placé a) en dehors des fentes ou b) à l'intérieur des fentes. La flèche verte représente le pompage tandis que les flèches rouges représentent le chemin optique suivi par les plasmons de surface. L'écran comprenant les fentes d'Young est représenté en noir.

cohérence spatiale dans cette expérience. On va montrer ici qu'il est possible d'envisager un mécanisme qui pourrait expliquer la cohérence sans que le couplage fort ne joue de rôle particulier. Selon nos simulations, la longueur d'atténuation des plasmons de surface est de l'ordre de 2,3 µm (pour une longueur d'onde de 630 nm) et la distance expérimentale entre les fentes est de $2,8 \,\mu\text{m}$ - soit une distance entre un point situé entre les deux fentes et une des fentes de 1,4 µm. Ainsi, il est tout à fait possible d'observer un phénomène d'absorption-réémission incohérente de plasmons de surface par les molécules situées en dehors de fentes. On passe alors de la situation de la figure 3.8b à la situation de la figure 3.8a. Ce phénomène ne repose pas sur le couplage fort mais sur la forte absorption des plasmons de surface par les molécules, et donc leur réémission. Ce phénomène étant d'autant plus important qu'il y a de molécules, cela peut expliquer la différence des résultats obtenus entre les BQs (en couplage faible, avec très peu d'émetteurs) et les molécules (en couplage fort, donc avec une concentration élevée de molécules). Pour évaluer l'importance de ce mécanisme, on peut comparer l'absorption du plasmon par le métal et par les molécules pour une couche de molécules de 20 nm. On trouve que la longueur d'atténuation passe de 26,3 µm sans la couche de TDBC à 2,3 µm avec la couche de molécules. Cela témoigne d'une forte absorption des plasmons par les molécules et accrédite ainsi l'hypothèse d'un phénomène d'absorption-réémission de plasmons par les molécules.

3.4.2 . Calcul de la visibilité pour un volume fini de molécules excitées

Afin d'illustrer davantage notre propos, cherchons à obtenir la visibilité des franges en fonction de la taille de la zone pompée des molécules. Rappelons pour cela que notre cadre théorique est basé sur la réciprocité. La distance entre les fentes n'est rien d'autre que la distance entre les deux dipôles que l'on utilise pour calculer l'absorption dans la couche de molécules. Le volume des molécules excitées expérimentalement devient dans nos simulations le volume dans lequel on calcule l'absorption. On intègre donc l'absorption dans un volume défini par un cylindre dont la hauteur est donnée par l'épaisseur de la couche (20 nm) et dont le diamètre est la taille du spot d'excitation Φ_S , que l'on fera varier dans nos simulations. Choisissons dans un premier temps une valeur arbitraire de la zone d'excitation. Prenons pour cela $\Phi_S = 4$ µm et traçons la visibilité en fonction de la distance entre les fentes, en prenant $\lambda = 630$ nm. Le graphe obtenu est tracé sur la figure 3.9. On a ainsi accès avec ce graphe à la visibilité des franges en fonction de l'espacement entre les franges ρ .

On peut alors obtenir des graphes similaires pour différentes valeurs de Φ_S . Afin d'étudier l'impact de la taille de la source sur la visibilité, on définit un critère arbitraire consistant à identifier la distance au-delà de laquelle la visibilité est inférieure à un seuil donné, que l'on choisit à 0,1. Pour $\Phi_S = 4 \ \mu$ m, on choisit ainsi $\rho = 1,41 \ \mu$ m, pour laquelle la visibilité



Figure 3.9 – Visibilité en fonction de la distance entre les fentes ρ_i pour un spot d'excitation fixé $\Phi_S = 4$ µm.

est de 0,12 (représentée par un carré bleu sur les figures 3.9 et 3.10). Cette valeur nous sert de référence fixe de distance entre les fentes. On compare ensuite la valeur de visibilité obtenue pour d'autres tailles de spots d'excitation, tout en gardant ce même espacement entre les fentes. En collectant toutes les valeurs de visibilité pour $\rho = 1,41$ µm sur les graphes de visibilité en fonction de ρ pour des tailles de sources variables, on peut alors tracer l'évolution de la visibilité en fonction du ratio Φ_S/ρ , pour $\rho = 1,41$ µm sur la figure 3.10.



Figure 3.10 – Enveloppe de la visibilité en fonction de la taille du spot d'excitation Φ_S pour une distance entre les fentes fixée $\rho = 1, 41 \mu m$.

On observe alors trois régimes :

 Quand le spot d'excitation est plus petit que la distance entre les fentes Φ_S < ρ, en rouge : La visibilité décroît lorsque la taille du spot d'excitation augmente. Plusieurs sources sont excitées dans le volume défini par le spot d'excitation entre les fentes. La différence de phase des champs au niveau des fentes dépend de la position de chaque source. Chacune de ces sources génère son propre système de franges et l'intensité résultante sur l'écran correspond à la somme de chacune des intensités générées par les sources séparément. En conséquence, plus le nombre de sources excitées augmente, plus les franges sont brouillées. Quand le spot d'excitation est légèrement plus grand que la distance entre les fentes Φ_S/ρ ∈ [1; 4], en vert : on observe alors une augmentation de la visibilité avec la taille du spot d'excitation.

On peut interpréter ce résultat en soulignant que des plasmons de surface sont désormais excités en dehors des fentes, et peuvent ainsi contribuer aux champs au niveau des deux fentes. On se retrouve dans le cas de la figure 3.8a, ce qui conduit à une augmentation de la visibilité.

• Quand le spot d'excitation est beaucoup plus grand que la distance entre les fentes $\Phi_S/\rho > 4$, en gris : on observe un plateau, un effet de saturation. On peut également relier cette observation aux plasmons de surface. Les sources additionnelles, désormais loin des deux fentes génèrent également des plasmons de surface, mais ces plasmons déclinent avant d'avoir pu atteindre la deuxième fente. Rappelons que la longueur de décroissance est de l'ordre de 2,3 µm, ce qui est cohérent avec l'espacement entre les fentes de 1,41 µm.

3.5 . Résumé

En conclusion, nous avons utilisé la relation générale absorption-cohérence présentée dans le chapitre 2 pour calculer la corrélation spatiale des champs électriques émis par une assemblée thermalisée de molécules de colorant placées sur une surface métallique. Nous avons ainsi montré que l'origine de la cohérence spatiale pouvait être attribuée à la propagation de plasmons de surface le long de l'interface. Nous avons également mis en évidence que la longueur de cohérence était plus élevée lorsque le pompage optique augmente, en allongeant la longueur de décroissance des plasmons. Soulignons que lorsque le système entre en régime de couplage fort, alors son degré de cohérence spatiale est diminué. Pour des longueurs d'onde d'excitation se trouvant dans le gap du système, cela est du à l'impossibilité d'exciter des ondes de surface. Proche du gap, cela provient d'un trop grand nombre de modes excités avec des vecteurs d'onde différents.

La cohérence spatiale joue un rôle clé dans la conception de nouvelles sources de lumière directives [29]. On peut en notamment modifier la directivité d'une source incandescente en utilisant des réseaux permettant de coupler les modes de surface - cohérents - aux modes propagatifs du vide [47, 109]. Par la suite, nous utilisons cette propriété pour concevoir et réaliser de nouvelles sources de lumière directives, basées sur la photoluminescence, en utilisant la cohérence induite par les plasmons de surface. Ce travail de conception de sources directives en photoluminescence fait l'objet du chapitre 6.

Le travail présenté dans ce chapitre a conduit à une publication [106]. J'ai également présenté ces résultats dans les conférences et écoles d'été citées dans la conclusion du chapitre 2.

Chapitre 4

Mesure de l'indice de réfraction de fluorophores pour le calcul de la photoluminescence

4.1 . Introduction

Les fluorophores tels que les molécules de colorants, les quantum dots ou encore les ions de terre rare sont très largement utilisés pour réaliser des sources de lumière. On peut les coupler à des métasurfaces résonantes dans l'objectif de changer leurs propriétés d'émission. Ces métasurfaces permettent en effet d'améliorer l'extraction de lumière [23, 87-90, 92, 110-124], de modifier le spectre d'émission, [27, 35, 93, 94, 125, 126] ou encore la directivité [13, 29, 30, 55, 91, 95, 127]. De nouveaux régimes d'interaction lumière-matière ont également été explorés, notamment le couplage fort [53,55,97–102] et la condensation de Bose-Einstein [105, 128]. Un résumé de l'état de l'art des métasurfaces émettrices est donné dans des articles de revue [22, 23]. Comme expliqué dans ces articles de revue, l'interaction entre les émetteurs et la métasurface est étudiée en modélisant les émetteurs comme des dipôles électriques indépendants orientés aléatoirement sur la surface, et dont les contributions se somment de façon incohérentes. Le spectre d'émission d'un dipôle correspond au spectre d'absorption, translaté spectralement d'une quantité appelée décalage de Stokes ("Stokes-Shift") à partir du spectre d'absorption. Une telle approche permet d'obtenir la puissance émise par la métasurface à un coefficient de proportionnalité près, lié à l'excitation du système. Cette méthode n'est donc pas quantitative et ne peut pas être utilisée pour évaluer l'efficacité énergétique de la source. Un modèle plus quantitatif devrait inclure une description de la population des niveaux électroniques, qui dépend notamment de la température.

Dans d'autres systèmes émetteurs de lumière, tels que les diodes électroluminescentes (DEL ou LED en anglais), on utilise couramment une approche statistique pour établir un modèle d'émission de lumière. Cette approche, c'est la loi de Kirchhoff généralisée. Elle permet en particulier d'obtenir la puissance émise de façon quantitative [42, 73]. Cette relation établit que la puissance émise est donnée par le produit de l'absorptivité du système multipliée par la loi de Planck généralisée. Ce dernier terme dépend de la température T et du potentiel chimique des photons μ . L'absorptivité contient les informations sur la dépendance angulaire, spectrale et en la polarisation. C'est donc via ce terme que l'on peut faire, par réciprocité, de l'ingénierie de sources de lumière. On peut maximiser la puissance lumineuse émise en optimisant l'absorption de lumière dans la structure. En effet, comme cette absorptivité est bornée à 1, ce modèle a l'avantage d'imposer une borne supérieure facilement calculable pour la puis-

sance émise - à puissance de pompe donnée. C'est donc un avantage non négligeable dans la conception de nouvelle sources de lumière et l'optimisation de leur efficacité. Soulignons qu'une efficacité record a été obtenue pour une LED conçue avec cette approche, c'est-àdire en maximisant l'absorptivité [129]. Le modèle théorique étant applicable tout autant aux sources électroluminescentes qu'aux sources photoluminescentes, on devrait pouvoir utiliser cette même approche pour des fluorophores couplés à des métasurfaces, ce qui fait l'objet du chapitre 6. Cela n'avait pas encore été fait à notre connaissance. En effet, il faut utiliser une loi de Kirchhoff locale qui distingue l'absorption dans le milieu à gain de l'absorption dans les zones inactives du système. Cette question est cruciale pour des structures plasmoniques par exemple. Une deuxième difficulté rencontrée lorsque l'on met en place cette approche est la nécessité de disposer d'un modèle de permittivité permettant de décrire à la fois l'absorption et l'émission et donc de retrouver le décalage de Stokes. On montrera dans ce chapitre en quoi il s'agit d'une difficulté de taille et comment la surmonter.

Ce travail est issu d'une collaboration avec des chercheurs de l'Institut Langevin, à savoir Valentina Krachmalnicoff, Yannick de Wilde ainsi que Kevin Chevrier et Camilo Pérez de la Vega. Ce sont eux qui se sont chargés des échantillons et mesures expérimentales. De notre côté, nous avons mis en place la méthode de calcul de l'indice de réfraction présentée dans ce chapitre, et obtenu numériquement les cartes de photoluminescence. Ces travaux ont conduit à la publication de l'article *"Method to measure the refractive index for photoluminescence modelling"* [130].

4.2 . Mesures expérimentales

On utilise ici un échantillon constitué d'une fine couche de molécules de colorant, du TDBC, déposée sur 50 nm d'argent. Cet argent a été obtenu par évaporation thermique sur un substrat de verre. La couche de TDBC a quant à elle été déposée par enduction centrifuge ("spin coating") à partir d'une solution aqueuse très concentrée de TDBC ($8,7510^{-3}$ mol.L⁻¹), conduisant à une couche de 17 nm (mesurée à l'AFM). Cet échantillon est ensuite analysé par des mesures de réflectivité et de photoluminescence, côté verre, grâce à un microscope inversé (voir figure 4.1a). Le plan focal arrière de l'objectif du microscope est imagé sur la fente d'un spectromètre couplé à une caméra EMCCD. Les images obtenues sont résolues en longueurs d'onde et en vecteur d'onde parallèle [131]. Pour les mesures de réflectivité, on utilise une source thermique de lumière blanche, dont la lumière est focalisée sur l'échantillon par l'objectif. Pour les mesures de photoluminescence, la lumière blanche est remplacée par un laser de pompe à 445 nm. Un polariseur est placé sur le chemin de détection de façon à ne sélectionner que la composante transverse magnétique (TM) du signal, représentée sur les figures 4.1a,b.

La carte de réflectivité expérimentale est donnée sur la figure 4.1c. Les minima de réflectivité que l'on observe sont caractéristiques d'une excitation de plasmons de surface à l'interface métal/TDBC. L'ouverture de gap autour de 2,1 eV est quant à elle la signature d'un couplage fort entre le plasmon de surface et le TDBC, conduisant à la formation de polaritons. La carte de photoluminescence expérimentale est également tracée sur la figure 4.1d. On note que les maxima d'émission sont obtenus pour les mêmes fréquences et avec la même dépendance angulaire que les minima de réflectivité. Soulignons que le polariton du haut correspondant aux énergies supérieures à 2,1 eV est visible sur la carte de réflectivité, mais presque imperceptible sur la carte de photoluminescence. Nous expliquerons cette particularité par la suite. A cette différence près, la concordance des branches en réflectivité et en



Chapitre 4. Mesure de l'indice de réfraction de fluorophores pour le calcul de la photoluminescence

Figure 4.1 – Mesures expérimentales de réflectivité et de photoluminescence d'un échantillon composé de 17 nm de TDBC sur 50 nm d'argent. (a) Schéma de l'échantillon éclairé depuis le verre en configuration de Kretschmann, permettant l'excitation de plasmons de surface. Ce montage est utilisé pour l'obtention de la carte de réflectivité. (b) Schéma de l'échantillon pompé à 445 nm depuis le verre, permettant l'excitation de molécules de TDBC, dont l'une est représentée par une bille rouge. La désexcitation de la molécule permet l'excitation de plasmons de surface, qui rayonnent ensuite côté verre. Ce montage est utilisé pour l'obtention de la carte de réflectivité expérimentale. (c) Carte de photoluminescence expérimentale. L'échantillon est éclairé en lumière blanche pour la carte de réflectivité et pompé par un laser à 445 nm pour la carte de photoluminescence. Toutes les données sont normalisées par leur valeur maximale.

émission traduit un mécanisme d'émission assisté par polaritons : les molécules de TDBC sont d'abord excitées par le laser d'excitation à 445 nm. Ensuite, elles se désexcitent en émettant un polariton. Les pertes radiatives de ce polariton dans le verre (voir figure 4.1b,d), génèrent alors la carte de photoluminescence observée.

Ce système expérimental peut ainsi être vu comme une antenne. En effet, l'onde plane incidente de la figure 4.1a excite un plasmon qui crée un champ intense au niveau des émetteurs. Réciproquement, les émetteurs excitent le plasmon qui se désexcite radiativement (4.1b). Dans ce système, les plasmons permettent d'exalter l'émission.¹

4.3 . La loi de Kirchhoff

La puissance théorique $d^2 P_{em}^{th}$ émise dans un angle solide $d\Omega$ est calculée en utilisant la loi de Kirchhoff locale [39]. Rappelons que cette loi permet d'exprimer la puissance émise par un ensemble d'émetteurs thermalisés à la longueur d'onde λ , dans la direction \mathbf{u} (à savoir pour un certain angle d'émission) et pour une polarisation l sous la forme :

$$d^{2}P_{\rm em}^{\rm th(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu) = d\lambda d\Omega \ S\cos\theta \mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu)\mathcal{L}_{\rm BB}(\lambda,\mu,T),\tag{4.1}$$

où $\mathcal{L}_{BB}(\lambda,\mu,T)$ correspond à la loi de Planck généralisée $\frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T} - \frac{\mu}{k_B T}) - 1}$ (on retrouve la luminance du corps noir en prenant $\mu = 0$). Le terme $\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu)$ est l'absorptivité de la couche d'émetteurs (de surface S) pour la polarisation l et dans la direction $-\mathbf{u}$. Il s'agit d'une grandeur sans dimension, définie par le ratio de la puissance absorbée dans la couche émettrice lorsque la surface est éclairée par une onde plane dans la direction $-\mathbf{u}$ et du flux du vecteur de Poynting $\varphi_{\mathrm{inc}}^{(1)}(-\mathbf{u},\lambda)$ de l'onde incidente :

^{1.} Rappelons que le polariton est évanescent dans l'air mais propagatif dans le verre.

$$\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu) = \left(\frac{\pi c\epsilon_0}{\lambda} \int_{V_{\text{TDBC}}} \mathrm{d}^3 \mathbf{r}' \epsilon_{\text{TDBC}}''(\mathbf{r}',\lambda,\mu) |E(\mathbf{r}',\lambda)|^2\right) / \int_S \mathrm{d}\mathbf{S}.\varphi_{\text{inc}}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda).$$
(4.2)

où $\epsilon_{\text{TDBC}}^{\prime\prime}$ correspond à la contribution à l'absorption de la bande excitée de la partie imaginaire de la constante diélectrique du TDBC et $E(\mathbf{r}^{\prime}, \lambda)$ est le champ électrique dans la couche de molécules. Rappelons que T est la température et μ le potentiel chimique des photons du TDBC.

Ce modèle rend compte de la corrélation observée entre les minima de réflectivité et maxima d'émission évoquée dans la description expérimentale. En effet, s'il existe des ondes de surface, alors leur excitation conduit à absorber une partie de l'énergie incidente, ce qui se traduit également par une chute de réflectivité. Ainsi, le modèle tient compte de l'exaltation de l'émission due à l'excitation des ondes de surface par réciprocité vis-à-vis de ce terme d'absorptivité.

Par ailleurs, cette loi de Kirchhoff permet également de comprendre pourquoi le polariton du haut se voit bien sur la carte de réflectivité mais est difficilement observable sur la carte de photoluminescence. La différence significative de puissance émise entre les deux polaritons sur la carte de photoluminescence est due au facteur de Wien $\exp(-hc/\lambda k_B T)$ qui atténue l'émission à basses longueurs d'onde (i.e. hautes fréquences). Tout comme le décalage de Stokes, cette différence peut être vue comme la conséquence de la décroissance exponentielle des taux d'occupation des états excités dans un système thermalisé.

Rappelons que la relation (4.1) implique que μ et T soient considérés homogènes dans toute la couche de TDBC. De plus, l'approximation de Wien est valable à $300 \text{ K} : \exp(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}) >> 1$. Enfin, si l'on se place dans un régime de pompage faible, alors l'absorption ne dépend pas de la puissance de pompe et ne dépend donc pas de μ .

Enfin, comme la puissance est mesurée dans le plan de Fourier et est résolue en vecteurs d'onde parallèles, nous effectuons le changement de variable $(\theta, \Phi) \rightarrow (k_x, k_y)$ qui donne $dk_x dk_y = d\Omega \cos(\theta)$.

Ainsi, en utilisant la loi de Kirchhoff, la puissance émise se réécrit sous la forme

$$d^{3}P_{\rm em}^{\rm th(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu) = d\lambda dk_{\rm x} dk_{\rm y} S \mathcal{A}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda) \mathcal{L}_{\rm BB}(\lambda,\mu,T).$$
(4.3)

Avec ces approximations et après normalisation par la puissance maximale émise à λ_0 et \mathbf{u}_0 , l'équation (4.3) peut être simplifiée de la façon suivante :

$$\frac{\mathrm{d}^{3}P_{\mathrm{em}}^{\mathrm{th}(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu)}{\mathrm{d}^{3}P_{\mathrm{em}}^{\mathrm{th}(l)}(\mathbf{u}_{0},\lambda_{0},\mu)} = \frac{\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda)\mathrm{I}_{\mathrm{BB}}(\lambda,T)}{\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u}_{0},\lambda_{0})\mathrm{I}_{\mathrm{BB}}(\lambda_{0},T)},\tag{4.4}$$

avec

$$I_{BB}(\lambda) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)},\tag{4.5}$$

Cette normalisation a notamment l'avantage de ne plus présenter de dépendance en μ .

4.4 . Les limites du modèle d'indice lorentzien

Pour beaucoup d'applications, telles que les mesures de réflectivité et particulièrement en régime de couplage fort, le modèle d'indice des fluorophores est donné par un modèle d'indice lorentzien [97, 98, 132]. Les ajustements théoriques sont en effet souvent en très bon accord avec les données expérimentales. Cependant, ce modèle lorentzien échoue à reproduire numériquement la photoluminescence expérimentale lorsque l'on utilise la loi de Kirchhoff. On montre en effet sur la figure 4.2 la comparaison des cartes de photoluminescence théorique et expérimentale. Afin de calculer la photoluminescence théorique, on utilise la loi de Kirchhoff présentée précédemment (cf équation (4.4)), en utilisant un modèle d'indice lorentzien pour calculer l'absorptivité dans la couche d'émetteurs (le TDBC). Ce modèle d'indice a été obtenu à partir d'un ajustement sur les données de réflectivité (figure 4.1c) par l'équipe de l'institut Langevin. La comparaison des figures 4.2a et b montre que le modèle d'indice lorentzien n'est pas adapté pour retrouver l'allure de la photoluminescence expérimentale.



Figure 4.2 – Cartes de photoluminescence en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle, normalisées par leur valeur maximale : (a) Émission expérimentale de TDBC déposé sur de l'argent, le tout sur un substrat d'argent. (b) Simulation de l'émission du TDBC en utilisant la loi de Kirchhoff et un modèle de permittivité lorentzien pour les molécules de colorant. Ce modèle est donné par $\epsilon_{\rm L}(\omega) = n_0^2 + \frac{f_{\rm L}}{E_{\rm a}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\rm L}}$ avec $f_{\rm L} = 0,55~{\rm eV}^2$, $n_0 = 1,65$, $E_{\rm a} = 2,09$ eV et $\gamma_{\rm L} = 0,027$ eV. Ces paramètres ont été ajustés à partir de la carte de réflectivité donnée sur la figure 4.1b. L'épaisseur de TDBC vaut 17 nm et celle de l'argent 45 nm. La photoluminescence est mesurée côté verre.

Des modèles de permittivité ϵ plus raffinés incluent une somme de fonctions lorentziennes, ou une somme de pôles [133–136] (rappelons ici que la permittivité ϵ est relié à l'indice de réfraction n par $\epsilon = n^2$). Ces modèles ne permettent pas davantage de retrouver la photoluminescence expérimentale. Par conséquent, il est nécessaire d'identifier un modèle de permittivité permettant de retrouver la photoluminescence à partir de la loi de Kirchhoff.

Nous pouvons essayer d'identifier certaines raisons derrière l'échec du modèle lorentzien lorsque que modèle est exploité dans la loi de Kirchhoff. La relation fondamentale permettant de relier l'absorption et l'émission peut être utilisée comme un test simple du modèle de permittivité. Elle stipule que $\sigma_{\rm em}(\omega) = \sigma_{\rm abs}(\omega) \exp[\hbar(\mu - \omega)/k_BT]$ où $\sigma_{\rm em}$ correspond à la section efficace d'émission, $\sigma_{\rm abs}$ à la section efficace d'absorption et μ est le potentiel chimique des photons. La présence du facteur exponentiel $\exp(-\hbar\omega/k_BT)$ est notamment responsable du décalage vers les grandes longueurs d'onde du spectre d'émission (décalage vers le rouge appelé "redshift"). Ce décalage entre les spectres d'absorption et d'émission est connu sous le nom de décalage de Stokes. Notons que cette relation a été obtenue par de nombreux auteurs pour des systèmes à l'équilibre thermodynamique ($\mu = 0$) puis étendue par la suite au cas où $\mu \neq 0$ (voir les articles [137, 138] et les références citées dans ces articles pour une discussion sur les contributions antérieures de Kennard, Stepanov, Neporent

et McCumber).² Une expression généralisée de ce théorème à été obtenu dans le cas d'un potentiel chimique des photons non nul dans la référence [69].

Ainsi, si l'on connaît la section efficace d'absorption, on peut en théorie obtenir la section efficace d'émission et retrouver le décalage de Stokes expérimental. On peut regarder ce que donnerait le modèle Lorentzien utilisé pour la figure 4.2b. On écrit alors le coefficient d'absorptivité κ_{abs} en utilisant l'indice de réfraction $n : \kappa_{abs} = 2 \text{Im}(k) = 2 \text{Im}(n) \omega/c$. Si l'on utilise la section efficace d'absorption on obtient alors $\kappa_{abs} = N\sigma_{abs}$ avec N la densité volumique de fluorophores. On en déduit donc que $\sigma_{abs} \propto \text{Im}(n)$. Les spectres de la figure 4.2. La section efficace d'émission que l'on obtient ne présente en aucun cas le profil que l'on pourrait attendre, à savoir un profil d'amplitude similaire, mais légèrement red-shifté de la section efficace d'absorption. Par ailleurs la section efficace d'émission diverge aux grandes longueurs d'onde dans le cadre de ce modèle d'indice : le poids conséquent du facteur exponentiel de Wien explique qu'il modifie drastiquement les signatures du profil lorentzien choisi pour l'absorption.



Figure 4.3 – Sections efficaces d'émission et d'absorption normalisées pour du TDBC avec le modèle lorentzien (L) défini dans la figure 4.2. Ce modèle ne permet pas de retrouver l'allure de la section efficace d'émission.

4.5 . Le modèle d'indice de type Brendel-Bormann : un modèle adapté à la photoluminescence

D'après la loi de Kirchhoff, il est nécessaire de calculer l'absorption dans la couche de TDBC pour obtenir le signal de photoluminescence. Pour cela, un modèle d'indice approprié est nécessaire. Nous venons de voir qu'un modèle lorentzien (ou basé sur une somme de lorentziennes), pourtant couramment utilisé et en particulier pour des molécules de TDBC ou de colorants [53, 133, 135, 136, 139], ne permet pas de retrouver le signal de photoluminescence expérimental (voir figures 4.2 et 4.3). En particulier, on remarque sur la figure 4.3b que la partie imaginaire de la permittivité devrait décroître beaucoup plus vite aux grandes longueurs d'onde, de façon à compenser le facteur exponentiel de Wien et retrouver le décalage de Stokes.

On utilise alors un modèle de type Brendel-Bormann [140–142] pour la permittivité diélectrique :

^{2.} Soulignons qu'une relation connexe permet de lier la densité spectrale de puissance des fluctuations de courant (i.e. de la source d'émission) à la partie imaginaire de la permittivité du matériau; il s'agit du théorème de fluctuation-dissipation.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\rm bg} + \sum_{k=1}^{m} X_{\rm k}(\omega), \tag{4.6}$$

avec X_k une somme infinie d'oscillateurs de Lorentz dont les amplitudes sont données par une enveloppe gaussienne :

$$X_{\rm k}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\rm k}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{(x-\nu_{0\rm k})^2}{2\sigma_{\rm k}^2}\right) \frac{\nu_{\rm pk}^2}{x^2 - \omega^2 - i\nu_{\tau\rm k}\omega}.$$
 (4.7)

On utilise le formalisme et les formules décrites dans la référence [141] pour le calculer numériquement. Ce modèle présente un avantage majeur par rapport à une distribution lorentzienne : la partie imaginaire de la permittivité diélectrique décroît beaucoup plus vite. On verra par la suite qu'il permet ainsi de retrouver le décalage de Stokes.

Ce modèle procure une fonction de la variable complexe ω , qui est analytique dans un demi-espace complexe et satisfait les relations de Kramers-Kronig par construction. On peut voir la distribution gaussienne d'oscillateurs de fréquence x et de largeur $\nu_{\tau k}$ comme un modèle de la distribution des transitions entre les états rovibrationnels de deux niveaux électroniques. La distribution des oscillateurs étant décrite par une fonction gaussienne, le profil de raie est semblable à celui d'une raie subissant un élargissement inhomogène, dû à une grand nombre de transitions entre deux bandes. Le modèle lorentzien traduit quant à lui un élargissement homogène d'une unique transition entre deux niveaux électroniques. Le modèle de Brendel-Bormann semble donc bien adapté à la description d'une couche de molécules. Il apparait clairement que le facteur d'atténuation de Wien joue différemment sur les différentes transitions, ce qui ne peut pas être le cas avec un modèle lorentzien qui a une seule transition. Le modèle de Lorentz ne peut donc pas permettre de rendre compte du décalage de Stokes.

4.6 . Méthode numérique de la mesure de l'indice de réfraction pour le calcul de photoluminescence

4.6.1 . Définition de la fonction de coût

L'objectif est d'obtenir un modèle de permittivité diélectrique $\epsilon_{\text{model}}(p_1, p_2, ...)$ de la couche de TDBC en ajustant les paramètres $p_1, p_2, ...$ intervenant dans ce modèle. Pour cela, on cherche à ajuster les paramètres à partir des données expérimentales d'émission de façon à ce que

$$d^{3}P_{\rm em}^{\rm exp}(\theta,\lambda) = d^{3}P_{\rm em}^{\rm th}(\theta,\lambda,\epsilon_{\rm model}(p_{1},p_{2},...)),$$
(4.8)

où $d^3P_{\rm em}^{\rm th}$ est la puissance émise théorique calculée avec la loi de Kirchhoff, qui dépend du modèle de permittivité $\epsilon_{\rm model}(p_1, p_2, ..)$ et $dP_{\rm em}^{\rm exp}$ est la puissance émise expérimentale. On identifie alors les paramètres du modèle d'indice avec une procédure d'optimisation basée sur une fonction de coût $f_{\rm cost}(\epsilon)$:

$$f_{\rm cost}(\epsilon_{\rm model}) = \sum_{\theta_i=1}^{N} \sum_{\lambda_j=1} \left[\frac{\mathrm{d}^3 P_{\rm em}^{\rm exp}(\theta_i, \lambda_j)}{\mathrm{d}^3 P_{\rm em}^{\rm exp}(\theta_0, \lambda_0)} - \frac{\mathrm{d}^3 P_{\rm em}^{\rm th}(\theta_i, \lambda_i, \epsilon_{\rm model}(\lambda_j, p_1, p_2, \ldots))}{\mathrm{d}^3 P_{\rm em}^{\rm th}(\theta_0, \lambda_0, \epsilon_{\rm model}(\lambda_0, p_1, p_2, \ldots))} \right]^2, \quad (4.9)$$

avec λ_0 et θ_0 les valeurs des vecteurs d'onde et d'angle correspondant au maximum d'émission expérimentale.

Minimiser cette fonction de coût revient à chercher les paramètres du modèle d'indice qui permettent d'avoir le meilleur accord entre la photoluminescence expérimentale et théorique. On utilise pour cela la fonction de recherche de minimum globale "GlobalSearch" de la bibliothèque Matlab[®].

4.6.2 . Traitement des données

Avant de commencer la procédure d'optimisation, on commence par filtrer le bruit issu des données expérimentales. Pour cela, on convolue le signal expérimental par une matrice unité de taille 3x3. Ensuite, la contribution du fond ("background") est évaluée en prenant la moyenne du signal loin de la zone d'émission, sur une surface comprise entre -30° et + 30° et entre 520 nm et 560 nm. On soustrait ensuite cette valeur moyenne à l'ensemble du signal expérimental.

Pour modéliser la couche de TDBC, on impose un modèle de permittivité anisotrope, due à l'orientation des agrégats de TDBC. Pour cela, on distingue la composante parallèle le long de la couche de TDBC $\epsilon_{//}$ décrite par le modèle de Brendel-Bormann, et la composante perpendiculaire, notée $\epsilon_{\perp} = n_{\perp}^2$, qui sera un paramètre supplémentaire de la fonction de coût à optimiser. Avec ce paramètre en plus, on retrouve bien les deux branches expérimentales de réflectivité, ce qui sera montré par la suite sur la figure 4.5b,c.

La couche d'argent est quant à elle décrite par un modèle de Drude :

$$\epsilon_{\rm Ag}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\Omega_{\rm p}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma},\tag{4.10}$$

avec les paramètres suivants : $\epsilon_{\infty} = 5$, $\Omega_p = 8,89$ eV et $\gamma = 0,1$ eV permettant de tenir compte des données expérimentales.

4.7 . Résultats de la méthode d'optimisation

4.7.1 . Comparaison des données expérimentales et théoriques

La carte de photoluminescence expérimentale a été reproduite numériquement avec un très bon accord, comme on peut le voir sur la figure 4.4, en utilisant m = 3 (dans l'équation (4.6)). Les paramètres d'optimisation du modèle sont regroupés dans le tableau 4.1.



Figure 4.4 – Cartes de photoluminescence en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle, normalisées par leur valeur maximale : (a) émission expérimentale et (b) simulation numérique de la photoluminescence après optimisation du modèle d'indice de Brendel-Bormann.

Soulignons que les données théoriques et expérimentales ont été obtenues en polarisation TM. Notons également que la branche expérimentale du polariton du haut disparaît

Chapitre 4. Mesure de l'indice de réfraction de fluorophores pour le calcul de la photoluminescence



Figure 4.5 – Cartes de réflectivité en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle, normalisées par leur valeur maximale : (a) réflectivité expérimentale, (b) simulation numérique de réflectivité pour une couche de TDBC anisotrope et (c) simulation numérique de réflectivité pour une couche de TDBC isotrope. Dans le cas isotrope, un mode apparaît dans le gap, non observé expérimentalement. Les simulations sont obtenues avec le modèle de Brendel-Bormann dont les paramètres issus de la procédure d'optimisation sont donnés dans le tableau 4.1.

dans le bruit du détecteur. En conséquence, la procédure d'optimisation n'est pas en mesure d'évaluer parfaitement la permittivité diélectrique. Cela explique le petit décalage en réflectivité du polariton du haut entre les données expérimentales et théoriques sur les figures 4.5a,b.

paramètres	k = 1	k = 2	k = 3		
$ u_{0\mathrm{k}}$ (eV)	2,07	2, 14	2,17		
$ u_{ au{ m k}}$ (eV)	$1, 14e^{-9}$	$1,46e^{-13}$	$2, 10e^{-6}$		
$ u_{ m pk}$ (eV)	0, 10	1,44	0, 25		
$\sigma_{ m k}$ (eV)	0,025	0,025	0,070		
$\epsilon_{ m bg}$	2,83				
n_{\perp}	2,82				

Table 4.1 - Paramètres d'optimisation du modèle de Brendel-Bormann

La carte de réflectivité confirme également la nécessité d'introduire un modèle anisotrope pour la couche de TDBC : un modèle isotrope conduit à un mode supplémentaire dans le gap (figure 4.5c), qui n'apparaît pas expérimentalement (figure 4.5a) [106].

A partir des paramètres trouvés par la méthode d'optimisation, on peut tracer la permittivité et l'indice du TDBC en fonction de la longueur d'onde sur la figure 4.6. Les données du tableau nous montrent que les largeurs des fonctions lorentziennes sont beaucoup plus petites que les largeurs des enveloppes gaussiennes ($\nu_{\tau k} \ll \sigma_k$), ce que l'on attend pour un élargissement inhomogène dû à un grand nombre de transitions entre les niveaux rovibrationnels.

On peut ainsi calculer les sections efficaces d'absorption et d'émission à partir de la partie imaginaire de l'indice, comme cela a été fait dans la partie précédente avec l'indice lorentzien (figure 4.3). La figure 4.7 permet ainsi de comparer le décalage de Stokes obtenu dans le cas du modèle lorentzien (figure 4.7a) avec celui obtenu avec le modèle de Brendel-Bormann (figure 4.7b).

En comparant avec la littérature sur les agrégats-J de TDBC en solution [143, 144], on observe un décalage vers le bleu et un élargissement du spectre d'absorption (sur la figure 4.3a). Comme montré dans la référence [143], le spectre d'un monomère de TDBC est plus large et très décalé vers le bleu comparé au spectre d'un agrégat de TDBC. Un cas intermédiaire, similaire à nos résultats, est présenté dans la référence [144] qui montre que



Figure 4.6 – (a) Indice de réfraction n_{TDBC} du TDBC de type Brendel-Bormann, obtenu à partir de la procédure d'optimisation. (b) Permittivité diélectrique ϵ_{TDBC} du TDBC, tel que $\epsilon_{\text{TDBC}} = n_{\text{TDBC}}^2$.



Figure 4.7 – Sections efficaces d'émission et d'absorption normalisées pour du TDBC avec un modèle de type Brendel-Bormann (BB). Le modèle de type BB est défini plus en détail dans l'équation (4.7) et les paramètres associés sont regroupés dans le tableau 4.1. Le modèle BB reproduit correctement le décalage de Stokes entre absorption et émission contrairement au modèle lorentzien (cf figure 4.3).

les spectres de molécules TDBC sont sensibles à leur environnement. Le modèle de Brendel-Bormann permet ainsi bien de retrouver le décalage de Stokes.

4.7.2 . Discussion

Comme présenté dans la partie 4.3, il est possible en théorie d'obtenir la section efficace d'émission à partir de la section efficace d'absorption en utilisant la relation $\sigma_{\rm em}(\omega) = \sigma_{\rm abs}(\omega) \exp[\hbar(\mu-\omega)/k_BT]$. Cela permet notamment de retrouver le décalage de Stokes. Cependant, du fait de la variation exponentielle du facteur $\exp[\hbar(\mu-\omega)/k_BT]$, le modèle d'indice (ou de permittivité diélectrique) doit être extrêmement précis aux basses énergies (i.e. hautes longueurs d'onde) de la queue du spectre d'absorption. Alors que cette très faible absorption, loin de la résonance, affecte peu les mesures de réflectivité, elle devient critique dès lors que l'on cherche à obtenir numériquement la photoluminescence. En effet, cette absorption a beau être faible, elle est ensuite multipliée par un terme variant exponentiellement $\exp(-\hbar\omega/k_BT)$. Considérons un ensemble d'émetteurs à 300 K (i.e. 25 meV) émettant de la lumière sur une largeur spectrale d'émission de l'ordre de 0, 1 eV. Alors le facteur $\exp(\hbar\omega/k_BT)$ varie de 1 à $e^4 \approx 55$ sur cette bande.

Le modèle de Brendel-Bormann permet précisément de tenir compte d'une décroissance rapide de la partie imaginaire de la permittivité aux hautes longueurs d'onde, ce qui compense parfaitement la croissance exponentielle de la fonction de Planck. Pour illustrer de façon qua-

Chapitre 4. Mesure de l'indice de réfraction de fluorophores pour le calcul de la photoluminescence

litative ce comportement, on a tracé sur la figure 4.8 la partie imaginaire de la constante diélectrique pour le modèle Lorentzien et pour celui de Brendel-Bormann. On a également tracé la fonction de Planck, en bleu. Toutes les courbes sont tracées en échelle log. On voit clairement sur cette figure que - contrairement au modèle de Brendel-Bormann - la décroissance du modèle lorentzien ne parvient pas à compenser la croissance rapide de la fonction de Planck. Cela se traduit par une divergence non physique de l'émission qui s'observe sur les figures 4.2 et 4.3.



Figure 4.8 – Partie imaginaire de la permittivité diélectrique du TDBC obtenue avec un modèle de Brendel-Bormann (en tirets rouges, paramètres du tableau 4.1) ou avec un modèle lorentzien (trait plein marron, paramètres de la figure 4.2). Ces deux courbes sont comparées à la fonction de Planck I_{BB} (en pointillés bleus).

4.8 . Résumé

On a montré dans ce chapitre qu'il était possible de modéliser quantitativement la photoluminescence du TDBC induite par les pertes radiatives de plasmons de surface dans le verre. C'est un très bon exemple d'émission de lumière par un ensemble d'émetteurs en interaction avec une surface résonante. L'interaction entre les molécules et les plasmons de surface est très bien décrite par la loi de Kirchhoff locale [39] qui introduit l'absorptivité dans la couche de TDBC. On a également montré qu'un modèle classique - lorentzien - ne permet pas de calculer la photoluminescence à partir de la loi de Kirchhoff. En utilisant le modèle de Brendel-Bormann en revanche, on a pu retrouver les paramètres du modèle en ajustant les données de photoluminescence expérimentales. Ce modèle capture avec précision la décroissance du spectre d'absorption aux grandes longueurs d'onde, de façon à pouvoir ensuite calculer l'émission de lumière par les fluorophores. Ces résultats ouvrent la voie à la conception de métasurfaces émettrices basées sur la photoluminescence pour contrôler l'émission de lumière. Cela permet ainsi de créer de nouvelle sources de lumière avec des propriétés inédites et fait l'objet des chapitres 5 et 6.

Ce travail a conduit à une publication [130]. J'ai également eu l'opportunité de présenter ces travaux dans plusieurs conférences, en présentiel :

• Présentations orales

- 2022 : Conférence internationale "NFO16" Victoria, Canada,
- 2022 : Conférence internationale "SPIE Optics + Photonics" San Diego, USA,
- 2022 : Journée thématique "Plasmonique et Molécules" du GDR "Plasmonique Active" - France.
Chapitre 5

Transfert d'énergie induit par des plasmons de surface entre deux systèmes hors équilibre

5.1 . Introduction

Le couplage de matériaux organiques et inorganiques a soulevé beaucoup d'intérêt ces dernières décennies notamment dans le domaine des cellules photovoltaïques pour le captage d'énergie [145], celui des transferts d'électrons chauds [146], de la photocatalyse [147]ou des dispositifs optoélectroniques [148]. Les dispositifs hybrides combinant ces matériaux semblent prometteurs pour surmonter leurs limitations intrinsèques [149]. D'une part, les matériaux organiques (tels que les molécules de colorants comme le TDBC) possèdent une importante section efficace d'absorption, des forces d'oscillateurs élevées et peuvent ainsi se coupler fortement avec la lumière. D'autre part, les matériaux inorganiques (comme les boîtes quantiques - BQs) sont photostables, présentent des non-linéarités optiques importantes et une conductivité électrique élevée. Dans le cas des boîtes quantiques, leur spectre d'émission est plutôt étroit et la longueur d'onde du pic d'émission est directement reliée au diamètre de la boîte quantique, ce qui rend ces nano-matériaux très polyvalents. Réaliser des transferts d'énergie entre ces matériaux organiques et inorganiques permettrait ainsi de fusionner le meilleur de ces deux mondes, comme cela a été présenté dans la littérature récemment [150]. Une façon d'améliorer l'efficacité des dispositifs ainsi que la portée du transfert d'énergie est de former un environnement électromagnétique favorable pour ces matériaux. Par exemple, il est possible d'implanter ces matériaux dans des microcavités [151-154], d'utiliser des points chauds générés par des nanoparticules métalliques [155, 156], ou encore d'utiliser des plasmons de surface [157, 158]. Cependant, comprendre le rôle joué par les différents composants du système devient alors une tâche ardue à cause de la formation de modes hybrides et du recouvrement aussi bien spatial que spectral entre les différents ensembles d'émetteurs et les modes électromagnétiques. Soulignons également qu'il n'est pas possible de considérer les ensembles d'émetteurs comme des superpositions d'émetteurs indépendants dès l'instant où ces émetteurs échangent de l'énergie, ce qui nécessite d'utiliser un modèle théorique adapté [39].

On étudie ainsi dans ce chapitre un système hybride multicouches, composé d'émetteurs organiques (des J-agrégats de TDBC) et inorganiques (des BQs), le tout interagissant avec un plasmon de surface (SPP) se propageant sur des distances de l'ordre de quelques micromètres. L'interaction entre le plasmon et les molécules organiques (présentant une force d'oscillateur

élevée) conduit à l'apparition de modes hybrides lumière-matière étendus et à l'observation de couplage fort [53,131]. On utilise ainsi cette propagation sur des distances micrométriques pour séparer spatialement les régions où les boîtes quantiques interagissent avec le plasmon de celles où elles interagissent avec les modes hybrides. On utilisera la loi de Kirchhoff pour modéliser numériquement le transfert d'énergie entre deux ensembles d'émetteurs (organiques et inorganiques) grâce au couplage au plasmon. Ces travaux font suite aux résultats présentés dans le chapitre 4. De la même manière, les échantillons et résultats expérimentaux ont été obtenus par la même équipe de l'institut Langevin, en collaboration avec une équipe de recherche de l'institut Lumière Matière composée d'Antoine Bard, Alban Gassenq, Clémentine Symonds, Jean-Michel Benoit et Joël Bellessa. De notre côté, nous nous sommes chargés de la partie théorique et des simulations. Ce chapitre a fait l'objet de l'article *"Plasmon mediated energy transfer between two systems out of equilibrium"* [159].

5.2. Description de l'échantillon et des méthodes de caractérisations expérimentales

L'échantillon étudié est schématisé sur la figure 5.1a et sa fabrication est détaillée dans l'annexe C. Il est composé d'une première couche de boîtes quantiques ($h_{
m BQs}=15$ nm) intégrées dans une matrice de PMMA, sur une couche de TDBC d'épaisseur $h_{\rm TDBC}=17$ nm. Ces deux couches sont déposées sur un film d'argent de 50 nm, le tout sur un substrat de verre. Les épaisseurs sont contrôlées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Les propriétés spectrales de chaque ensemble d'émetteurs sont présentées sur la figure 5.1b via leurs spectres d'absorption (pour le TDBC) et d'émission (pour le TDBC et les BQs). Les spectres du TDBC présentent un pic d'absorption et un pic d'émission étroits et leurs maxima sont centrés à 585 nm et 595 nm respectivement. Les BQs ont un pic d'émission plus large, centré à $\lambda_{BQs} = 576$ nm, qui recouvre partiellement le spectre d'absorption du TDBC, ce qui permet un transfert d'énergie. La présence de l'argent modifie les spectres par rapport à la situation où les spectres seraient obtenus sur du verre. La mesure de réflectivité du système total, obtenue côté verre et en ne sélectionnant que la composante TM du signal, est présentée sur la figure 5.1c. Cette figure montre la présence de deux branches de creux de réflectivité. Ces creux sont dûs à l'excitation de polaritons de surface qui sont des états couplés entre les plasmons de surface et les excitations du TDBC. La figure montre deux branches polaritoniques UP et LP présentant un anticroisement à 2,1 eV qui est la fréquence du TDBC. La largeur de la bande interdite est de 153 meV.

Dans un tel système, le transfert d'énergie entre les différentes couches modifie les propriétés optiques du système total. Comprendre le rôle joué par chacune des couches dans ce transfert d'énergie est donc particulièrement compliqué. Afin de pouvoir démêler les contributions respectives des différents composants, on étudie un échantillon où le TDBC est préparé dans un état non absorbant. On parle alors de photo-blanchiment. Comparer l'émission de lumière par le système lorsqu'il est excité dans une région où les molécules de TDBC sont blanchies ou non permet ainsi de mieux comprendre le système. En outre, on étudie des échantillons composés d'un disque de molécules de TDBC photo-blanchies, entourées par des molécules actives (i.e. non blanchies). On excite alors exclusivement les BQs au centre de ce disque, de façon à pouvoir étudier le transfert d'énergie entre les BQs et les molécules actives en fonction du diamètre de la zone de TDBC blanchie. Cette étude permet ainsi d'évaluer la possibilité d'un transfert d'énergie dû aux plasmons de surface se propageant dans la zone blanchie.

Chapitre 5. Transfert d'énergie induit par des plasmons de surface entre deux systèmes hors équilibre



Figure 5.1 – a) Schéma du système multicouche constitué d'un film d'argent de $h_{Ag} = 50$ nm, d'une couche de molécules de TDBC de 17 nm d'épaisseur, le tout recouvert d'une couche de BQs/PMMA de 15 nm. Ce système multicouches repose sur un substrat de verre. Les épaisseurs sont mesurées par AFM. Cet échantillon est pompé à travers l'argent depuis le verre avec un laser à 445 nm. La photoluminescence résultante est récupérée également côté verre. Le laser de pompe est choisi de manière à exciter préférentiellement les BQs (à cette fréquence, la section efficace d'absorption des BQs est élevée contrairement à celle du TDBC). (b) Spectres d'absorption et d'émission des couches de TDBC et BQs déposées sur du verre. Le spectre d'absorption des BQs est caractérisé par une large bande croissante aux basses longueurs d'onde et par une résonance excitonique à 526 nm. (c) Carte de réflectivité (en échelle logarithmique) de l'échantillon, présentant un système en couplage fort avec une bande interdite de 153 meV.



Figure 5.2 – a) Image en microscopie de champ sombre d'un film de molécules de TDBC déposé sur de l'argent après réalisation des disques photo-blanchis (DPBs). Les diamètres des DPBs varient de 1 à 40 µm et la plus petite distance séparant deux zones blanchies vaut 20 µm. Ces motifs ont notamment été reproduits des dizaines de fois sur l'échantillon, de façon à pouvoir vérifier la répétabilité des résultats expérimentaux. Le spot d'excitation ainsi que le champ de vue (FOV) sont représentés sur le DPB de 40 µm. (b) Schéma d'un DPB éclairé en son centre par un laser focalisé. Suite à cette excitation, les BQs se désexcitent en émettant des modes de surface se propageant dans le plan de l'échantillon. Les zones hachurées correspondent au volume des émetteurs excités, dans lesquels on impose un potentiel chimique des photons non nul dans les simulations numériques.

Les zones de TDBC blanchies sont obtenues en éclairant les zones d'intérêt par un laser UV de haute intensité (à $\lambda = 365$ nm) [160], avant le dépôt des BQs. Il a été montré que les zones blanchies de TDBC ont un indice de réfraction proche de celui du film des molécules actives, excepté dans la région spectrale autour de 2,1 eV où le pic d'absorption est supprimé [131]. Une image obtenue à l'aide d'un microscope optique après blanchiment des disques de taille variable est montrée sur la figure 5.2a. Les disques photo-blanchis (DPBs) ont des diamètres variant de 1 à 10 μ m (par pas de 1 μ m) ainsi que deux grands diamètres de 20 et 40 μ m. Dans ce dernier cas, le rayon du disque est beaucoup plus grand que la longueur de propagation du plasmon (définie comme 1/(2k'') et estimée à 2,21 μ m à la longueur d'onde de 570 nm). On peut ainsi choisir cet échantillon comme la référence d'un système

non influencé par les molécules de TDBC.

Nous étudions ce système à l'aide de mesures de photoluminescence (PL) résolues en vecteur d'onde parallèle k_{\parallel} dans le plan de l'échantillon. On utilise pour cela un microscope inversé sur lequel on dépose l'échantillon. Ce dernier est ensuite excité par un laser pulsé à $\lambda = 445$ nm, focalisé sur la zone d'intérêt à travers le verre à l'aide d'un objectif à immersion de très grande ouverture numérique (ON = 1,5). L'émission est ensuite récupérée par le même objectif, côté verre. La longueur d'onde d'excitation est choisie dans une région spectrale pour laquelle la section efficace d'absorption des BQs est très élevée alors que celle des molécules de TDBC est très faible, de façon à exciter préférentiellement les BQs. On récupère l'émission TM d'une zone circulaire dont le diamètre vaut 20 µm qui correspond au champ de vision du microscope ("Field of View" - FOV). Le dispositif expérimental permet ensuite d'imager le plan focal arrière de l'objectif de microscope sur la fente d'entrée d'un spectromètre. Un réseau de diffraction interne au spectromètre permet ensuite d'obtenir le spectre de la photoluminescence en fonction du vecteur d'onde parallèle sur une caméra EMCCD. Le spot focalisé d'excitation (limité par la diffraction) permet d'exciter les BQs placées au dessus du centre de chaque DPB et d'étudier les transferts d'énergie entre les BQs et les molécules de TDBC lorsque le rayon des DPBs augmente. La figure 5.2b montre justement la situation où le centre d'un DPB est excité. Dans les cas extrêmes où $\Phi_{\rm DPB} = 40~\mu$ m et $\Phi_{\rm DPB} = 0~\mu$ m, les modes électromagnétiques sont des plasmons polaritons de surface (SPPs), et des polaritons en couplage fort avec les molécules de TDBC (UP et LP) respectivement.

5.3 . Résultats expérimentaux

Les mesures expérimentales de photoluminescence sont présentées sur la figure 5.3a-f.



Figure 5.3 – a)-f) Cartes de photoluminescence $E(k_{\parallel})$ expérimentales pour différentes zones excitées et observées sur l'échantillon. Sur la figure a), le laser d'excitation est focalisé sur une zone non blanchie; à savoir une zone où les molécules de TDBC sont actives. Pour les autres figures, le diamètre du DPB est indiqué au dessus des cartes expérimentales, et celles-ci sont obtenues avec un laser d'excitation focalisé au centre du DPB.

Commençons par analyser les deux cas extrêmes, pour lesquelles toutes les molécules de TDBC sont soit actives (figure 5.3a) et peuvent contribuer à l'émission de lumière, soit blanchies et donc passives (figure 5.3f).

• $\Phi_{\rm DPB} = 0 \ \mu m$: aucune molécule de TDBC n'est blanchie

Considérons d'abord le cas où on excite une zone homogène de molécules de TDBC non blanchies et recouverte par les BQs. La carte de photoluminescence expérimentale correspondante, en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle, est obtenue sur la figure 5.3a. Dans cette zone, l'environnement électromagnétique est façonné par le couplage fort entre les molécules de TDBC et les SPPs. Soulignons un décalage vers les grands vecteurs d'onde en présence de la couche de BQs/PMMA par rapport au système TDBC/Ag sans BQs. L'anticroisement entre les relations de dispersion du plasmon et des molécules est nettement visible avec l'apparition des LP et UP. Il est important de souligner que le polariton du haut (UP) n'est pas observable dans les cartes de photoluminescence en l'absence des BQs (i.e. si le système est seulement composé de TDBC sur argent) [97, 161].

Dans ce système multicouches, comme le spectre des BQs recouvre celui du UP, les BQs peuvent se coupler à ce mode. Les pertes radiatives de ce polariton dans le verre sous la forme de photons permettent ensuite d'obtenir la carte de photoluminescence expérimentale. Cette interaction émetteur-photon via le polariton a été décrite en premier par Hopfield [103]. Soulignons que le LP est aussi observable. Dans ce cas, deux mécanismes sont possibles : une émission directe par les BQs dans ce mode, ou bien un transfert d'énergie des BQs aux molécules qui ensuite se désexcitent à travers le LP. On peut souligner que dans ce cas particulier où il n'y a pas de zone photo-blanchie, les molécules peuvent également être excitées en partie par le laser de pompe, mais de façon bien moins efficace que les BQs. Par la suite nous introduirons un modèle théorique permettant d'analyser les données et identifier le mécanisme en jeu.

• $\Phi_{\rm DPB} = 40~\mu m$: toutes les molécules de TDBC sont blanchies

La carte de photoluminescence expérimentale est montrée sur la figure 5.3f, dans le cas où toutes les molécules de TDBC sont blanchies sur la zone observée, i.e. $\Phi_{\rm DPB} = 40 \ \mu m$. Le motif observé traduit l'émission de lumière due au pertes radiatives du plasmon qui se propage entre l'argent et les couches diélectriques composés des BQs et des molécules de TDBC blanchies. En d'autres termes, ces mesures montrent qu'il n'y a aucune influence des molécules de TDBC actives et donc qu'il n'y a pas de transfert d'énergie entre les BQs et les molécules placées 20 µm plus loin du centre de la zone blanchie. Ce résultat est attendu puisque la longueur d'atténuation du plasmon est de $2, 1 \ \mu m$ à $570 \ nm$.

+ $\Phi_{\rm DPB}=1-8~\mu m$: les molécules de TDBC sont blanchies seulement dans les zones définies par $\Phi_{\rm DPB}$

On se place maintenant dans le cas intermédiaire où les molécules sont blanchies au niveau des disques photo-blanchis (DPBs), dont les diamètres varient de 1 à 8 μ m. Les résultats sont présentés sur les figures 5.3b-e. Comme schématisé sur la figure 5.2b, le faisceau laser gaussien excite les BQs au centre d'un disque d'excitation de 500 nm contenant les molécules de TDBC blanchies. En conséquence, les BQs relaxent dans les modes électromagnétiques accessibles. Si on fait l'hypothèse d'une interaction assistée par plasmon entre les BQs et les molécules actives de TDBC, alors la distance entre le spot d'excitation et la zone contenant des molécules de TDBC actives est une caractéristique majeure. Ce paramètre gouverne en effet l'interaction entre les BQs et les modes en couplage fort.

On remarque également sur les figures 5.3b-e que la lumière est étonnamment détectée pour des valeurs d'énergie et de vecteurs d'onde ne correspondant pas au SPP ou aux UP et LP. Cela se remarque lorsqu'on compare ces résultats avec ceux obtenus dans les deux cas extrêmes, sans DPB (sur les figures 5.3a,f). On peut également noter une modification de la distribution en intensité en fonction de Φ_{DPB} . Lorsque le rayon du DPB devient plus grand alors les molécules de TDBC ont de moins en moins d'influence sur l'allure des modes électromagnétiques et l'intensité du LP s'estompe.

Cependant, comme le spectre d'émission des BQs recouvre non seulement le UP mais également le LP (sur la queue du spectre), attribuer la photoluminescence observée pour une valeur d'énergie $E(k_{\parallel})$ à l'émission par les BQs ou par les molécules n'est pas évident. Il

est donc nécessaire d'utiliser un modèle théorique pour analyser ces données et identifier les mécanismes responsables de ces émissions.

On va ainsi décrire par la suite le cadre théorique permettant d'analyser ces données expérimentales.

5.4. Description du modèle théorique et des méthodes numériques

La photoluminescence totale observée sur les figure 5.4a-f résulte du couplage entre les émetteurs fluorescents (BQs et molécules de TDBC) et les modes électromagnétiques disponibles (SPPs, UP, LP...). Elle dépend également d'un possible transfert d'énergie entre les BQs et les molécules. Le modèle théorique d'émission de lumière doit donc tenir compte de ces interactions pour prédire avec précision les spectres et directions d'émission. On utilise pour cela la forme locale de la loi de Kirchhoff, permettant de modéliser l'émission de lumière de systèmes hors équilibre sous certaines conditions [39].

5.4.1 . Rappel de la loi de Kirchhoff locale

On rappelle ici brièvement la loi de Kirchhoff, déjà présentée dans les chapitres précédents. Cette loi permet de calculer la puissance $d^2 P_e^{(l)}(\mathbf{u}, \lambda, \mu)$ de la lumière émise par une assemblée d'émetteurs à la longueur d'onde λ , dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction de propagation donnée par le vecteur unitaire \mathbf{u} , et pour un état de polarisation l.

Comme la puissance est mesurée dans le plan de Fourier, nous utilisons la formulation de la loi de Kirchhoff présentée dans le chapitre précédent, en faisant l'hypothèse que l'absorptivité ne dépend pas du pompage. Ainsi :

$$d^{3}P_{\rm em}^{\rm th(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu) = d\lambda dk_{\rm x} dk_{\rm y} S \mathcal{A}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda) \mathcal{L}_{\rm BB}(\lambda,\mu,T).$$
(5.1)

où $\mathcal{L}_{BB}(\lambda,\mu,T)$ correspond à la loi de Planck généralisée $\frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T} - \frac{\mu(\mathbf{r}')}{k_B T}) - 1}$ et $\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda)$

désigne l'absorptivité. Rappelons que cette grandeur est définie par le ratio de la puissance absorbée dans la couche d'émetteurs lorsque sa surface S est éclairée par une onde plane dans la direction $-\mathbf{u}$ et du flux du vecteur de Poynting $\varphi_{\mathrm{inc}}^{(1)}(-\mathbf{u},\lambda)$ de l'onde incidente :

$$\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda) = \left(\frac{\pi c\epsilon_0}{\lambda} \int_V \mathrm{d}^3 \mathbf{r}' \epsilon''(\mathbf{r}',\lambda,\mu) |E(\mathbf{r}',\lambda)|^2\right) / \int_S \mathrm{d}\mathbf{S}.\varphi_{\mathrm{inc}}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda).$$
(5.2)

T correspond à la température et $\mu(\mathbf{r}')$ au potentiel chimique des photons. Rappelons également que le potentiel chimique des photons a été introduit dans le contexte de l'électroluminescence émise par des semi-conducteurs [42]. Il est égal à la différence des quasi niveaux de Fermi des bandes de valence et de conduction et est donné par le produit de la tension appliquée et de la charge de l'électron dans le cas de l'électroluminescence. En d'autres termes, il s'agit d'une caractéristique de la force du mécanisme de pompage. Il peut être défini aussi bien pour les BQs (μ_{BQs}) que pour les molécules (μ_{TDBC}) et décrit ainsi le nombre d'émetteurs excités. Il s'agit donc d'une quantité essentielle pour étudier le transfert d'énergie entre les BQs et les molécules. On montrera par la suite que l'équation (5.1) peut s'écrire plus simplement et notamment en fonction de $\Delta \mu = \mu_{BQs} - \mu_{TDBC}$.

Rappelons enfin que la puissance émise $d^2 P_e^{(l)}(\mathbf{u}, \lambda)$ est d'autant plus élevée que l'absorptivité $\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u}, \lambda)$ est importante. Cela conduit à observer certaines caractéristiques spectrales et spatiales aussi bien dans les mesures d'absorption que sur les cartes de photoluminescence.

Chapitre 5. Transfert d'énergie induit par des plasmons de surface entre deux systèmes hors équilibre

En particulier, l'influence d'un plasmon de surface ou d'un mode en couplage fort dans l'émission de lumière est prise en compte dans cette quantité. Les minima de réflectivité de la figure 5.1c sont une signature nette de l'augmentation d'absorptivité générée par l'excitation résonante des UP et LP. Cela correspond parfaitement aux maxima d'émission de la figure 5.4a. En effet, dans l'image réciproque, le système sous pompage optique contient des molécules ou des BQs qui se désexcitent en émettant de la lumière via ces mêmes modes de surface UP et LP. De la même manière, la figure 5.4f montre l'émission de lumière assistée par des plasmons de surface. Ainsi l'équation (5.1) prend bien en compte les mécanismes d'émission mentionnés ci-dessus. D'un côté une boîte quantique possède une queue d'émission à basse fréquence qui peut exciter soit le LP soit le SPP en fonction de son environnement électromagnétique. Cela conduit à une émission de lumière importante due aux pertes radiatives des modes de surface dans le verre, proportionnelle à $\exp(\frac{\mu_{\rm BQs}}{k_{\rm B}T})$. D'un autre côté, la même BQ peut transférer son énergie aux molécules de TDBC. L'émission des molécules dans les modes accessibles est alors proportionnelle à $\exp(\frac{\mu_{\rm TDBC}}{k_{\rm B}T})$.

5.4.2 . Approximations de la loi de Kirchhoff locale

Il est possible de simplifier l'équation 5.1 afin de calculer numériquement la photoluminescence des figures 5.4g-l.

Tout d'abord, l'approximation de Wien est valide à 300 K (i.e. 26,85°C) et énonce que $\exp(\frac{\hbar\omega-\mu(\mathbf{r}')}{k_BT}) >> 1$. On considère ensuite que les milieux sont homogènes dans les différentes régions considérées des couches de fluorophores (i.e. dans les zones blanchies et non blanchies de TDBC et dans la couche de BQs), et définis par leur température T, qu'on impose à 300 K.

On considère ensuite que μ_{BQs} et μ_{TDBC} sont des constantes non nulles dans le volume contenant les émetteurs excités (représentés par les zones hachurées sur la figure 5.2b) et valent zéro partout ailleurs. Discutons maintenant de ces volumes de fluorophores excités.

• Définition du volume des BQs excitées

La fréquence d'émission du laser de pompe a été choisie de façon à exciter préférentiellement les BQs. Le volume comprenant les BQs excitées est donc a priori défini par la taille du laser d'excitation, ici un disque de diamètre $\Phi_{BQs} = 500$ nm multiplié par l'épaisseur de la couche de BQs.

On peut vérifier que les BQs en dehors de ce volume ne sont pas excitées par le plasmon à 570 nm issu de la désexcitation des BQs excitées par le laser. Pour cela, on considère le système décrit sur les figures 5.1a et 5.3f, dans lequel la couche de molécules de TDBC est entièrement blanchie, et on calcule la longueur d'atténuation du plasmon (définie par $\delta = 1/(2k'')$ en intensité) en présence ou non des BQs. En d'autres termes, on calcule tout d'abord la longueur d'atténuation du plasmon en prenant les paramètres du modèle d'indice de type Brendel-Bormann donnés dans le tableau 5.2. On trouve $\delta_1 = 2, 21 \,\mu$ m. On effectue ensuite le même calcul mais en retirant la résonance des BQs. On remplace ainsi le modèle d'indice n_{BQs} par la contribution du fond seulement, avec $n_{BQs} = 1,78$. La longueur d'atténuation du plasmon augmente alors très légèrement pour passer à 2,36 μ m. Comme la longueur d'atténuation est pas modifiée significativement, cela signifie que la plupart de l'absorption est due au métal. L'absorption par les BQs est alors trop faible pour permettre des processus d'absorption-réémission par les BQs en dehors de la zone pompée. En conséquence les BQs ne sont excitées que dans le volume défini par la taille du laser de pompe.

Définition du volume des molécules de TDBC excitées

Nous avons défini le volume excité des molécules de TBDC à partir des observations et interprétations des résultats expérimentaux présentés sur les figures 5.4b-f. Dans ces cas, les molécules de TDBC sont photo-blanchies sur des zones plus larges que le spot d'excitation du laser et ne peuvent donc pas être excitées par ce dernier.

Cependant, il a été nécessaire d'inclure la contribution des molécules, notamment via un potentiel chimique des photons non nul pour les molécules, afin de reproduire numériquement les résultats expérimentaux. On interprète ce résultat en considérant que les molécules de TDBC sont excitées par les BQs grâce au plasmons de surface émis dans la zone d'excitation et qui se propagent à travers la zone blanchie. De façon rigoureuse, on devrait prendre en compte la contribution de toutes les molécules de TDBC en dehors de la zone blanchie.

Cependant, il a été nécessaire pour réaliser les simulations numériques de considérer un volume de taille finie, que l'on notera Φ_{TDBC} . On considère que toutes les molécules sont excitées dans ce volume et aucune en dehors ($\mu_{\text{TDBC}}(\rho) = 0$ pour $\rho > \Phi_{\text{TDBC}}/2$, cf figure 5.2b).

On identifie alors trois cas différents :

- 1. Le cas où les BQs sont déposées au-dessus d'une couche infinie de molécules de TDBC actives (cf figure 5.4a). Dans ce cas, $\Phi_{\text{TDBC}} = 2\delta_a$, avec $\delta_a = 1,21$ µm la longueur d'atténuation en intensité du polariton du haut (UP) à 570 nm.
- 2. Le cas où les molécules sont photo-blanchies sur des zones plus grandes que Φ_{BQs} mais avec $\Phi_{DPB} < 2\delta_1$ (cf figures 5.4 b-c). Rappelons que $\delta_1 = 2, 21 \mu m$ a été définie plus tôt comme étant la longueur d'atténuation du plasmon de surface à 570 nm, émis par les BQs placées au dessus du DPB. Dans ce cas, $\Phi_{TDBC} = 2(R_{DPB} + \delta_a)$, avec δ_a définie dans le cas précédent.
- 3. Pour les situations où le DPB est plus grand que $2\delta_1$ (cf figures 5.4 d-f avec $\Phi_{\text{DPB}} = 5,8$ et 40 µm, respectivement), on a pu retrouver l'émission expérimentale sans inclure la contribution des molécules de TDBC. Ainsi $\Phi_{\text{TDBC}} = 0$ µm dans ce cas.

Soulignons que ce choix d'un volume effectif de molécules excitées avec une valeur constante de μ_{TDBC} est équivalent au calcul de l'absorption sur tout le volume des molécules de TDBC en prenant en compte une décroissance exponentielle du nombre de molécules excitées en $\frac{1}{r} \exp(-r/\delta_a)$.

Les valeurs des diamètres des volumes de molécules excitées $\Phi_{\rm TDBC}$ sont regroupées dans le tableau 5.1.

$$\label{eq:phi} \frac{\Phi_{\rm DPB} = 0 \ \mu {\rm m}}{\Phi_{\rm DPB} = 1 \ \mu {\rm m}} \quad \Phi_{\rm DPB} = 2 \ \mu {\rm m}} \quad \Phi_{\rm DPB} \ge 5 \ \mu {\rm m}}{\Phi_{\rm TDBC} (\mu {\rm m})} \quad 2,4 \qquad 3,4 \qquad 4,4 \qquad 0$$

Table 5.1 – Valeurs des diamètres des volumes effectifs de molécules excitées $\Phi_{\rm TDBC}$

Avec ces hypothèses, il est alors possible de simplifier l'équation 5.1 et de la réarranger comme la somme des deux contributions dues aux BQs d'une part et aux molécules d'autre part. Rappelons que les molécules sont placées entre la couche métallique et la couche de boîtes quantiques. On obtient ainsi en normalisant par la puissance maximale émise à λ_0 et \mathbf{u}_0 :

$$\frac{\mathrm{d}^{3}P_{e}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda)}{\mathrm{d}^{3}P_{e}^{(l)}(\mathbf{u}_{0},\lambda_{0})} = \frac{\left[\mathcal{A}_{\mathrm{TDBC}}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu)\mathrm{I}_{\mathrm{BB}}(\lambda)\mathrm{e}^{\frac{\mu_{\mathrm{TDBC}}}{k_{B}T}} + \mathcal{A}_{\mathrm{BQs}}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu)(-\mathbf{u},\lambda)\mathrm{I}_{\mathrm{BB}}(\lambda)\mathrm{e}^{\frac{\mu_{\mathrm{BQs}}}{k_{B}T}}\right]}{\left[\mathcal{A}_{\mathrm{TDBC}}^{(l)}(\mathbf{u}_{0},\lambda_{0},\mu)\mathrm{I}_{\mathrm{BB}}(\lambda_{0})\mathrm{e}^{\frac{\mu_{\mathrm{TDBC}}}{k_{B}T}} + \mathcal{A}_{\mathrm{BQs}}^{(l)}(\mathbf{u}_{0},\lambda_{0},\mu)(-\mathbf{u}_{0},\lambda_{0})\mathrm{I}_{\mathrm{BB}}(\lambda_{0})\mathrm{e}^{\frac{\mu_{\mathrm{BQs}}}{k_{B}T}}\right]}$$
(5.3)

avec

$$\mathcal{A}_{i}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda) = \left(\frac{\pi c\epsilon_{0}}{\lambda} \int_{V_{i}} \mathrm{d}^{3}\mathbf{r}'\epsilon_{i}''(\mathbf{r}',\lambda,\mu) |E(\mathbf{r}',\lambda)|^{2}\right) / \int_{S} \mathrm{d}\mathbf{S}.\varphi_{\mathrm{inc}}^{(\mathbf{l})}(-\mathbf{u},\lambda).$$
(5.4)

Rappelons à ce stade que le terme ϵ_i correspond à la contribution à l'absorption de la bande excitée de la partie imaginaire de la constante diélectrique des émetteurs i (à savoir les BQs ou le TDBC).

$$I_{BB}(\lambda) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)}.$$
(5.5)

Après factorisation par $\mathrm{e}^{rac{\mu_{\mathrm{TDBC}}}{k_BT}}$, l'équation 5.3 devient :

$$-\frac{\mathrm{d}^{3}P_{\mathrm{e}}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda)}{\mathrm{d}^{3}P_{e}^{(l)}(\mathbf{u}_{0},\lambda_{0})} = \frac{\mathrm{I}_{\mathrm{BB}}(\lambda)}{\mathrm{I}_{\mathrm{BB}}(\lambda_{0})} \frac{\mathcal{A}_{\mathrm{TDBC}}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda) + \mathcal{A}_{\mathrm{BQs}}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda)\mathrm{e}^{\frac{\Delta\mu}{k_{B}T}}}{\mathcal{A}_{\mathrm{TDBC}}^{(l)}(-\mathbf{u}_{0},\lambda_{0}) + \mathcal{A}_{\mathrm{BQs}}^{(l)}(-\mathbf{u}_{0},\lambda_{0})\mathrm{e}^{\frac{\Delta\mu}{k_{B}T}}},$$
(5.6)

avec $\Delta \mu = \mu_{BQs} - \mu_{TDBC}$.

Ce paramètre $\Delta \mu$ est ajusté numériquement pour ajuster les cartes expérimentales de photoluminescence. Pour $\Phi_{\rm DPB} > 2\delta_1$, l'équation (5.6) se simplifie en prenant $\Delta \mu = \mu_{\rm BQs}$ et $dP_{\rm TDBC}^{abs}(-\mathbf{u}, \lambda) = 0$. Seules les BQs contribuent à la photoluminescence dans ce cas.

5.4.3 . Indices de réfraction des fluorophores modélisés par des modèles de type Brendel-Bormann

Afin de décrire les couches de fluorophores et calculer la puissance absorbée dans ces couches dans le but de calculer la photoluminescence (cf équation (5.1)), nous allons modéliser les couches de TDBC et de BQs par un milieu homogène effectif caractérisé par un indice complexe. Il est nécessaire d'avoir un modèle d'indice précis comme cela a été montré dans le chapitre 4. On utilise donc un modèle de type Brendel-Bormann [130,140–142] pour décrire les couches. On ajuste les paramètres du modèle en utilisant la même procédure que celle décrite dans le chapitre précédent [130]. On rappelle l'expression du modèle de Brendel-Bormann :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\rm bg} + \sum_{k=1}^{m} X_{\rm k}(\omega), \tag{5.7}$$

où $X_{\rm k}$ est une somme infinie d'oscillateurs de Lorentz dont les amplitudes sont données par une fonction gaussienne :

$$X_{\rm k}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\rm k}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{(x-\nu_{0\rm k})^2}{2\sigma_{\rm k}^2}\right) \frac{\nu_{\rm pk}^2}{x^2 - \omega^2 - i\nu_{\tau\rm k}\omega}.$$
 (5.8)

 Les paramètres de la couche de molécules de TDBC sont les mêmes que ceux présentés dans le chapitre précédent et la référence [130]. En effet, l'échantillon expérimental étudié dans le chapitre 4 est le même que celui utilisé ici sans blanchiment et avant dépôt des BQs.

- On modélise le DPB par un milieu homogène, décrit par un indice de réfraction constant ne présentant pas de transition excitonique.
- Les modèles de permittivité des BQs et du DPB sont déterminés en même temps par la procédure d'optimisation décrite dans le chapitre 4 à partir de la carte de photoluminescence expérimentale présentée sur la figure 5.4f. Le système est composé dans ce cas des BQs sur une couche infinie de TDBC blanchie. Seules les BQs contribuent ainsi à l'émission de lumière.

Avant de réaliser la procédure d'optimisation pour trouver les indices des BQs et des zones photo-blanchies, on filtre le bruit en convoluant les données expérimentales par une fenêtre rectangulaire dans le plan (λ, θ) , dont les largeurs valent 6,2 nm et 2°.

Les valeurs des paramètres des modèles d'indice obtenus sont présentées dans le tableau 5.2.

Paramètres		TDBC		TDBC	BQs	
	k = 1	k = 2	k = 3	blanchies	k = 1	k = 2
$ u_{0\mathrm{k}}$ (eV)	2,07	2, 14	2,17	/	2,22	2,76
$ u_{ au \mathrm{k}}$ (eV)	$1, 14e^{-9}$	$1,46e^{-13}$	$2, 10e^{-6}$	/	$3,83e^{-12}$	$3,72e^{-11}$
$ u_{ m pk}$ (eV)	0,10	1,44	0, 25	/	0,013	0,83
$\sigma_{ m k}$ (eV)	0,025	0,025	0,070	/	0,042	0, 13
$\epsilon_{ m bg}$		2,83		2, 13	3, 18	
n_{\perp}		2,82		/	/	

 Table 5.2 – Paramètres des modèles d'indice de type Brendel-Bormann pour la couche de TDBC, les disques de TDBC

 blanchies et les BQs.

5.4.4 . Ajustements des épaisseurs des couches de fluorophores

Une fois que les modèles d'indice ont été obtenus pour chaque type d'émetteurs séparément, il devient possible de calculer l'émission par le système total multicouches, composé des BQs sur une couche de TDBC présentant ou non une zone photo-blanchie, le tout sur une fine couche d'argent. On ajuste les épaisseurs des différentes couches à partir des résultats expérimentaux sans zone blanchie (cf figure 5.4g). On obtient alors $h_{\text{TDBC}}^{\text{th}} = 11$ nm et $h_{\text{BQs}}^{\text{th}} = 15$ nm, ce qui est cohérent avec les mesures expérimentales faites à l'AFM (h_{TDBC} = 17 nm et $h_{\text{BQ}} = 15$ nm). Ces valeurs sont ensuite maintenues constantes pour toutes les configurations des DPBs (sur les figures 5.4g-l).

5.4.5 . Résultats numériques et étude du transfert d'énergie avec $\Delta\mu$

Une fois les modèles d'indice et les épaisseurs des différentes couches ont été obtenus, la photoluminescence du système total (cf figures 5.1a, 5.2a) peut être calculée à l'aide de l'équation (5.6). On peut alors comparer les résultats théoriques (figures 5.4g-l) aux résultats expérimentaux (figures 5.4a-f). Les résultats expérimentaux de la figure 5.3 ont été reproduits pour faciliter la comparaison.

Chapitre 5. Transfert d'énergie induit par des plasmons de surface entre deux systèmes hors équilibre

Il a été nécessaire d'ajuster la valeur de $\Delta \mu$ pour retrouver les intensités relatives entre les branches UP et LP. Ces valeurs de $\Delta \mu$ sont présentées dans le tableau 5.3.



Figure 5.4 – a)-f) Cartes de photoluminescence $E(k_{\parallel})$ expérimentales ('Exp') et g)-l) simulations numériques ('Th') de photoluminescence, pour différentes zones excitées et observées sur l'échantillon. Sur les figures a) et g), le laser d'excitation est focalisé sur une zone non blanchie; à savoir une zone où les molécules de TDBC sont actives. Pour les autres figures, le diamètre du DPB est indiqué au dessus de chaque paire de résultats expérimentaux/théoriques, et les cartes expérimentales sont obtenues avec un laser d'excitation focalisé au centre du DPB. Les relations de dispersion des polaritons ainsi que des SPPs ont également été superposées en traits rouges pointillés sur les figures g) et l) respectivement.

Comme on a montré précédemment qu'il n'y avait pas de processus d'absorption - réémission dans les BQs, il est raisonnable de considérer que le nombre de BQs excitées est constant pour toutes les configurations de DPBs. En conséquence, la variation de $\Delta\mu$ traduit nécessairement une variation de $\mu_{\rm TDBC}$, et donc du nombre de molécules de TDBC excitées. L'augmentation de $\Delta\mu$ avec le rayon croissant des DPBs traduit ainsi un nombre de plus en plus faible de molécules excitées (i.e. une valeur plus faible de $\mu_{\rm TDBC}$).

Ces valeurs sont compatibles avec l'image d'un transfert d'énergie entre les BQs et les molécules de TDBC assisté par SPPs. Ce transfert est supprimé si la longueur d'atténuation du plasmon de surface est plus petite que le rayon de la zone photo-blanchie de molécules. Ici, on trouve que pour $\Phi_{DPB} \ge 5 \ \mu$ m, le transfert d'énergie n'existe plus, ce qui est cohérent avec l'évaluation de la longueur d'atténuation du plasmon, estimée autour de 2 μ m. Dans ce cas, seules les BQs contribuent à la photoluminescence observée (figures 5.4d-f et j-l).

Il est intéressant de souligner que l'on observe de la lumière émise le long de la relation de dispersion du UP (figures 5.4a-c et g-i). Ce phénomène n'est pas observé en l'absence des BQs, comme cela a déjà été reporté dans la littérature [97], et le chapitre précédent. Ici, l'émission via le UP est due à l'excitation directe du UP par les BQs. Lorsque le rayon du DPB augmente (cf figures 5.4(e-f)), l'émission par les BQs est alors assistée par le SPP.

5.4.6 . Photoluminescence en dehors des modes SPP, UP et LP

Enfin, discutons de la relation de dispersion élargie en k_{\parallel} que l'on peut observer sur les figures 5.4 b-e. Cet élargissement ne peut pas être expliqué seulement à partir des relations de dispersion du polariton ou du plasmon. Les simulations numériques présentées sur les figures 5.4h-k montrent que le modèle est capable de reproduire les données expérimentales. Cette dépendance angulaire est donc bien inclue dans le terme d'absorptivité de l'échantillon.

Pour comprendre l'origine de cette absorption lorsque l'on éclaire dans une direction qui ne permet pas d'exciter d'ondes de surface, considérons un cas particulier E = 2,15 eV et $k_{\parallel} = 14 \ \mu m^{-1}$. Une explication physique de cet élargissement en k_{\parallel} peut être donnée en analysant l'effet du DPB. D'après la loi de Kirchhoff, la lumière émise provient de zones dans lesquelles l'absorption (proportionnelle à $\text{Im}(\epsilon)|E|^2$) est importante. On peut donc tracer le champ $|\vec{E}_z|$ dans la structure lorsqu'elle est éclairée par une onde plane depuis le verre en direction de l'échantillon, avec ces valeurs spécifiques de vecteur d'onde et d'énergie. Ces valeurs correspondent à un angle incident de 58° et une longueur d'onde dans le vide de $\lambda=576,7$ nm, représentées sur le schéma de la figure 5.5. Examinons l'allure du champ dans deux cas spécifiques : sans zone blanchie dans la couche de TDBC sur la figure 5.5a, et avec un DPB dont le diamètre vaut $\Phi_{DPB} = 1 \ \mu m$ sur la figure 5.5b. Lorsque les molécules sont actives partout, il n'y a pas de couplage entre l'onde plane incidente et un champ évanescent. En revanche, lorsque la zone de molécules photoblanchies est présente, le champ est grandement exalté. Le disque photo-blanchi joue donc le rôle d'antenne, permettant de coupler la lumière à la structure pour une large gamme de vecteurs d'onde. Par réciprocité, les BQs excitées dans cette zone où le champ est non nul sont capables de se désexciter dans la même gamme de vecteurs d'onde, comme on peut l'observer sur la carte de photoluminescence 5.4b. En résumé, l'apparition des nouvelles directions d'émission est due à la diffraction des plasmons de surface par la zone photoblanchie qui présente un contraste d'indice.



Figure 5.5 – Schéma du système sur lequel est superposée la composante \vec{E}_z du champ électrique (en module), généré par une onde plane incidente, polarisée TM, éclairant l'échantillon depuis le verre, avec un vecteur d'onde parallèle $k_{\parallel} = 14 \ \mu m^{-1}$ à 2,15 eV (soit $\lambda = 576, 7 \ nm$ et 58°). a) Carte de champ d'une zone homogène (sans DPB) éclairée. Aucun mode n'est excité, ce qui se traduit par un champ nul. b) Carte de champs en présence du DPB permet de se coupler à l'onde plane, ce qui génère un champ intense au voisinage du DPB.

5.5 . Résumé

Dans ce chapitre, nous avons abordé une façon de caractériser la photoluminescence et le transfert d'énergie dans des systèmes avec des interactions complexes entre des émetteurs organiques (les agrégats de TDBC) et inorganiques (les BQs), imposées par le couplage lumière-matière. En tirant partie de la microtexturation de la couche organique, en réalisant des zones blanchies où les molécules ne sont plus actives, l'environnement électromagnétique créé par l'hybridation de l'émission par les molécules et le mode plasmonique a pu être sondé à l'aide des BQs, en fonction de la distance entre les deux ensembles d'émetteurs. Cette texturation a notamment permis de cibler les BQs séparément tout en contrôlant la quantité de molécules de TDBC actives tout autour. Cela conduit à une variation à la fois de l'allure des modes propagatifs mais également de leur distribution d'intensité. Étonnamment, on observe de l'émission de lumière via le mode UP, contrairement à ce qui est habituellement observé en l'absence des BQs. On relève aussi une émission de lumière pour les valeurs élevées de vecteurs

Chapitre 5. Transfert d'énergie induit par des plasmons de surface entre deux systèmes hors équilibre

d'onde ne correspondant pas à des ondes de surface. Les observations expérimentales ont pu être comprises en détail grâce à un modèle théorique faisant intervenir la forme locale de la loi de Kirchhoff. Cette loi permet d'introduire la dépendance spatiale du potentiel chimique des photons intervenant dans chaque couche d'émetteurs. Les simulations numériques montrent un transfert d'énergie assisté par plasmon sur des distances de plusieurs micromètres séparant les familles d'émetteurs organiques et inorganiques. Le très bon accord entre les simulations numériques et les expériences, pour n'importe quelle taille de disque photo-blanchi, montre que cette méthode globale permet l'interprétation de systèmes dans lesquels des matériaux thermalisés avec des potentiels chimiques différents se couplent à des structures complexes. Ces conclusions ouvrent la voie à l'étude approfondie d'interactions assistées par l'environnement électromagnétique entre des matériaux qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. Cela ouvre de nouvelles possibilités pour la conception et la réalisation de nouveaux matériaux fusionnant des structures résonantes plasmoniques, des matériaux organiques et inorganiques.

Chapitre 6

Réalisation de métasurfaces photoluminescentes directives

6.1 . Introduction

Les LEDs ("Light Emitting Diodes") ont révolutionné le domaine de l'éclairage et celui de l'affichage par leur grande efficacité énergétique et leur petite taille. Pourtant, contrôler la direction, le spectre et la polarisation de la lumière émise impose l'utilisation de composants optiques secondaires, tels que des collimateurs, filtres et polariseurs. Ce sont des composants qui réduisent le flux lumineux et augmentent le coût et l'encombrement du système optique émetteur [23,31]. Dans ce chapitre, nous cherchons à réaliser une source photoluminescente directive et miniaturisée, dans le spectre visible. Les dernières avancées en nanophotonique montrent pour cela qu'il est possible d'utiliser un unique composant multifonction composé de blocs élémentaires (métalliques ou diélectriques) agencés périodiquement, appelé métasurface, et dont les dimensions caractéristiques sont plus petites que la longueur d'onde [162]. Si ces métasurfaces ont initialement été conçues pour contrôler le front d'onde d'une lumière cohérente incidente issue d'une source extérieure, en diffractant cette lumière, des expériences récentes ont ensuite adapté ce concept pour concevoir des métasurfaces émettrices directionnelles composés d'émetteurs sur un arrangement périodique d'antennes [23, 28–32, 125]. On peut trouver un résumé de l'état de l'art de ces métasurfaces émettrices dans des articles de revue [22, 23]. Le formalisme usuellement employé pour décrire l'émission de lumière consiste à sommer de façon incohérentes les intensités générés par des dipôles indépendants placées sur la métasurface. Ce formalisme rend bien compte des propriétés de directivité et de polarisation de la lumière mais ne permet pas de quantifier avec précision la puissance émise. Or, un calcul absolu de la puissance émise est nécessaire pour optimiser l'extraction de lumière. En outre, les travaux effectués dans le cadre de l'émission thermique ont également démontré qu'il était possible de contrôler de la directivité de la lumière [47, 109, 163], en utilisant la cohérence induite par des ondes de surface et en les diffractant à l'aide de réseaux.

Les travaux réalisés dans notre équipe ont montré que la loi de Kirchhoff pouvait être utilisée avec succès non seulement pour analyser des situations expérimentales complexes d'émission de lumière [34, 130, 159], comme présentés dans les chapitres 4 et 5, mais également pour concevoir des sources incandescentes avec des propriétés contrôlées [164]. Nous montrons dans ce chapitre que cette même loi de Kirchhoff peut aussi être utilisée en amont pour concevoir une métasurface intégrant la source de lumière luminescente (des fluorophores) et les fonctionnalités optiques (la directivité et le spectre) dans un seul et même composant. Nous nous inspirons pour cela des travaux réalisés dans le cadre de l'émission thermique.

6.2 . Concevoir des sources photoluminescentes directives avec la loi de Kirchhoff

Dans ce chapitre, nous cherchons à réaliser une source photoluminescente directive et optimisée. Pour cela, nous utilisons la loi de Kirchhoff adaptée à une source étendue de taille S, que nous rappelons dans la relation suivante :

$$\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda,\mu)\mathcal{L}_{\rm BB}(\lambda,\mu,T) = \mathcal{L}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu,T),\tag{6.1}$$

où $\mathcal{L}_{BB}(\lambda,\mu,T)$ correspond à la loi de Planck généralisée $\frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T} - \frac{\mu}{k_B T}) - 1}$ (on retrouve la luminance du corps noir en prenant $\mu = 0$), et $\mathcal{L}(\lambda, \mathbf{u}, \mu, T)$ correspond à la luminance de la source de lumière que l'on cherche à concevoir. Le terme $\mathcal{A}^{(l)}(-\mathbf{u}, \lambda, \mu)$ désigne l'absorptivité et correspond à l'absorption dans la couche d'émetteurs d'une onde plane incidente polarisée selon l, à la longueur d'onde λ et venant de la direction $-\mathbf{u}$.

Rappelons que la puissance émise $d^2 P_e^{(l)}(\mathbf{u}, \lambda)$ à la longueur d'onde λ , dans la direction \mathbf{u} et pour une polarisation l s'écrit

$$d^{2}P_{e}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda) = d\lambda d\Omega \ S \cos\theta \mathcal{A}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu)\mathcal{L}_{BB}(\lambda,\mu,T),$$

= $d\lambda d\Omega \ S \cos\theta \mathcal{L}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu,T),$ (6.2)

avec S la taille de la source et θ l'angle d'émission formé par la normale à cette surface et la direction d'émission **u**.

La loi de Kirchhoff indique non seulement qu'il faut maximiser l'absorptivité dans la couche des émetteurs (à la longueur d'onde d'émission) pour maximiser l'intensité émise mais également que les propriétés de directivité, de polarisation et de spectre sont inclues dans l'absorption. On peut donc exalter l'émission grâce à un couplage résonant à des modes et faire de l'ingénierie de ces modes pour que le faisceau de lumière émise soit directif. Rappelons que la directivité de la lumière émise est intrinsèquement liée aux propriétés de cohérence spatiale au niveau des émetteurs, comme cela a été présenté dans le chapitre d'introduction. Ainsi, en utilisant la cohérence spatiale induite par la propagation de modes délocalisés dans la métasurface, telles que des plasmons polaritons, il devient possible de réaliser une source directive dans le visible à partir de fluorophores déposés dans la métasurface. Il suffit pour cela de coupler les modes délocalisés aux modes propagatifs du vide à l'aide notamment d'un réseau.

Or, l'utilisation de métal pour une métasurface plasmonique engendre nécessairement des pertes ohmiques importantes. Afin de maximiser l'émission de lumière, il faut donc concevoir numériquement une métasurface dans laquelle les pertes se concentrent majoritairement dans la couche d'émetteurs (cf équation (6.1)) et non pas dans le métal. Pour cela, on cherche à se rapprocher du couplage critique, qui correspond à la situation où l'absorption est maximale dans le système {réseau métallique + émetteurs}. Cette situation correspond au cas optimal où les pertes radiatives du mode sont égales aux pertes ohmiques. Cela revient à avoir une réflectivité nulle. La deuxième étape revient ensuite à trouver les paramètres géométriques du réseau de façon à maximiser les pertes ohmiques dans les émetteurs et minimiser les pertes dans le métal. Dans le même temps, on ajuste les paramètres du réseau de façon à avoir une émission directive, ce qui assure une source optimisée et directive.

Usuellement, les métasurfaces émettrices sont conçues numériquement en cherchant l'intensité émise par un émetteur unique déposé sur la métasurface en le modélisant par un dipôle. Son émission est notamment proportionnelle au taux d'excitation, à son efficacité quantique et à l'efficacité d'extraction [22, 30]. L'émission totale d'une assemblée d'émetteurs déposée sur une métasurface est ensuite obtenue en sommant les intensités générées par les dipôles placés à différentes positions sur la métasurface et pour toutes les orientations possibles. Cela peut notamment se faire avec la méthode des éléments finis [124]. Cette méthode ne permet pas de prédire la puissance émise dans l'absolu, contrairement à la loi de Kirchhoff. Cette dernière peut ainsi être vue comme un nouvel outil d'ingénierie permettant d'optimiser l'efficacité de la source en optimisant l'absorptivité dans la couche des émetteurs.

Soulignons à ce stade que c'est précisément ce qui est recherché lorsque des métasurfaces sont conçues pour détecter des composants (notamment avec la spectroscopie SEIRA, "Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy", basée sur l'exaltation de champ). Le but est en effet de maximiser l'absorption d'une substance pour mieux la détecter. Comme précisé précédemment, maximiser l'absorption peut se faire en se plaçant en couplage critique. Pourtant, l'approche couramment employée dans la conception de ces métasurfaces consiste à ajuster les paramètres du réseau métallique sans les absorbeurs, à chercher à obtenir une résonance étroite [165], puis à rajouter les absorbeurs, en supposant que ces derniers ne perturberont pas le résonateur [166]. En réalisant une surface résonante, le champ ainsi exalté permettrait une absorption maximale par les absorbeurs une fois déposés. Or cette méthode perturbative ne prend pas en compte l'action des absorbeurs sur le champ, qui modifient le régime de couplage. Si l'on considère une métasurface en régime critique en l'absence d'absorbeurs, alors, elle ne sera plus en régime critique en présence d'absorbeur. En outre, se placer au couplage critique pour le réseau métallique implique une grande absorption dans le métal mais n'implique pas nécessairement un champ maximal en dehors, là où seront placés les absorbeurs. Il est ainsi nécessaire de concevoir une métasurface en présence des absorbeurs, de façon à maximiser l'absorption dans cette couche et minimiser l'absorption dans le métal. Il faut donc distinguer le régime de couplage critique avec et sans absorbeurs.

Une autre approche consisterait à se placer en régime de surcouplage pour la métasurface sans absorbeurs. De cette façon, les pertes radiatives seraient supérieures aux pertes non radiatives. Le dépôt d'absorbeurs, en rajoutant des pertes ohmiques, tendrait à ramener le système au couplage critique. Être en régime de sur-couplage pour le réseau métallique seul a notamment l'intérêt de présenter une résonance large dans le métal, dont la largeur est contrôlée par les pertes radiatives : la condition de couplage critique en présence des absorbeurs devrait être vérifiée sur une large gamme spectrale. Le choix de l'indice des absorbeurs n'est donc pas critique [166].

Toutes les simulations d'absorption présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur Matlab avec la bibliothèque Reticolo, développée par Philippe Lalanne et Jean-Paul Hugonin [167]. Ces codes Reticolo ont été développés en particulier pour la résolution des équations de Maxwell dans des systèmes périodiques stratifiés. On utilise pour cela la méthode RCWA ("Rigorous Coupled Wave Analysis") qui consiste à décomposer la structure et les champs électromagnétiques en série de Fourier-Floquet.

6.3 . Les fluorophores utilisés : des nanoplaquettes

Nous avons choisi d'utiliser des nanoplaquettes comme émetteurs couplés à une métasurface pour réaliser de l'émission de lumière directive. Ces nanoplaquettes sont des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux, aussi connus comme puits quantiques en solution, dont les propriétés optiques dépendent principalement de leur taille. Ce sont des matériaux de forme

rectangulaire dont les dimensions peuvent être contrôlées au nanomètre près. Contrairement aux boîtes quantiques qui présentent un confinement (et donc une discrétisation des niveaux d'énergie) dans les trois dimensions, les nanoplaquettes ne sont confinées que dans une seule dimension, donnée par son épaisseur. La première synthèse contrôlée de nanoplaquettes en CdSe, CdS et CdTe a été réalisée en 2011 par une équipe de l'ESPCI [168]. Comme l'épaisseur des nanoplaquettes impose l'énergie de l'exciton et donc la longueur d'onde d'émission, cela permet une grande accordabilité sur une large gamme spectrale et permet d'obtenir des assemblées de nanoplaquettes avec une faible largeur spectrale inhomogène. Le pic de photoluminescence est notamment plus fin que celui obtenu avec des boîtes quantiques (de l'ordre de 20-40 nm de largeur à mi-hauteur pour les nanoplaquettes [169]). Ces dernières ont en outre l'avantage de présenter une force d'oscillateur élevée. Ces émetteurs ont ensuite été améliorés en rajoutant une enveloppe. On parle alors de nanoplaquettes cœur/coquille ("core/shell") [170, 171]. Si l'épaisseur du cœur détermine la taille du puits quantique, la coquille influe quant à elle sur la barrière de potentiel. Cela présente de nombreux avantages. Tout d'abord, cette coquille permet de protéger l'exciton des défauts de surface, ce qui permet d'améliorer grandement l'efficacité quantique [170]. Un rendement quantique de 80 % à température ambiante a notamment été obtenu pour des nanoplaquettes cœur/coquille en CdSe/CdZnS [171], ce qui se traduit par des émetteurs très brillants. Elles sont en outre plus robustes, plus résistantes au photo-blanchiment et au clignotement ("blinking") lors de l'émission de lumière [170].

Toutes ces caractéristiques, ainsi qu'un faible coût de synthèse, en ont fait des outils de choix pour réaliser de nouvelles sources de lumière, comme la réalisation de diodes laser ou de LEDs de meilleure pureté spectrale [169, 172, 173] ou avec de nouvelles propriétés spectrales [174], pour l'étude du couplage fort [132] ou encore pour la photodétection [169].

Les nanoplaquettes que nous utilisons ont été synthétisées à l'ESPCI par Corentin Dabard et Sandrine Ithurria. Il s'agit de nanoplaquettes cœur/coquille, avec un cœur composé de 4 monocouches de CdSe et entouré par une coquille de $\sim 4-5$ monocouches de ZnS de part et d'autre, le tout en solution dans du toluène. Les nanoplaquettes sont également recouvertes de ligands, majoritairement des ligands oléates. Le schéma d'une nanoplaquette est présenté sur la figure 6.1a. Les dimensions sont issues de l'image TEM donnée sur la figure 6.1b. Les spectres d'émission et d'absorption normalisés sont tracés sur la figure 6.1c. Ces données expérimentales ont été obtenues par Corentin Dabard en diluant 20 µL de solution de nanoplaquettes dans 3 mL de toluène. Ces spectres permettent d'évaluer le décalage de Stokes comme la différence du maximum d'émission (représenté par la ligne verticale en pointillés rouges) et le maximum d'absorption (représenté par la ligne verticale en pointillés bleus). On mesure ainsi un décalage de Stokes de 20 nm, soit 70 meV. Le rendement quantique a quant à lui été évalué à 50-55 %.

Dans un premier temps, on utilisera l'indice des nanoplaquettes obtenu par Ilan Shlesinger à partir d'ajustement sur les cartes de réflectivité en couplage fort [132] pour optimiser numériquement des métasurfaces directives. Il s'agit d'un indice Lorentzien, utilisé pour des nanoplaquettes émettant autour de 608 nm. Bien que cet indice ne permette pas d'obtenir l'émission à partir de la loi de Kirchhoff, comme on a pu le montrer dans le chapitre 4, on peut tout de même l'utiliser pour optimiser les paramètres des métasurfaces à partir de calculs d'absorptivité, à la longueur d'onde d'émission des nanoplaquettes.



Figure 6.1 – a) Schéma d'une nanoplaquette cœur/coquille en CdSe/ZnS. Les ligands ne sont pas représentés sur ce schéma. (b) Image TEM des nanoplaquettes de CdSe/ZnS. (c) Absorbance et spectre d'émission normalisé des nanoplaquettes, en solution dans le toluène, conduisant à un décalage de Stokes de 20 nm, pour un pic d'absorption à 585 nm (ligne verticale en pointillés bleus) et un pic d'émission à 605 nm (ligne verticale en pointillés rouges). Ces données expérimentales ont été obtenues par Corentin Dabard (ESPCI).

6.4 . Banc de caractérisation

La métasurface est caractérisée sur le montage expérimental présenté sur la figure 6.2 qui permet d'imager le plan de Fourier de l'objectif sur la fente d'entrée du spectromètre. Ce système d'imagerie permet de caractériser le spectre angulaire de la lumière émise. En effet, tous les rayons émis dans une direction donnée sont focalisés en un seul point dans ce plan de Fourier, comme représenté sur le schéma de la figure 6.3. La fente d'entrée du spectromètre permet ensuite de ne sélectionner qu'une partie de l'image du plan de Fourier, à savoir l'émission à $k_y = 0 \ \mu m^{-1}$ pour $\Phi = 0^{\circ}$. Un système d'imagerie interne au spectromètre permet ensuite de disperser spectralement l'image à l'aide d'un réseau, ce qui permet de graduer le spectre en longueurs d'onde. On obtient ainsi l'image de la photoluminescence émise en fonction de k_x et λ sur une caméra CCD (refroidie à -70 °C pour limiter le bruit d'obscurité). Ce système d'imagerie permet ainsi de caractériser à la fois le spectre et la directivité de la lumière émise.



Figure 6.2 – Photo du montage d'imagerie du plan de Fourier. Le plan de Fourier est conjugué à la fente d'entrée du spectromètre. Un réseau dans le spectromètre permet ensuite de disperser la lumière et un système optique interne pemet ensuite d'imager cette image sur une caméra CCD refroidie à -70°C. Le trajet de la photoluminescence depuis le plan de Fourier est représenté en rouge, celui du signal de pompe est représenté en bleu. Les lentilles sont représentées par la lettre (L), les miroirs par la lettre (M) et le polariseur par la lettre (P).

L'échantillon est pompé à 436 nm - une fréquence à laquelle l'absorption par les nanoplaquettes est élevée (cf figure 6.1) - à partir d'une source à vapeur de mercure et d'un filtre d'excitation permettant d'isoler ce pic de l'ensemble du spectre. On récupère la photoluminescence en coupant le signal de pompe à l'aide d'un miroir dichroïque, qui permet de réfléchir le signal de pompe dont la longueur d'onde est inférieure à $\lambda_{MD} = 510$ nm et transmettre le faisceau de photoluminescence dont la longueur d'onde est supérieure à λ_{MD} . Le trajet de la lumière est représenté en rouge depuis le plan de Fourier pour la photoluminescence et en bleu pour le signal de pompe sur la figure 6.2.

On utilise un objectif de microscope Olympus de grande ouverture numérique ON = 0,75, et de grossissement $\times 40$, conçu pour travailler en configuration infini-foyer. Cet objectif nous permet de sonder une zone de $\sim 112 \ \mu m$ de diamètre et de collecter des rayons émis avec un angle maximal d'émission par rapport à la normale θ_{max} de 48,6°.

Le choix des optiques a été fait de façon à imager la moitié du plan de Fourier sur la caméra CCD du spectromètre afin d'avoir la plus grande résolution angulaire possible. Le diamètre du plan de Fourier est donné par $\Phi_{PF} = f'_{obi} \times ON$, soit $\Phi_{PF} = 3,38$ mm. En effet la lentille de tube des microscopes Olympus a une focale de 180 mm, ce qui conduit à une focale de 4,5 mm pour notre objectif. D'autre part, le détecteur de la caméra CCD utilisée mesure 3,8 mm de hauteur pour 256 pixels. Ainsi, en imposant un grandissement de 1 pour les optiques, on s'assure d'imager un peu plus de la moitié du plan de Fourier. Nous avons également vérifié que le grandissement interne du spectromètre était de 1. Imager une zone légèrement plus grande que la moitié du plan de Fourier permet notamment de repérer avec précision le centre du plan de Fourier et ainsi de calibrer les axes. On utilise pour cela un laser He-Ne à 633 nm focalisé dans le plan de Fourier. Les étapes de calibration avec le laser sont données en annexe D. En outre, les lentilles sont placées de façon à rendre le système optique "télécentrique image", ce qui permet d'avoir un grandissement homogène dans le champ de vision et évite notamment de déformer les objets proches des bords du champ. Ce point est essentiel lorsque l'on cherche à connaître avec précision la répartition angulaire d'intensité. Pour cela, on place les lentilles de façon à ce que le plan focal image d'une lentille donnée soit confondu avec le plan focal objet de la suivante, comme montré sur le schéma du montage optique de la figure 6.3.



Figure 6.3 – Schéma du montage optique expérimental. La conjugaison d'un faisceau émis dans une direction θ par le système optique est représentée en rouge.

Soulignons à ce stade que les graduations du plan de Fourier sont directement proportionnelles aux vecteurs d'onde $k_x = k_0 \sin(\theta) \cos(\phi)$ et $k_y = k_0 \sin(\theta) \sin(\phi)$, avec

$$\begin{cases} X = \frac{f'_{\rm obj}k_{\rm x}}{k_0}, \\ Y = \frac{f'_{\rm obj}k_{\rm y}}{k_0}. \end{cases}$$
(6.3)

La puissance étant mesurée dans le plan de Fourier en (k_x, k_y) , on peut comparer les résultats expérimentaux avec les simulations numériques en effectuant le changement de variable $(\theta, \Phi) \rightarrow (k_x, k_y)$ dans la loi de Kirchhoff locale, comme cela a été fait dans les chapitres précédents, ce qui donne $dk_x dk_y = d\Omega \cos(\theta)$.

De cette manière, la puissance émise théorique se réécrit donc sous la forme

$$d^{3}P_{e}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda) = d\lambda dk_{x}dk_{y}S\mathcal{A}^{(l)}(\mathbf{u},\lambda,\mu)\mathcal{L}_{BB}(\lambda,\mu,T).$$
(6.4)

6.5 . Conception et réalisation de sources directives 1D en or

6.5.1 . Optimisation théorique d'une métasurface directive 1D

On choisit dans un premier temps de réaliser une métasurface plasmonique en or. Il s'agit d'un métal couramment utilisé dans les processus de fabrication qui présente l'avantage de ne pas s'oxyder. On choisit de réaliser un réseau métallique lamellaire (1D), à l'image de ce qui a été fait dans le cadre de l'émission thermique [47]. Le schéma de la métasurface est présenté sur le schéma de la figure 6.4. On fera référence à ce réseau en l'appelant réseau 1D. Ce type de métasurface permet a priori la diffraction de plasmons de surface existant à l'interface entre l'or et la couche de fluorophores et utilise les propriétés de cohérence spatiale des plasmons pour obtenir de la directivité. On calcule ainsi avec la méthode RCWA l'absorption dans la couche de nanoplaquettes lorsque la structure est éclairée par une onde plane incidente avec un angle et une longueur d'onde que l'on fait varier. Les calculs RCWA sont menés avec 41 harmoniques spatiales en polarisation Transverse Magnétique (TM) et Transverse Électrique (TE) pour $\Phi = 0^{\circ}$ (cf figure 6.4). On peut ainsi calculer l'absorptivité en fonction de l'angle d'incidence, du spectre et de la polarisation TE ou TM (cf figure 6.5). On joue alors sur les pertes dans les nanoplaquettes en modifiant les paramètres géométriques du réseau $\{h_{\rm res},$ $l_{
m res}$, $p_{
m res}$ } et l'épaisseur du dépôt de nanoplaquettes $\{h_{
m top-Nps}\}$. Les paramètres que nous avons choisis permettent de maximiser l'absorption dans les émetteurs tout en obtenant une émission directive dans les deux polarisations. Ils sont présentés dans le tableau 6.1.

paramètres du réseau 1D d'or	$h_{\rm res}$	$l_{\rm res}$	$p_{\rm res}$	$h_{\rm top-Nps}$
dimensions (nm)	100	336	575	30

 Table 6.1 – Paramètres géométriques de la métasurface d'or recouverte de nanoplaquettes, issus de simulations numériques visant à maximiser l'absorption dans la couche de nanoplaquettes tout en réalisant une émission directive.

L'épaisseur $h_{top-Nps} = 30$ nm correspond au résultat optimal dû au compromis entre une absorption élevée (plus l'épaisseur de la couche augmente, plus l'absorption sera élevée) et une absorption directive. Les résultats d'absorption sont présentés sur la figure 6.5. On observe alors bien une absorption directive à la fois dans la polarisation TE et polarisation TM, ce qui conduit à une absorption (et donc une émission par réciprocité) directive, y compris pour une lumière non-polarisée. Ceci indique que l'excitation d'un plasmon n'est pas le seul mécanisme mis en jeu. Nous analyserons ces résultats plus loin. On obtient ainsi une émission directive non-polarisée avec une demi-largeur à mi-hauteur de 24,3° et une absorptivité de 0,38.



Figure 6.4 – Schéma de la métasurface 1D composée de nanoplaquettes (Nps) déposées sur un réseau 1D d'or, le tout sur un substrat d'or. Φ correspond à l'angle entre le plan d'incidence et l'axe x, θ à l'angle entre la direction de propagation et l'axe vertical z. Sont également représentés les vecteurs unitaires \mathbf{u}_{TM} et \mathbf{u}_{TE} portant les champs polarisés Transverse Magnétique (TM) et Transverse Électrique (TE) respectivement.



Figure 6.5 – Diagrammes d'absorption théoriques $\mathcal{A}(-\mathbf{u}, \lambda)$ obtenus à la longueur d'onde d'émission des nanoplaquettes ($\lambda = 605$ nm) en (a) TE, (b) TM et (c) non-polarisée (moyenne TE+TM) pour un réseau 1D d'or recouvert de nanoplaquettes avec les paramètres suivants : $h_{res} = 100$ nm, $h_{top-Nps} = 30$ nm, $l_{res} = 336$ nm, $p_{res} = 575$ nm. Les lignes vertes correspondent à l'angle maximal pouvant être collecté dans le système expérimental avec $\theta_{max} = \pm \arcsin(ON)$.

Afin d'évaluer l'exaltation d'absorption générée par la présence de la métasurface, nous avons évalué l'absorption à $\theta = 0^{\circ}$, $\Phi = 0^{\circ}$ en présence de la métasurface et lorsque qu'une couche de 130 nm est déposée sur un substrat d'or non texturé ou lorsqu'elle est déposée sur du verre. Cette épaisseur de 130 nm est choisie pour correspondre à la hauteur totale des nanoplaquettes en présence de la métasurface. Ces calculs d'absorption permettent ainsi de définir deux ratios : R_{Au}^{res} comme le rapport de l'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm sur la métasurface d'or et l'absorption dans les nanoplaquettes déposées sur un substrat infini d'or et R_{verre}^{res} comme le rapport de l'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm sur la métasurface d'or et l'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm sur la métasurface d'or et l'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm sur la métasurface d'or et l'absorption dans les nanoplaquettes déposées sur un substrat infini d'or et R'verre comme le rapport de l'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm sur la métasurface d'or et l'absorption dans les nanoplaquettes déposées sur un substrat infini de verre. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.2 pour les deux polarisations TE, TM et pour une lumière non-polarisée (comme la moyenne des absorptions en TE et TM).

polarisation	TE	TM	lumière non-polarisée
$R_{ m Au}^{ m res}(\lambda=~605~{ m nm}, heta=0^{\circ})$	2, 3	2,0	2,1
$R_{\text{verre}}^{\text{res}}(\lambda = 605 \text{ nm}, \theta = 0^{\circ})$	3, 8	3, 3	3, 6

Table 6.2 – Exaltation d'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm, pour $\theta_i \Phi = 0^\circ$ en présence de la métasurface d'or, comparée à l'absorption sur un substrat non texturé d'or R_{Au}^{res} ou sur un substrat de verre R_{verre}^{res} .

On observe ainsi une exaltation d'absorption, et donc d'émission, au moins d'un facteur 2 dans le cas non-polarisé.

6.5.2 . Fabrication des échantillons en salle blanche

Une fois la géométrie de l'échantillon choisie, nous procédons à sa fabrication en salle blanche avec le procédé de lift-off. Les étapes de ce procédé sont résumées sur le schéma de la figure 6.6.



Figure 6.6 – Schéma du procédé de lift-off. (a) Dépôt d'une résine sur le substrat. (b) Écriture d'un motif par lithographie électronique. (c) Dépôt de métal sur la résine texturée. (d) Lift-off i.e. retrait de la résine et obtention du motif final.

La fabrication de la métasurface métallique s'est faite au C2N en collaboration avec Jean-René Coudevylle, qui m'a formée sur les étapes de fabrication (hormis sur l'écriture et les dépôts métalliques). Les dépôts métalliques ont été réalisés par Jean-René Coudevylle, Teo Baptiste, Laurent Couraud ou Laetitia Leroy en fonction des disponibilités de chacun. J'ai ensuite effectué les dépôts de nanoplaquettes en salle blanche dans les locaux de Thalès, après avoir été formée par Anne-Lise Coutrot.

On réalise dans un premier temps des cadres avec le procédé de lift-off pour isoler les réseaux et les repérer rapidement visuellement. On effectue ensuite la fabrication des réseaux au centre des cadres, comme on peut le voir sur le schéma de la figure 6.7 (qui n'est pas à l'échelle). Les échantillons sont réalisés sur des wafers en silicium de 2 pouces, épais de $280 \mu m$.



Figure 6.7 – Schéma de l'échantillon, (a) vue en coupe, (b) vue de dessus.

• Fabrication des cadres

- 1. Préparation de la surface pour la lithographie électronique (cf figure 6.6a).
 - Dépôt de la résine AZ-nLOF 2020 par enduction centrifuge (6000 trs/min 2000 trs/min/s pendant 60'') sur un substrat en silicium.
 - Recuit à 105°C pendant 60".
- 2. Lithographie électronique de la résine (cf figure 6.6b).
 - Écriture du cadre par lithographie électronique (EBPG 5200, électrons accélérés à 100 keV, courant de 20 nA pour une dose de 70 μ C/cm²).
 - Recuit à 105 °C pendant 60" permettant de rendre la résine négative.

- Développement de la résine dans le développeur MF-26A pendant 35" puis rinçage dans un bac à débordement.
- 3. Dépôt métallique (cf figure 6.6c).
 - Dépôt métallique d'une couche d'accroche de 5 nm de titane, puis dépôt de 200 nm d'or par évaporation par faisceau électronique (dépôt à 0,1 nm/s).
- 4. Lift-off (cf figure 6.6d).
 - Lift off dans un bain de butanone (au moins 1h) puis rinçage à l'IPA.
- Fabrication des réseaux
- 1. Préparation de la surface pour la lithographie électronique (cf figure 6.6a).
 - Dépôt de la résine Csar 200 (ARP 6200-0.09) par enduction centrifuge (4000 trs/min 2000 trs/min/s pendant 60'').
 - Recuit à 180°C pendant 2'.
- 2. Lithographie électronique de la résine (cf figure 6.6b).
 - Écriture des réseaux sur des zones de taille 600x600 μm² par lithographie électronique (EBPG 5200, électrons accélérés à 100 keV, courant de 4 nA pour une dose de 280 μC/cm²).
 - Développement de la résine dans le développeur AR600-546 pendant 1'30 puis rinçage dans l'IPA pendant 30".
- 3. Dépôt métallique (cf figure 6.6c).
 - Dépôt de 100 nm d'or par évaporation par faisceau électronique (dépôt à 0,1 nm/s)
- 4. Lift-off (cf figure 6.6d).
 - Lift off dans un bain de butanone (au moins 2h) puis rinçage à l'IPA et passage aux ultra-sons si besoin (15" force 5).

Une fois l'échantillon réalisé, ses dimensions sont vérifiées au microscope électronique à balayage (MEB), dont les images sont données sur la figure 6.8. J'ai été formée par Fabien Bayle pour l'utiliser de façon autonome. La hauteur a été vérifiée en inclinant l'échantillon à 45° (figure 6.8c) ainsi qu'au microscope à force atomique (AFM), sur lequel j'ai été formée par Christophe David. On remarque que les bandes sont plus larges à la base que sur le haut, ce qui conduit à une variation de largeur de 336 nm à la base à 285 nm en haut. Les paramètres géométriques du réseau d'or sont présentés dans le tableau 6.3.



Figure 6.8 – Images MEB d'un réseau 1D d'or de période (a-b) 575 nm ou (c) 560 nm. Images réalisées au C2N sur le MEB Verios pour différents grossissements : (a) x 10 000, (b) x 65 000 et (c) x 65 000, inclinaison de 45°. L'image (c) a permis de vérifier la hauteur des échantillons.

paramètres du réseau 1D expérimental	$h_{\rm res}$	$l_{ m res}$	$p_{\rm res}$
dimensions (nm)	100	[285 - 336]	575

Table 6.3 - Paramètres géométriques du réseau d'or expérimental.

On réalise plusieurs fois cet échantillon afin de faire des dépôts de nanoplaquettes d'épaisseur variable, jusqu'à obtenir la bonne directivité. Les paramètres d'enduction centrifuge optimaux sont les suivants : on dépose 200 µL de solution de nanoplaquettes dans du toluène de concentration $C \approx 3.8 \times 10^{-3}$ g.mL⁻¹ sur 1/4 de wafer sur lequel ont été écrits 4 réseaux, que l'on fait tourner à 450 trs/min pendant 30 secondes, avec une phase d'accélération de 5 secondes. La photo de l'échantillon final est présentée sur la figure 6.9.



Figure 6.9 – Photographie des réseaux d'or recouverts de nanoplaquettes. Ici quatre réseaux ont été réalisés pour des périodes allant de 560 à 575 nm, par pas de 5 nm.

Une fois l'échantillon réalisé en salle blanche, il est caractérisé en spectre et directivité dans notre salle de manipulation à l'Institut d'Optique.

6.5.3 . Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 6.10, pour deux orientations du polariseur placé sur le trajet optique (cf figure 6.2), ou sans polariseur.

La première ligne (figures 6.11a-c) correspond à l'image du plan de Fourier, la deuxième (figures 6.11d-f) à la carte de photoluminescence obtenue sur la caméra du spectromètre, en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde k_x . Ces deux lignes correspondent à l'émission par la métasurface dont les dimensions sont données dans le tableau 6.3. La 3^e ligne (figures 6.11g-i) correspond en revanche à la carte de photoluminescence expérimentale des nanoplaquettes déposées sur de l'or non texturé, permettant de comparer la directivité de la lumière induite par le réseau métallique. Enfin, la dernière ligne (figures 6.11j-l) correspond au diagramme de rayonnement de la puissance expérimentale de la source, évaluée à la longueur d'onde du maximum d'émission λ_{max} représentée par une ligne en pointillés noirs sur les cartes de photoluminescence. La première colonne correspond à l'axe du polariseur placé selon l'axe y. En choisissant $\Phi = 0^{\circ}$ et en plaçant les lignes du réseau selon l'axe y, la fente du spectromètre sélectionne la polarisation TE. La deuxième colonne correspond à l'axe du polariseur placé selon l'axe x. Dans la même configuration, la fente du spectromètre sélectionne la polarisation TM. La dernière colonne correspond au cas sans polariseur, obtenue en faisant la somme des polarisations TE et TM. Cela a notamment nécessité de corriger la différence de réflexion au niveau du miroir dichroïque incliné à 45° (voir annexe D).



Figure 6.10 – Résultats expérimentaux de photoluminescence des nanoplaquettes déposées sur la métasurface d'or (a-f) ou sur une couche non texturée d'or (g-i) en fonction de l'orientation du polariseur représentée par une flèche bleue, placée selon l'axe des y (i.e. le long des lignes du réseau) sur les figures de la 1^{ère} colonne et selon l'axe des x (i.e. perpendiculairement aux lignes du réseau) sur les figures de la 2^e colonne. Ces axes sont définis sur la figure 6.4. La 3^e colonne présente les résultats sans polariseur. Les figures (a-c) correspondent aux images du plan de Fourier obtenues sur la caméra CCD extérieure au spectromètre (cf figure 6.2). La fente d'entrée du spectromètre est représentée schématiquement par le rectangle noir et permet de ne sélectionner que les composantes k_x . Les figures (d-i) correspondent aux cartes de photoluminescence obtenues sur la caméra du spectromètre en fonction de l'énergie et de k_x , lorsque les nanoplaquettes sont déposées sur le réseau métallique (d-f) ou sur de l'or non texturé (g-i). Les figures (j-i) correspondent aux diagrammes de rayonnement obtenus aux maxima d'émission (représentés par les lignes horizontales en pointillés noirs sur les figures (d-i)) lorsque les nanoplaquettes sont déposées sur le réseau métallique (en rouge) ou sur de l'or non texturé (en bleu). Les figures (d,g,j) correspondent à la polarisation TE, les figures (e,h,k) correspondent à la polarisation TE, les figures (e,h,k) correspondent à la gonarisation TE et TM. Les lignes vertes représentent la ligne de lumière repliée par le réseau.

On obtient ainsi expérimentalement une émission directive dans un plan dont la demilargeur à mi-hauteur vaut 34,8° pour la polarisation TE, 6,5° pour la polarisation TM et 12,0° sans polariseur.

Afin de comparer qualitativement les simulations théoriques des résultats expérimentaux, nous avons superposé les diagrammes de rayonnement expérimentaux et les diagrammes d'absorption obtenus aux maxima d'intensité sur la figure 6.11.



Figure 6.11 – Diagrammes de rayonnement de luminance expérimentale (en rouge) et d'absorption théorique (en bleu) pour (a) la polarisation TE, (b) la polarisation TM et (c) lumière non-polarisée. Les simulations théoriques ont été faites avec $h_{\rm res}^{\rm th} = 100$ nm, $l_{\rm res}^{\rm th} = 336$ nm, $p_{\rm res}^{\rm th} = 575$ nm et $h_{\rm top-Nps}^{\rm th} = 30$ nm. Les lignes vertes correspondent à l'angle maximal pouvant être collecté dans le système expérimental avec $\theta_{\rm max} = \pm \arcsin(ON)$.

On note ainsi un bon accord quantitatif entre la théorie et l'expérience. Soulignons cependant qu'on ne s'attend pas à avoir un accord parfait entre les deux. D'une part, le modèle d'indice lorentzien n'a pas été ajusté avec les nanoplaquettes que nous utilisons. D'autre part, les mesures au MEB témoignent de bords inclinés pour les bandes d'or constituant le réseau métallique que nos simulations ne prennent pas en compte. Nous avons vérifié que les simulations de réseaux avec des bords droits pour des largeurs de bande correspondant à la mesure de la base (336 nm), à mi-hauteur (311 nm) ou en haut des bandes (285 nm) ne changeaient pas significativement les résultats de directivité, et nous avons choisi de montrer les résultats pour une largeur de 336 nm, dont les résultats numériques donnent le meilleur accord avec l'expérience.

6.5.4 . Discussion sur l'origine de la directivité

On remarque sur la figure 6.10 que le pic d'émission correspond au croisement entre l'émission et la ligne de lumière repliée, tracée en vert. Afin de mieux comprendre l'origine de la directivité observée, on peut rechercher les modes existants dans ce système, proches de la résonance des nanoplaquettes, à 605 nm.

• Recherche des modes pour un système en couches minces

On peut ainsi commencer par regarder les modes existants dans un système non texturé, composé de 130 nm de nanoplaquettes sur de l'or infini. Les relations de dispersion tracées sur les figures 6.12 sont obtenues en cherchant les pôles des facteurs de réflexion lorsqu'on envoie une onde plane sur le système, pour différentes valeurs d'angles d'incidence et de longueurs d'onde, en fonction de la polarisation.



Figure 6.12 – Relations de dispersion obtenues en énergie complexe pour un système composé de 130 nm de nanoplaquettes sur de l'or infini pour (a) des modes TM et (b) des modes TE.

La distribution spatiale des champs, obtenue à $\lambda=605$ nm, est représentée sur les figures 6.13.



Figure 6.13 – Structure spatiale des champs obtenus à la longueur d'onde d'émission des nanoplaquettes (à 605 nm), pour un système composé de 130 nm de nanoplaquettes sur de l'or infini, pour (a) un mode TM et (b) un mode TE.

On remarque qu'il existe ainsi à la longueur d'onde des nanoplaquettes (à 605 nm i.e. 2,049 eV) un mode plasmonique - perturbé par l'épaisseur finie de nanoplaquettes - en polarisation TM (figure 6.13a) et un mode guidé dans la couche d'émetteurs en polarisation TE (figure 6.13b).

• Recherche des modes pour un système texturé

On cherche maintenant les modes pour le système texturé. Pour cela, on place une source dans le système et on recherche les pôles du champ produit par la source sur elle-même. Les relations de dispersion sont tracées sur la figure 6.14. Les relations de dispersion obtenues en présence du réseau peuvent se voir en première approximation comme le repliement des relations de dispersion du système en couches minces dans la zone de Brillouin (représentée par les deux lignes verticales en tirets noirs des figures 6.14a,b). Il apparaît plusieurs branches, comme on peut le voir sur les inserts des figures 6.14a et b. Pour identifier les modes correspondants à ces branches, les distributions spatiales des champs sont représentées sur les figures 6.15 et 6.15 pour les polarisations TM et TE respectivement.



Figure 6.14 – Relation de dispersion pour un réseau 1D d'or recouvert de nanoplaquettes avec les paramètres suivants : $h_{res} = 100 \text{ nm}, h_{top-Nps} = 30 \text{ nm}, l_{res} = 336 \text{ nm}, p_{res} = 575 \text{ nm}.$ (a) en polarisation TM et (b) en polarisation TE. Les lignes en tirets noirs correspondent aux limites de la zone de Brillouin. Les lignes oranges en traits pleins correspondent aux lignes de lumière et celles en tirets oranges correspondent aux lignes de lumières repliées. Les numéros des branches sont données par ordre d'énergie croissant pour $k_{\parallel} = 0 \ \mu m^{-1}$. Le zoom des branches entre 2,04 et 2,06 eV est rajouté en insert.



Figure 6.15 – Distribution spatiale des champs (en module carré) en $k_{\parallel} \approx 0 \ \mu m^{-1}$ des modes TM des branches 2 et 3 de la figure 6.14a, pour (a) et (b) respectivement. La structure du réseau est représentée en pointillés blancs.



Figure 6.16 – Distribution spatiale des champs (en module carré) en $k_{\parallel} \approx 0 \,\mu m^{-1}$ pour (a-b) les modes TE des branches 2 et 3 de la figure 6.14a et (c-d) les modes TE des branches 2 et 3 de la figure 6.14b, pour (a) et (b) respectivement. La structure du réseau est représentée en pointillés blancs.

Les champs de la figure 6.15 témoignent de modes plasmoniques. On remarque sur la figure 6.16 qu'il existe des modes de cavité dans les creux du réseau pour la polarisation TE. Ces modes de cavité s'expliquent par les interférences des modes guidés se réfléchissant sur les murs du réseaux. Ces modes de cavité couplés entre eux, parfois connus sous le nom de "spoof plasmons", apparaissent lorsque les murs de la cavité sont suffisamment hauts et sont connus pour exister dans les deux polarisations [175, 176].

• Origine de la directivité

La directivité de la lumière émise s'explique à l'aide du schéma présenté sur la figure 6.17.



Figure 6.17 - Schéma des ordres diffractés par un réseau.

A cause de la périodicité du réseau, on observe des ordres diffractés, représentés par les cônes de lumière en rouge (ordre 0), en jaune (ordre +1) et en bleu (ordre -1). Supposons qu'il existe un mode dont la relation de dispersion est plate à l'énergie E_0 , comme ce qui a été obtenu avec les modes des branches 2 et 3 identifiés dans le paragraphe précédent. Supposons de plus que lorsque ce mode est excité en incidence normale, la réflectivité est proche de 0 car la condition de couplage critique est satisfaite¹. Alors, les pertes radiatives de ce mode sont égales aux pertes ohmiques. Lorsque l'angle d'incidence θ augmente, le vecteur d'onde incident $k_0 \sin(\theta)$ augmente. Dès que l'excitation traverse la ligne de lumière repliée jaune, le réseau diffracte deux ordres (représentés par les cônes rouge et jaune) et non plus un seul (le cône rouge). Les pertes radiatives vont donc augmenter de sorte que la condition de couplage critique n'est plus satisfaite. L'absorption dans la couche d'émetteurs s'en trouve alors diminuée, et par réciprocité l'émission également. Cela permet ainsi d'avoir un maximum d'émission dans un cône de lumière donné par k_0 , et donc de réaliser une source directive. La source sera d'autant plus directive que la zone de repliement à E_0 sera proche de $k_{\parallel} = 0$ μm⁻¹. Il est important de souligner que ce mécanisme de directivité a déjà été exploité pour réaliser des sources thermiques directives en 2015 [163].

6.5.5 . Efficacité radiative expérimentale

Dès l'instant où l'on travaille avec une métasurface métallique induisant des pertes ohmiques, il devient très difficile de mesurer expérimentalement le rendement quantique de la source ("External Quantum Efficiency" - EQE). En effet, si le nombre de photons émis se mesure directement, ce n'est pas le cas de la mesure du nombre de photons absorbés. Il est en effet extrêmement difficile de dissocier l'absorption par les émetteurs de l'absorption dans le métal. On peut notamment collecter un photocourant dans le cas des semi-conducteurs. Des mesures de rendements quantiques pour des métasurfaces émettrices directives ont pu être réalisées à l'aide d'une sphère intégrante, dans le cas où le substrat est non absorbant [31].

Il reste en revanche possible de caractériser l'efficacité radiative, définie comme le ratio de la puissance émise dans le pic d'émission (en prenant la largeur à mi-hauteur), que l'on appelle $P_{\text{lobe}} = \int_0^{k_{\text{lobe}}} dP_{\text{e}}(k_{\text{x}}, \lambda_0)$, sur la puissance totale [31, 163]. Nous l'avons estimé à la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission, comme cela a été fait dans la référence [31], à partir de la figure 6.18.

^{1.} Nous montrons en annexe D que la métasurface 1D d'or est bien en régime de surcouplage sans les émetteurs et proche du régime de couplage critique en présence des émetteurs.



Figure 6.18 – Puissance expérimentale émise en fonction de k_x au maximum d'émission pour $\lambda_0 = 605$ nm, sans polariseur, pour le réseau 1D d'or recouvert de nanoplaquettes. On peut ainsi définir trois puissances : $P_{\text{lobe}} = \int_0^{k_{\text{lobe}}} dP_e(k_x, \lambda_0)$, $P_{\text{tot}}^{\min} = \int_0^{k_{\text{min}}} dP_e(k_x, \lambda_0)$ et $P_{\text{tot}}^{\max} = \int_0^{k_{\text{max}}} dP_e(k_x, \lambda_0)$.

Comme notre système expérimental limite les angles d'émission par l'ouverture numérique de l'objectif (ON = 0,75), on évalue cette efficacité radiative dans deux cas. Le premier correspond à l'évaluation de la puissance totale émise entre $\theta = 0^{\circ}$ et $\theta = \arcsin ON$. On appelle cette puissance totale $P_{\text{tot}}^{\min} = \int_{0}^{k_{\min}} dP_{e}(k_{x}, \lambda_{0})$. Dans ce cas, on surestime l'efficacité radiative, car on minimise la puissance totale en excluant les angles plus grands que arcsin ON. Le deuxième cas consiste à extrapoler la puissance émise aux angles supérieurs à arcsin ON. On appelle alors cette puissance totale $P_{\text{tot}}^{\max} = \int_{0}^{k_{\max}} dP_{e}(k_{x}, \lambda_{0})$. Dans ce second cas, on sous-estime l'efficacité, car on impose a priori une valeur plus élevée à la puissance émise pour les grands angles. Cela nous permet ainsi d'avoir deux bornes permettant d'encadrer l'efficacité radiative expérimentale. Nous présentons le résultat de l'efficacité radiative dans le cas non-polarisé, mais le même raisonnement peut être reproduit pour les deux polarisations TE et TM.

On trouve ainsi une efficacité radiative comprise entre 27,9% et 37,3%. Cette valeur est à comparer avec les résultats présentés dans la référence [31] pour une polarisation TM, dont les valeurs sont comprises entre 10% et 35%. Il est important de garder en tête que cette efficacité radiative sera toujours inférieure à 1. Un lobe gaussien parfait donnerait par exemple une efficacité de 76%. [31].

Nous avons ainsi montré qu'il était possible de concevoir et réaliser de manière contrôlée des sources photoluminescentes directives, dont l'émission de lumière se fait en première approximation dans un plan (voir les images du plan de Fourier de la figure 6.10).

On peut chercher à améliorer ces sources en essayant d'augmenter davantage l'absorption dans la couche des nanoplaquettes et en réalisant une émission directive non plus dans un plan mais dans un cône de lumière. C'est ce que nous allons voir dans la partie suivante.

6.6 . Conception et réalisation de sources directives 2D en argent

6.6.1 . Optimisation théorique d'une métasurface directive 2D

Afin d'améliorer l'absorption dans la couche de nanoplaquettes, et donc l'émissivité de la source, nous avons changé le métal composant la métasurface, en remplaçant l'or par de l'argent. Ce dernier est couramment utilisé en plasmonique car il s'agit du métal avec le moins de pertes dans le spectre visible [24]. D'autre part, nous sommes passés d'un réseau 1D à un réseau 2D (cf figure 6.19), pour avoir de la directivité y compris en k_y . Cela permet ainsi de passer d'une émission directive dans un plan à une émission directive dans un cône de lumière.



Figure 6.19 – Schéma de la métasurface 2D composée de nanoplaquettes (Nps) déposées sur un réseau 2D d'argent, le tout sur un substrat d'argent. Φ correspond à l'angle entre le plan d'incidence et l'axe x, θ à l'angle entre la direction de propagation et l'axe vertical z. Sont également représentés les vecteurs unitaires \mathbf{u}_{TM} et \mathbf{u}_{TE} portant les champs polarisés Transverse Magnétique (TM) et Transverse Électrique (TE) respectivement.

Afin de concevoir cette source de lumière, nous avons procédé numériquement de la même manière que pour le réseau 1D. Nous avons ainsi commencé par concevoir un réseau 1D d'argent que l'on a ensuite transformé en réseau 2D, en remplaçant les bandes d'argent par des cubes. Nous avons ensuite balayé les paramètres de façon à avoir une émission directive et la plus grande absorption possible dans les nanoplaquettes. Les calculs RCWA sont menés avec $21 \times 21 = 1681$ harmoniques spatiales en polarisation TM et TE pour $\Phi = 0^{\circ}$ (cf figure 6.19). Les paramètres que nous avons choisis sont présentés dans le tableau 6.4 et les diagrammes de rayonnement obtenus pour ces paramètres sont tracés sur la figure 6.20.

paramètres du réseau d'argent 2D	$h_{\rm res}$	$l_{\rm res}$	$p_{\rm res}$	$h_{\rm top-Nps}$
dimensions (nm)	100	460	600	6

Table 6.4 – Paramètres géométriques de la métasurface d'argent recouverte de nanoplaquettes, issus de simulations numériques visant à maximiser l'absorption dans la couche de nanoplaquettes tout en réalisant une émission directive.



Figure 6.20 – Diagrammes d'absorption théoriques $\mathcal{A}(-\mathbf{u}, \lambda)$ obtenus à la longueur d'onde d'émission des nanoplaquettes ($\lambda = 605$ nm) en (a) TE, (b) TM et (c) lumière non-polarisée (moyenne TE+TM) pour un réseau 2D d'argent recouvert de nanoplaquettes avec les paramètres suivants : $h_{\rm res} = 100$ nm, $h_{\rm top-Nps} = 6$ nm, $l_{\rm res} = 460$ nm, $p_{\rm res} = 600$ nm. Les lignes vertes correspondent à l'angle maximal pouvant être collecté dans le système expérimental avec $\theta_{\rm max} = \pm \arcsin(ON)$.

On obtient ainsi une émission directive pour une lumière non-polarisée avec une demilargeur à mi-hauteur de 14,6° et une absorptivité de 0,54. Comme pour le réseau d'or, nous pouvons évaluer l'exaltation d'absorption générée par la présence de la métasurface. Nous calculons ainsi les ratios R_{Ag}^{res} comme le rapport de l'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm sur la métasurface d'argent et l'absorption dans les nanoplaquettes déposées sur un substrat infini d'argent et R_{verre}^{res} comme le rapport de l'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm sur la métasurface d'argent et l'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm sur la métasurface d'argent et l'absorption dans les nanoplaquettes déposées sur un substrat infini de verre. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.5 pour les deux polarisations TE, TM et pour une lumière non-polarisée.

polarisation	TE	TM	lumière non-polarisée
$R_{\rm Ag}^{\rm res}(\lambda = 605 \ {\rm nm}, \theta = 0^{\circ})$	2, 3	2,3	2, 3
$R_{ m verre}^{ m res}(\lambda=~605~{ m nm}, heta=0^{\circ})$	6, 3	6,3	6,3

Table 6.5 – Exaltation d'absorption dans les nanoplaquettes à 605 nm, pour θ , $\Phi = 0^{\circ}$ en présence de la métasurface d'argent, comparée à l'absorption sur un substrat non texturé d'argent R_{Ag}^{res} , ou sur un substrat de verre R_{verre}^{res} .

On observe ainsi une exaltation d'absorption - et donc d'émission - identique dans les deux polarisations TE et TM, d'un facteur 2,3 par rapport à l'absorption des nanoplaquettes sur un substrat infini d'argent et qui augmente à plus de 6 si l'on compare à l'absorption sur du verre. On obtient donc une exaltation plus importante avec cette métasurface par rapport au réseau 1D d'or.

6.6.2 . Fabrication des échantillons en salle blanche

Une fois la géométrie de l'échantillon choisie, nous procédons à la fabrication de l'échantillon en salle blanche avec le procédé de lift-off présenté dans la partie précédente. Cette fois-ci, nous ne réalisons pas de cadre permettant d'isoler les réseaux : la résine réagit avec l'argent et rend son utilisation impossible. Les réseaux restent tout de même bien visibles à l'oeil grâce à la diffraction de la lumière (cf figure 6.21c). Les échantillons sont réalisés sur des wafers en silicium de 2 pouces, épais de $280 \mu m$. Les étapes de fabrication sont détaillées ci-dessous.

• Fabrication des réseaux

- 1. Préparation de la surface pour la lithographie électronique (cf figure 6.6a).
 - Préparation du substrat d'argent. Dépôt métallique sur le substrat de silicium d'une couche de 1 nm de germanium² puis de 200 nm d'argent par évaporation par faisceau électronique (dépôt à 0,1 nm/s).
 - Dépôt de la résine PMMA A4³ par enduction centrifuge (4000 trs/min 2000 trs/min/s pendant 60") sur le substrat d'argent.
 - Recuit à 180 °C pendant 2'.
- 2. Lithographie électronique de la résine (cf figure 6.6b).
 - Écriture des réseaux sur des zones de taille 600x600 μ m² par lithographie électronique (EBPG 5200, électrons accélérés à 100 keV, courant de 5 nA pour une dose de 800 μ C/cm²).
 - Développement dans la solution MIBK :IPA (1 :3) pendant 1' puis rinçage dans l'IPA pendant 30".

^{2.} Cette couche permet de faciliter le mouillage sur l'échantillon et réduire la rugosité.

^{3.} La résine Csar utilisée précédemment pour les réseaux d'or comporte un groupement Chloré qui réagit avec l'argent, ce qui rend son utilisation impossible ici.

- 3. Dépôt métallique (cf figure 6.6c).
 - Dépôt d'une couche de 1 nm de germanium puis dépôt de 100 nm d'argent par évaporation par faisceau électronique (dépôt à 0,1 nm/s).
- 4. Lift-off (cf figure 6.6d).
 - Lift off dans un bain de butanone (toute la nuit) puis rinçage à l'IPA et passage aux ultra-sons si besoin (15" force 5)

Une fois l'échantillon réalisé, ses dimensions sont vérifiées au microscope électronique à balayage (MEB), dont les images sont données sur les figures 6.21(a-b) ainsi qu'au microscope à force atomique (AFM). Comme pour les réseaux d'or, on remarque que les plots d'argent sont plus larges à la base que sur le haut, ce qui conduit à une variation de largeur de 478 nm à la base à 450 nm en haut. Les paramètres du réseau 2D sont présentés dans le tableau 6.6.



Figure 6.21 – (a-b) Images MEB d'un réseau 2D d'argent de période 600 nm. Images réalisées au C2N sur le MEB Verios pour différents grossissements : (a) x 10 000 et (b) x 50 000. (c) Photographie des réseaux d'argent après dépôt des nanoplaquettes. Ici six réseaux ont été réalisés pour des périodes allant de 590 à 610 nm, par pas de 5 nm.

paramètres du réseau 2D d'argent expérimental	$h_{\rm res}$	$l_{\rm res}$	$p_{\rm res}$
dimensions (nm)	100	[450 - 478]	600

Table 6.6 - Paramètres géométriques du réseau d'argent expérimental.

On réalise plusieurs fois cet échantillon afin de faire des dépôts de nanoplaquettes d'épaisseur variable, jusqu'à obtenir la bonne directivité. Les paramètres d'enduction centrifuge optimaux sont les suivants : on dépose 200 μ L de solution de nanoplaquettes dans du toluène de concentration $C \approx 3, 8 \times 10^{-3}$ g.mL⁻¹ sur 1/4 de wafer sur lequel ont été écrits six réseaux, que l'on fait tourner à 500 trs/min pendant 30 secondes, avec une phase d'accélération de 5 secondes. La photo de l'échantillon final est présentée sur la figure 6.21c.

6.6.3 . Résultats expérimentaux

Les échantillons sont ensuite caractérisés sur le banc optique présenté sur la figure 6.2, comme pour les réseaux 1D d'or. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 6.22 pour les deux polarisations TE et TM et sans polariseur.



Figure 6.22 – Résultats expérimentaux de photoluminescence des nanoplaquettes déposées sur la métasurface d'argent (a-f) ou sur une couche non texturée d'argent (g-i) en fonction de l'orientation du polariseur représentée par une flèche bleue, placé selon l'axe des y (1^{ère} colonne) et l'axe des x (2^e colonne), définis sur la figure 6.4. La 3^e colonne présente les résultats sans polariseur. Les figures (a-c) correspondent aux images du plan de Fourier obtenues sur la caméra CCD extérieure au spectromètre (cf figure 6.2). La fente d'entrée du spectromètre sélectionnant uniquement les composantes k_x est représentée schématiquement par le rectangle noir. Les figures (d-i) correspondent aux cartes de photoluminescence obtenues sur la caméra du spectromètre en fonction de l'énergie et de k_x , lorsque les nanoplaquettes sont déposées sur le réseau métallique (d-f) ou sur de l'argent non texturé (g-i). Les figures (j-l) correspondent aux diagrammes de rayonnement obtenus aux maxima d'émission (représentés par les lignes horizontales en pointillés noirs sur les figures (d-i)) lorsque les nanoplaquettes sont déposées sur le réseau métallique (en rouge) ou sur de l'argent non texturé (en bleu). Les figures (d,g,j) correspondent à la polarisation TE, les figures (e,h,k) correspondent à la polarisation TM et les figures (f,i,l) correspondent à la somme des polarisations TE et TM.

On obtient ainsi expérimentalement une émission directive tant en polarisation TE qu'en polarisation TM dans un cône d'émission dont la demi-largeur à mi-hauteur vaut 23,7° pour la polarisation TE, 6,5° pour la polarisation TM et 13,4° sans polariseur.

Afin de comparer qualitativement les simulations théoriques des résultats expérimentaux nous avons superposé les diagrammes de rayonnement expérimentaux et les diagrammes d'absorption obtenus aux maxima d'intensité sur la figure 6.23.

Comme pour le réseau d'or, on note ainsi un bon accord quantitatif entre la théorie et l'expérience.


Figure 6.23 – Diagrammes de rayonnement de luminance expérimentale (en rouge) et d'absorption théorique (en noir) pour (a) la polarisation TE, (b) la polarisation TM et (c) lumière non-polarisée. Les simulations théoriques ont été faites avec $h_{\rm res}^{\rm th} = 100$ nm, $l_{\rm res}^{\rm th} = 460$ nm, $p_{\rm res}^{\rm th} = 600$ nm et $h_{\rm top-Nps}^{\rm th} = 6$ nm. Les lignes vertes correspondent à l'angle maximal pouvant être collecté dans le système expérimental avec $\theta_{\rm max} = \pm \arcsin(ON)$.

6.6.4 . Discussion sur l'origine de la directivité

La directivité observée ici s'explique par le couplage des ondes de surface (relation de dispersion en rouge sur la figure 6.24) avec les modes propagatifs du vide (représentés en gris sur la figure 6.24), comme cela a été décrit dans la référence [109]. Considérons la relation de dispersion tracée en fonction de ω et k_{\parallel} sur la figure 6.24a, caractéristique d'un plasmon de surface se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique.



Figure 6.24 – (a) Relation de dispersion d'un plasmon de surface à l'interface entre une couche métallique non texturée et un diélectrique et sa projection dans le plan (k_x , k_y) à la fréquence ω_0 . (b) Relation de dispersion d'un plasmon sur un réseau 2D, de période p_{res} à une fréquence donnée. Le couplage des ondes propagatives au plasmon se fait selon les arcs de cercle des relations de dispersions dues aux ordres diffractés. Schéma adapté des figures proposées par [109]. *Figure adapted with permission from Ref.* [109] by the American Physical Society.

La relation de dispersion se trouvant à l'extérieur du cône de lumière, il n'est pas possible d'exciter le mode plasmonique à partir d'une onde plane. La figure 6.24a présente également la projection de la relation de dispersion dans le plan (k_x,k_y) à une fréquence ω_0 , loin de l'asymptote. A cette fréquence, un seul mode existe, défini par son vecteur d'onde parallèle k_{\parallel} . Dès l'instant où l'on texture la surface métallique en réalisant un réseau de période $p_{\rm res}$ alors la relation de dispersion initiale est dupliquée tous les $\pm m 2\pi/p_{\rm res}$ avec m entier le numéro de l'ordre diffracté, comme représenté sur la figure 6.24b. Il devient alors possible d'exciter un mode plasmonique si sa relation de dispersion se situe dans le cône de lumière représenté en gris. On peut alors obtenir une émission directive à l'image des résultats expérimentaux (cf figure 6.22c) si les cercles des relations de dispersion se croisent en $(k_x, k_y) \approx (0, 0)$.

A l'image de ce qui a été fait avec le réseau 1D d'or, nous avons cherché les modes existants à 605 nm dans le système en couches minces. Nous avons considéré deux cas distincts, à savoir un système composé de 106 nm de Nps sur un substrat d'argent et un système composé de 6 nm de Nps sur un substrat d'argent. Le premier cas permet d'avoir une estimation des modes existants dans les creux du réseau alors que le deuxième permet d'estimer les modes existants au dessus des plots métalliques.

Dans le cas d'un système composé d'une couche de nanoplaquettes épaisse de 106 nm, des modes similaires à ceux présentés sur les figures 6.12 et 6.13 sont obtenus, à savoir un mode guidé dans la couche des nanoplaquettes en TE et un mode plasmonique en TM. En revanche, l'existence d'un régime de couplage fort et l'apparition d'une asymptote à la fréquence d'émission des nanoplaquettes conduit à exciter un grand nombre de modes, ce qui conduit à une émission quasiment isotrope et ne permet pas d'expliquer la directivité observée [109].

En revanche, lorsque l'on cherche les modes pour une couche de nanoplaquettes de 6 nm sur de l'argent, on trouve des modes seulement en polarisation TM, correspondant à des plasmons polaritons de surface, dont la relation de dispersion (cf figure 6.25a) témoigne d'un régime en couplage faible, à l'image de la relation de dispersion tracée sur la figure 6.24a. A la fréquence des nanoplaquettes (à 605 nm), nous trouvons un mode plasmonique avec un vecteur d'onde parallèle valant $k_{\parallel}^{\rm TM} = 10,97 \ \mu m^{-1}$ dont la structure des champs est donnée sur la figure 6.25b. En superposant les cercles correspondant à la projection de la relation de dispersion à la fréquence des nanoplaquettes, de rayon $k_{\parallel}^{\rm TM}/k_0$ (avec k_0 le vecteur d'onde dans le vide à 605 nm) et centrés à $\pm (2\pi/p_{\rm res})/k_0$, à l'image du plan de Fourier expérimental (figure 6.22c), on trouve un très bon accord avec ce mode plasmonique.



Figure 6.25 – (a) Relation de dispersion d'un plasmon de surface (en polarisation TM) à l'interface entre un substrat d'argent non texturé et une couche de 6 nm de nanoplaquettes. (b) Structure spatiale des champs obtenus à la longueur d'onde d'émission des nanoplaquettes (à 605 nm) (représentée par une ligne en tirets rouges sur la figure (a)).

La directivité s'explique ainsi par les modes plasmoniques localisés au niveau des plots métalliques. Cela confirme également que le contrôle de la directivité se fait bien via un couplage résonant à des modes et cette information est inclue dans l'absorptivité. Enfin, le signal de fond que nous associons aux modes présents dans les creux du réseau pourrait être diminué si l'on dépose de façon sélective les nanoplaquettes seulement au dessus des plots. Cela permettrait d'augmenter de façon significative l'efficacité radiative expérimentale.

6.6.5 . Efficacité radiative expérimentale

Afin d'évaluer l'efficacité radiative de la source composée d'émetteurs sur une métasurface d'argent 2D, nous procédons de la même façon que pour la métasurface d'or 1D, avec la figure 6.26. Rappelons que l'on définit l'efficacité radiative comme le ratio de la puissance émise dans le pic d'émission, que l'on appelle $P_{\text{lobe}} = \int_0^{k_{\text{lobe}}} dP_{\text{e}}(k_{\text{x}}, \lambda_0)$, sur la puissance totale P_{tot} . Comme notre système expérimental limite les angles d'émission par l'ouverture numérique de l'objectif (ON = 0,75), on évalue cette efficacité radiative dans deux cas. Le premier correspond à l'évaluation de la puissance totale émise entre $\theta = 0^\circ$ et $\theta = \arctan O$. On appelle cette puissance totale $P_{\text{tot}} = \int_0^{k_{\min}} dP_{\text{e}}(k_x, \lambda_0)$. Le deuxième cas consiste à extrapoler la puissance émise aux angles supérieurs à $\arcsin ON$. On appelle alors cette puissance totale $P_{\text{tot}} = \int_0^{k_{\max}} dP_{\text{e}}(k_x, \lambda_0)$.

Comme pour la métasurface d'or, nous présentons le résultat de l'efficacité radiative dans le cas non-polarisé.



Figure 6.26 – Puissance expérimentale émise en fonction de k_x au maximum d'émission pour $\lambda_0 = 605$ nm, sans polariseur, pour le réseau 2D d'argent recouvert de nanoplaquettes. On définit trois puissances en intégrant la puissance sur k : $P_{\text{lobe}} = \int_0^{k_{\text{lobe}}} dP_e(k_x, \lambda_0)$, $P_{\text{tot}}^{\min} = \int_0^{k_{\min}} dP_e(k_x, \lambda_0)$ et $P_{\text{tot}}^{\max} = \int_0^{k_{\max}} dP_e(k_x, \lambda_0)$.

On trouve ainsi une efficacité radiative comprise entre 35,0% et 44,8%.

La comparaison des résultats de la métasurface d'argent par rapport à celle d'or nous indique que cet échantillon en argent est donc plus efficace, plus directif (dans un cône plutôt qu'un plan) et possède une meilleure absorptivité, et donc une meilleure émissivité, ainsi qu'une plus grande exaltation d'absorptivité comparé au cas sans métasurface.

6.7 . Modélisation de l'indice avec le modèle de Brendel-Bormann

Afin de concevoir numériquement une métasurface directive, il aurait également été possible d'utiliser un modèle de Brendel-Bormann, présenté dans les chapitres 4 et 5, permettant de raisonner directement sur la photoluminescence théorique et non pas seulement sur l'absorption, comme c'est le cas avec le modèle lorentzien. Nous montrons dans cette partie que nous pouvons prédire le comportement de la métasurface en argent 2D à partir de l'indice de Brendel-Bormann optimisé sur la métasurface d'or 1D.

6.7.1 . Optimisation de l'indice à partir de la photoluminescence expérimentale émise par les nanoplaquettes déposées sur la métasurface 1D d'or

Afin d'obtenir un indice des nanoplaquettes qui permette de simuler la photoluminescence avec la loi de Kirchhoff, on optimise l'indice à partir des cartes de photoluminescence expérimentale émise par la métasurface 1D d'or recouverte de nanoplaquettes. On choisit d'utiliser seulement la polarisation TM, car les codes RCWA sont beaucoup plus coûteux en temps de calcul. Pour la même raison, nous avons été contraints d'utiliser une fonction de recherche de minimum local et non plus une fonction de recherche de minimum global et de diminuer grandement le nombre de points expérimentaux. Nous ne gardons ainsi que 71 valeurs de θ , comprises entre 0° et 16° et 135 valeurs de λ , comprises entre 570 et 679 nm.

Afin d'avoir le meilleur résultat possible, nous avons commencé par mesurer l'indice des nanoplaquettes par ellipsométrie, déposées sur une couche de 50 nm d'épaisseur d'argent (le dépôt d'argent est réalisé par évaporation par faisceau électronique), sur un substrat de verre en SF10. Ces mesures ont été réalisées au C2N par Xavier Lafosse. Nous avons réalisé plusieurs échantillons d'épaisseur variable en nanoplaquettes en faisant varier la vitesse de l'enduction centrifuge. L'épaisseur des différentes couches a été vérifiée à l'AFM à l'aide de rayures sur la surface et en mesurant l'épaisseur de la marche. Cela nous a permis de vérifier que les valeurs d'épaisseurs obtenues à l'ellipsométrie étaient cohérentes avec les mesures à l'AFM. Une fois le modèle d'indice expérimental obtenu, les paramètres d'un modèle d'indice de Brendel-Bormann sont ajustés à partir de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique (pour m = 2, cf chapitre 4, équation (4.6)). Ce résultat sert de point de départ à l'optimisation de l'indice des nanoplaquettes, dont la méthode est décrite dans le chapitre 4.



Figure 6.27 – Indice des nanoplaquettes optimisé à partir de la carte de photoluminescence expérimentale en polarisation TM avec un modèle de Brendel-Bormann ($n_{\rm fit}$) (en rouge). Les parties imaginaires des indices ont été multipliées par 5 pour une meilleure visibilité. L'optimisation a été faite à partir du point de départ $n_{\rm start}$ (en noir), obtenu par ajustement sur les données expérimentales d'éllipsométrie.

L'optimisation sur l'indice s'est faite en imposant l'épaisseur de nanoplaquettes $h_{top-Nps}$, et en cherchant le minimum de la fonction de coût en fonction des paramètres du modèle d'indice. Nous avons fait varier l'épaisseur de 0 à 30 nm. Le meilleur résultat a été obtenu pour $h_{top-Nps} = 25$ nm et l'indice obtenu est tracé sur la figure 6.27 (en rouge). Nous avons également superposé l'indice de départ obtenu par ajustement sur les données d'ellipsométrie (en noir). Les cartes de photoluminescence ainsi que les diagrammes de rayonnement (calculés au maxima d'émission) sont présentés pour les différentes polarisations sur la figure 6.28.



Figure 6.28 – Comparaison des cartes de photoluminescence expérimentales (a-c) avec les cartes de photoluminescence théoriques obtenues à partir d'un modèle de Brendel-Bormann optimisé sur la carte de photoluminescence en polarisation TM (d-f). (g-i) Diagrammes de rayonnement expérimentaux (en rouge) et théoriques (en bleu) évalués à leur maxima d'émission respectifs, représentés par les lignes horizontales en pointillés noirs sur les figures (a-f).

On retrouve ainsi un bon accord quantitatif, malgré un petit décalage spectral, bien que l'optimisation n'ait été réalisée qu'à partir des données en polarisation TM.

6.7.2 . Simulations de la photoluminescence émise par les nanoplaquettes déposées sur la métasurface 2D d'argent

On peut ensuite calculer la photoluminescence émise par les nanoplaquettes déposées sur le réseau 2D d'argent, avec les mêmes paramètres que ceux utilisés dans le calcul d'absorption de la figure 6.20. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.29.



Figure 6.29 – Comparaison des cartes de photoluminescence théoriques et expérimentales. (a-c) Cartes de photoluminescence expérimentales en fonction de la polarisation ((a) TE, (b) TM et (c) lumière non-polarisée). (d-f) Cartes de photoluminescence théoriques ((d) TE, (e) TM et (f) lumière non-polarisée) calculées à partir du modèle de Brendel-Bormann optimisé à partir de la carte de photoluminescence expérimentale émise par les nanoplaquettes déposées sur la métasurface 1D d'or, en polarisation TM. Les calculs sont effectués avec les paramètres suivants : $h_{res} = 100$ nm, $h_{top-Nps} = 10$ nm, $l_{res} = 460$ nm, $p_{res} = 600$ nm, comme pour les résultats 6.20.(g-i) Comparaison des diagrammes de rayonnement expérimentaux (en rouge) et théoriques (en bleu) évalués aux maxima d'émission respectifs, représentés par les lignes en pointillés noirs horizontaux (a-f).

L'accord entre les données expérimentales et théoriques reste satisfaisant. Ces résultats confirment que le modèle de Brendel-Bormann peut être utilisé pour concevoir des sources de lumière photoluminescentes avec des propriétés innovantes.

6.8 . Résumé

En conclusion, nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible d'utiliser la loi de Kirchhoff pour concevoir des sources de lumière photoluminescentes. Nous avons montré que l'absorptivité contenait toute l'information sur les propriétés optiques de la lumière telle que la directivité et qu'elle pouvait être optimisée à partir d'un modèle lorentzien, bien que ce modèle ne permette pas de calculer la photoluminescence. Cela nous a permis de fabriquer des échantillons directifs, en accord avec la théorie, à partir de métasurfaces conçues en régime de surcouplage sans émetteurs. En outre, un modèle de Brendel-Bormann peut être utilisé pour optimiser directement la photoluminescence.

La loi de Kirchhoff et l'optimisation sur l'absorptivité peut également être employée pour contrôler le spectre et la polarisation de la lumière émise, à l'image de ce qui a été fait dans notre équipe dans le cadre de l'émission thermique [164]. La directivité pourrait également être améliorée en envisageant une structure périodique hexagonale, à l'image de ce qui a été fait dans la référence [30]. Cela permettrait en effet de limiter l'intensité des arcs de cercles par rapport à l'émission dans le spot central et ainsi avoir un meilleur rapport signal sur bruit. Bien que les métasurfaces plasmoniques soient relativement simples à réaliser, il est également

possible de réaliser des métasurfaces diélectriques, qui pallient le problème de pertes ohmiques dans le métal [34, 35, 177, 178], et ces métasurfaces pourraient également être optimisées avec la loi de Kirchhoff de façon à contrôler le spectre, la directivité et la polarisation de la lumière émise.

Bilan et perspectives

Afin de conclure ce manuscrit, nous allons rappeler les grandes lignes des travaux effectués ainsi que les principaux résultats, avant de proposer des suites possibles à ces travaux.

Le thème central est le contrôle de l'émission spontanée, dans la gamme spectrale visible. Il est bien connu que l'émission de lumière n'est pas une propriété intrinsèque de l'émetteur mais dépend de son environnement électromagnétique ainsi que des interactions qu'il peut avoir avec d'autres émetteurs. Nous avons ainsi cherché à façonner cet environnement pour concevoir une source photoluminescente directive, composée d'une assemblée de fluorophores, à savoir des nanoplaquettes. Nous avons rappelé dans l'introduction la nécessité d'obtenir de la lumière spatialement cohérente au niveau des émetteurs pour obtenir une source directive en champ lointain.

Nous avons ainsi commencé à nous intéresser à la cohérence spatiale, nécessaire à l'obtention de directivité, afin de trouver un moyen de la générer au niveau des fluorophores. Dans un premier temps, nous avons utilisé l'électrodynamique fluctuationelle pour mettre en place une relation générale absorption-cohérence. Cette dernière permet de calculer la corrélation spatiale des champs électromagnétiques produits par un ensemble d'émetteurs luminescents thermalisés à partir d'un calcul d'absorption dans cette même couche d'émetteurs. Il s'agit d'une extension des travaux réalisés par Sergueï Rytov à un système hors équilibre thermodynamique. Cette extension repose notamment sur l'introduction d'un potentiel chimique des photons dans le cas de la photoluminescence ou électroluminescence.

Nous avons ensuite utilisé cette relation générale pour évaluer numériquement la cohérence spatiale de la lumière émise par une couche de molécules de colorant (du TDBC), déposée sur un film d'argent, le tout sur un substrat de verre. Ce système implique notamment des molécules et des plasmons de surface en régime de couplage fort. Ces travaux avaient pour objectif d'expliquer l'origine de la cohérence spatiale observée expérimentalement. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle des plasmons de surface dans l'apparition d'un fort degré de cohérence spatiale entre des points de la source séparés de plusieurs longueurs d'onde et montré que le couplage fort n'était pas responsable de ce fort degré de cohérence. Nous avons également montré que la cohérence spatiale augmentait avec la force du pompage. Nous avons ainsi obtenu un premier élément de réponse pour la réalisation d'une source directive : il est possible d'émettre des champs cohérents spatialement sur des distances importantes au niveau des émetteurs en déposant ces émetteurs sur une surface métallique grâce à l'existence de ces ondes de surface. Il faut ensuite trouver un moyen de coupler ces ondes évanescentes au champ lointain et cela peut se faire à l'aide d'un réseau, à l'image de ce qui a déjà été fait en émission thermique.

La photoluminescence émise par des émetteurs en cavité, comme c'est le cas lorsqu'ils sont couplés à un plasmon de surface, peut se calculer numériquement à l'aide de la loi de Kirchhoff locale, qui généralise la loi de Kirchhoff au cas d'un système hors équilibre thermodynamique.

Grâce à cette loi, il est possible de calculer quantitativement la puissance émise. Ce calcul d'émission repose sur celui de l'absorption dans la couche d'émetteurs. Ce même calcul d'absorption nécessite un modèle d'indice effectif adéquat pour décrire cette couche. Nous avons en effet montré qu'un modèle lorentzien, couramment employé pour des fluorophores, ne permettait pas de modéliser correctement le spectre de photoluminescence d'un émetteur en cavité, tel que la loi de Kirchhoff permet de le calculer. Notre méthode exploite alors un autre modèle d'indice, le modèle de Brendel-Bormann, pour effectuer les calculs d'émission : ces derniers présentent alors un très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons ensuite exploité et mis en pratique ces résultats dans le chapitre 5 pour analyser des résultats expérimentaux de lumière émise par un système complexe, composé de fluorophores organiques (des molécules de colorant, du TDBC) ainsi que des émetteurs inorganiques (des boîtes quantiques), le tout déposé sur un film d'argent sur un substrat de verre. Dans les expériences menées, il est possible de faire varier la distance séparant ces deux familles d'émetteurs. Comprendre le rôle joué par chacune des couches d'émetteurs dans l'émission de lumière à partir des résultats expérimentaux est ardu. La méthode numérique de calcul d'indice nous a permis d'évaluer l'indice de ces deux familles d'émetteurs et ainsi de modéliser la photoluminescence émise par le système total. Il est possible d'introduire la dépendance spatiale du potentiel chimique des photons intervenant dans chaque couche d'émetteurs au sein de la loi de Kirchhoff locale. Nous avons obtenu un très bon accord avec les résultats expérimentaux et mis en évidence un transfert d'énergie assisté par plasmon sur des distances de plusieurs micromètres séparant les familles d'émetteurs. Ces travaux ouvrent la voie à la conception et la réalisation de nouvelles sources combinant des structures résonantes plasmo-niques, des matériaux organiques et inorganiques.

Pour finir, nous avons conçu, optimisé, fabriqué et caractérisé des métasurfaces photoluminescentes directives composées de nanoplaquettes sur un réseau métallique 1D d'or ou 2D d'argent, émettant autour de 605 nm. La conception numérique a été réalisée à partir de calculs d'absorption en utilisant le formalisme de la loi de Kirchhoff locale. Les échantillons ont été réalisés en salle blanche et caractérisés à l'Institut d'Optique. Nous avons obtenu expérimentalement des métasurfaces directives à la fois en polarisation Transverse Magnétique que Transverse Électrique, ce qui permet d'obtenir une source directive non polarisée, en accord avec les prédictions théoriques.

Ces métasurfaces directives pourraient être la base de sources de lumière blanche innovantes (pouvant également être utilisées pour de l'affichage avec la réalisation de pixels directifs), en combinant trois métasurfaces optimisées dans le rouge, le bleu et le vert. La directivité pourrait également être améliorée en réalisant des réseaux d'antennes hexagonaux. La loi de Kirchhoff peut également être utilisée pour concevoir des sources contrôlées en polarisation, notamment en réalisant une source polarisée circulairement. Enfin, des sources encore plus efficaces pourraient être optimisées avec la loi de Kirchhoff, notamment en utilisant des matériaux diélectriques sans pertes ohmiques et en tirant partie de l'existence de modes guidés.

Il serait également intéressant d'étudier ces métasurfaces photoluminescentes en régime de gain, en les pompant fortement. Les travaux menés dans notre équipe ont notamment montré que la loi de Kirchhoff restait valable en régime laser [179]. Notons par ailleurs que la condensation de Bose-Einstein de photons est un cas particulier du régime laser [180]. Pour autant, il n'est plus possible d'utiliser l'approximation de Wien dans la loi de Planck en régime laser. Il devient donc impossible de faire disparaître le potentiel chimique des photons par normalisation. En outre, l'absorption se trouve fortement modifiée sous pompage intense. Nous avons ainsi commencé à monter une expérience permettant de remonter à l'absorption en présence de pompage, pour avoir l'évolution de l'absorption et du potentiel chimique des photons en fonction de la puissance de pompe.

Enfin, la loi de Kirchhoff pourrait également être employée pour analyser d'autres régimes d'émission de lumière. En effet, elle devrait également s'appliquer à la chimiluminescence qui consiste en l'émission de lumière suite à une réaction chimique. La chimiluminescence est notamment utilisée sur les scènes de crimes pour relever des traces de sang invisibles à l'oeil nu, en déposant du luminol sur des zones suspectes. Ce dernier réagit avec les globules rouges en émettant de la lumière. Cette émission peut notamment être exaltée et modifiée par des antennes métalliques [181].

Annexe A

Annexes du chapitre 2

A.1 . Puissance absorbée vs émission spontanée

A.1.1 . Les ingrédients nécessaires à l'obtention de l'équivalence entre puissance absorbée et corrélation des champs

On considère ici une approche spectrale et on fait l'hypothèse d'une dépendance temporelle en $\exp(-j\omega t)$ pour les champs et les courants. Par la suite, la dépendance spectrale des différentes grandeurs sera implicite.

Dans la suite, on considère une structure décrite par sa permittivité complexe $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon'(\mathbf{r}) + i\varepsilon''(\mathbf{r})$ et sa perméabilité réelle $\mu(\mathbf{r})$. On ne s'intéresse pas dans ce chapitre aux effets non locaux. De plus, afin de clarifier le message, on ne considère que les pertes électriques, mais l'extension à un système avec des pertes magnétiques est triviale.

Afin de retrouver la relation d'équivalence, on a besoin de trois ingrédients :

Les tenseurs de Green : si la structure est excitée par des sources de courants (magnétiques M(r) ou électriques J(r)) alors des champs électriques (E(r)) et magnétiques (H(r)) seront générés. On introduit les tenseurs de Green G(r, r') de la structure, qui permettent d'exprimer ces champs émis au point r à partir d'une distribution de courants contenu dans un volume V :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \iiint dV(\mathbf{r}') \Big[\mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}') + \mathbf{G}^{EM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') \Big], \qquad (A.1)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \iiint dV(\mathbf{r}') \Big[\mathbf{G}^{HJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}') + \mathbf{G}^{HM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') \Big],$$
(A.2)

avec

$$\mathbf{G}^{EM}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r},\mathbf{r}').\nabla_{\mathbf{r}'}\times, \qquad (A.3)$$

$$\mathbf{G}^{HJ}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \nabla_{\mathbf{r}} \times \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r},\mathbf{r}'), \tag{A.4}$$

et

$$\mathbf{G}^{HJ}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \nabla_{\mathbf{r}} \times \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r},\mathbf{r}').\nabla_{\mathbf{r}'} \times .$$
(A.5)

1

^{1.} Ces relations proviennent des équations $\nabla \times \mathbf{M} = \mathbf{J}_{\mathbf{M}}$ et $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{E}/(i\omega\mu_0)$

• La réciprocité de Lorentz [182] : il s'agit également d'un ingrédient clé pour retrouver la relation d'équivalence entre les pertes mixtes et le tenseur de corrélation. Comme expliqué dans l'article [74], cette réciprocité peut être étendue aux sources de courants magnétiques et aux champs magnétiques et stipule les relations suivantes :

$$\begin{cases} \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \left(\mathbf{G}^{EJ}\right)^{T}(\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{1}), \\ \mathbf{G}^{EM}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = -\frac{1}{i\omega\mu_{0}}\left(\mathbf{G}^{HJ}\right)^{T}(\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{1}), \\ \mathbf{G}^{HJ}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = -i\omega\mu_{0}\left(\mathbf{G}^{EM}\right)^{T}(\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{1}), \\ \mathbf{G}^{HM}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \left(\mathbf{G}^{HM}\right)^{T}(\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{1}), \end{cases}$$
(A.6)

avec $\underline{\underline{A}}^T$ la transposée de $\underline{\underline{A}}$.

• Le théorème de fluctuation-dissipation [39, 51] : ce théorème permet d'obtenir la corrélation des courants fluctuants à partir de la dissipation. Dans le cas d'un milieu homogène, il peut se réécrire de la façon suivante :

$$\left\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}_{3},\omega) \cdot \mathbf{J}^{\dagger}(\mathbf{r}_{4},\omega') \right\rangle = 2\pi\delta(\omega-\omega')2\omega\epsilon_{0}\sum_{q}\varepsilon_{q}''(\mathbf{r}_{3})\Theta[T_{q}(\mathbf{r}_{3}),\mu_{q}(\mathbf{r}_{3})]\,\delta(\mathbf{r}_{3}-\mathbf{r}_{4})\,\underline{1}$$
$$= 2\pi\delta(\omega-\omega')\left\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}_{3})\cdot\mathbf{J}^{\dagger}(\mathbf{r}_{4}) \right\rangle$$
(A.7)

avec <u>1</u> la matrice identité de taille 3x3, δ la fonction de dirac, et $\Theta(T_q, \mu_q)$ donné par

$$\Theta(T_q, \mu_q) = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu_q}{k_B T_q}\right) - 1},$$
(A.8)

avec $T_q(\mathbf{r})$ et $\mu_q(\mathbf{r})$ les température et potentiel chimique des photons associés au mécanisme de couplage matière-champ q.

En utilisant ces trois ingrédients, il est possible d'obtenir une relation directe entre la puissance absorbée via un mécanisme de couplage particulier dans une structure et la corrélation des champs émis via l'excitation de ce même mécanisme de couplage.

Pour le montrer, on va étudier séparément la corrélation des champs émis par un mécanisme de couplage donné, puis calculer le terme de pertes mixtes associées à ce même couplage. Enfin, en utilisant les relations de réciprocité, on obtiendra la relation d'équivalence entre ces deux grandeurs.

A.1.2 . Emission spontanée

A cause de la température, des fluctuations de courant apparaissent, ce qui conduit au rayonnement de champs eux-mêmes fluctuants (électriques et magnétiques). Si la température et les grandeurs physiques du matériau (comme la permittivité) ne varient pas au cours du temps, alors ces fluctuations sont stationnaires et la moyenne temporelle peut être remplacée par une moyenne d'ensemble [39,41,48]. La corrélation des champs moyennée temporellement correspond donc au tenseur densité spectrale croisée des champs électriques $\underline{W}_{em}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ [39] donnée par

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_1) \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix}^{\dagger} (\mathbf{r}_2) \right\rangle, \tag{A.9}$$

où l'exposant † indique une matrice conjuguée et transposée.

En utilisant les tenseurs de Green pour exprimer ces champs fluctuants et en intégrant sur les contributions de toutes les sources aléatoires, on obtient :

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \left[\iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_3) \mathbf{G}^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}_3) \right] \cdot \left[\iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_4) \mathbf{G}^J(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}_4) \right]^{\dagger} \right\rangle,$$
(A.10)

avec Ω le volume occupé par l'émetteur (i.e. les densités de courant) et

$$\mathbf{G}^{J}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \begin{bmatrix} i\omega\mu_{0}\mathbf{G}^{EJ} \\ \mathbf{G}^{HJ} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}).$$
(A.11)

Comme toutes les opérations sont linéaires, on peut réarranger la formule de la forme suivante :

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_3) \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_4) \mathbf{G}^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \cdot \left\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{J}^{\dagger}(\mathbf{r}_4) \right\rangle \cdot \left(\mathbf{G}^J\right)^{\dagger}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4).$$
(A.12)

L'avantage de cette écriture dans l'équation (A.12) est qu'elle fait apparaître les fluctuations de courant. On peut alors utiliser le théorème de fluctuation-dissipation évoqué plus haut pour obtenir finalement :

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_q 2\omega\epsilon_0 \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_3)\Theta(T_q(\mathbf{r}_3), \mu_q(\mathbf{r}_3))\varepsilon_q''(\mathbf{r}_3)\mathbf{G}^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \cdot (\mathbf{G}^J)^{\dagger}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$$
(A.13)

$$\triangleq \sum_{q} \underline{W}_{\mathsf{em},q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{A.14}$$

$$\triangleq \sum_{q} \begin{bmatrix} \underline{W} \stackrel{EE}{em,q} & \underline{W} \stackrel{EH}{em,q} \\ \underline{W} \stackrel{HE}{HE} & \underline{W} \stackrel{HH}{HH} \\ \underline{W} \stackrel{em,q}{em,q} & \underline{W} \stackrel{em,q}{em,q} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}).$$
(A.15)

Pour résumer, $\underline{\underline{C}}_{em,q}^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ fournit la corrélation (complexe) des champs de type i, j générés par un mécanisme de couplage q aux positions \mathbf{r}_1 pour le champ de type i et \mathbf{r}_2 pour le champ de type j.

Si la température et le potentiel chimique associé à l'excitation du mécanisme de couplage sont homogènes dans le volume des sources Ω , alors l'équation (A.13) se simplifie de la façon suivante :

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em},q}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = 2\omega\epsilon_0\Theta(T_q,\mu_q)\iiint_{\Omega}dV(\mathbf{r}_3)\varepsilon_q''(\mathbf{r}_3)\mathbf{G}^J(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_3)\cdot\left(\mathbf{G}^J\right)^{\dagger}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3).$$
(A.16)

Il est important de souligner que nous avons introduit le concept d'un mécanisme de couplage associé à la partie imaginaire de la permittivité : cela correspond à l'absorption d'un photon déclenchée par son interaction avec un ensemble q d'une ou plusieurs particules (électron, trou, phonon).

On peut également souligner une différence entre les situations de quasi-équilibre thermodynamique local et de non-équilibre en s'intéressant au mécanisme de couplage. Prenons l'exemple d'un semi-conducteur. L'ensemble q de particules impliquées dans la transition inter-bande consiste en un électron de la bande de valence, un trou dans la bande de conduction et éventuellement un ou plusieurs phonons dans le cas d'une transition indirecte. A l'équilibre, la distribution des électrons (et des trous) dans le semi-conducteur est donnée par une distribution de Fermi-Dirac avec une température T_q bien définie et un potentiel chimique. Lorsque l'on passe à une situation de quasi-équilibre alors on introduit des potentiels chimiques différents pour les électrons dans la bande de valence et ceux dans la bande de conduction, connus sous le nom de "quasi niveaux de Fermi". Il devient alors possible d'introduire un potentiel chimique des photons μ_q dans l'équation (A.8). Le potentiel chimique μ_q qui apparaît dans l'équation (A.16) est égal à la différence des quasi-niveaux de Fermi.

Enfin, soulignons que s'il devient nécessaire d'introduire des températures différentes pour les particules qui interviennent (électrons, phonons, etc), alors le ratio entre émission et absorption devient dépendant de la structure fine de matériau où l'on doit prendre en compte la densité d'état de chaque particule impliquée. Dans ce cas particulier, l'équation (A.7) n'est plus valide et doit être modifiée comme discuté dans [183].

A.1.3 . Puissance absorbée

Considérons maintenant la puissance absorbée par cette même structure, lorsqu'elle est excitée par deux sources de courants. Le raisonnement développé ici est le même que celui présenté dans [57, 58, 184].

La structure est ainsi éclairée par des sources électriques et magnétiques correspondant à une distribution de courant $[\mathbf{J}^T, \mathbf{M}^T]^T(\mathbf{r})$. Le champ électrique généré par ces sources peut s'écrire grâce au tenseur de Green défini aux équations (A.1) et (A.2) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_3) = i\omega\mu_0 \iiint dV(\mathbf{r}_1)G^E(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{M} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_1)$$
(A.17)

avec

$$\mathbf{G}^{E}(\mathbf{r}_{3},\mathbf{r}_{1}) = \begin{bmatrix} \mathbf{G}^{EJ} & \mathbf{G}^{EM} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_{3},\mathbf{r}_{1}).$$
(A.18)

Comme puissance totale $P_{abs,q}$ absorbée par la structure via le mécanisme de couplage q peut s'écrire de la façon suivante :

$$P_{\mathsf{abs},q} = \frac{\omega\epsilon_0}{2} \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_3)\varepsilon_q''(\mathbf{r}_3)\mathbf{E}^{\dagger}(\mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_3), \tag{A.19}$$

on peut alors réinjecter les champs obtenus à l'équation (A.17) dans l'expression de la puissance absorbée et obtenir

$$P_{\mathsf{abs},q} = \frac{(\omega\mu_0)^2 \omega \epsilon_0}{2} \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_3) \varepsilon_q''(\mathbf{r}_3) \left[\iiint dV(\mathbf{r}_1) \mathbf{G}^E(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{M} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_1) \right]^{\dagger} \\ \cdot \left[\iiint dV(\mathbf{r}_2) \mathbf{G}^E(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{M} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_2) \right].$$
(A.20)

Rappelons ici que nous ne considérons pas de pertes magnétiques ni de phénomènes non-locaux. En réarrangeant l'équation (A.20) on obtient

$$P_{\mathsf{abs},q} = \iiint dV(\mathbf{r}_1) \iiint dV(\mathbf{r}_2) \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{M} \end{bmatrix}^{\dagger} (\mathbf{r}_1) \cdot \underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{M} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_2)$$
(A.21)

avec

$$\underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{(\omega\mu_0)^2 \omega \epsilon_0}{2} \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_3) \varepsilon_q''(\mathbf{r}_3) \mathbf{G}^{E,\dagger}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{G}^E(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2).$$
(A.22)

Dans le cas particulier où les sources de courants sont ponctuelles et placées aux positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , la distribution de courant totale s'écrit

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{M} \end{bmatrix} (\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{M}_1 \end{bmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + \begin{bmatrix} \mathbf{J}_2 \\ \mathbf{M}_2 \end{bmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2), \tag{A.23}$$

ce qui conduit à la simplification de l'équation (A.21) en

$$P_{\mathsf{abs},q} = \sum_{i,j=1}^{2} \begin{bmatrix} \mathbf{J}_i \\ \mathbf{M}_i \end{bmatrix}^{\dagger} \cdot \underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J}_j \\ \mathbf{M}_j \end{bmatrix}.$$
 (A.24)

Finalement, le tenseur spectral d'absorption peut être décomposé en quatre termes, correspondant aux quatre combinaisons possibles des paires de sources de courant électrique et magnétique :

$$\underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \begin{bmatrix} \underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}^{JJ} & \underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}^{JM} \\ \underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}^{MJ} & \underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}^{MM} \end{bmatrix} (\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j).$$
(A.25)

En isolant seulement la contribution des sources de courants électriques, on retrouve l'équation (2.7) que l'on rappelle ici :

$$P_{\mathsf{abs}} = \sum_{i,j=1}^{2} \mathbf{J}_{i}^{\dagger} \cdot \left[\sum_{q} \underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}^{JJ}(\mathbf{r}_{i},\mathbf{r}_{j}) \right] \cdot \mathbf{J}_{j}, \tag{A.26}$$

Si l'on résume, $\underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs},q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ correspond aux pertes mixtes de la structure pour un mécanisme de couplage q lorsqu'elle est éclairée par des sources de courant électriques et/ou magnétiques.

Plus spécifiquement, le terme (k,k) de $\underline{\underline{C}}_{abs,q}^{ii}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1)$ correspond à la puissance absorbée par la structure via le mécanisme q lorsqu'elle est éclairée par une seule source monochromatique ponctuelle électrique (si i = J) ou magnétique (si i = M) placée en \mathbf{r}_1 et qui serait orientée selon la direction k. De la même façon, le terme (k,l) de $\underline{\underline{C}}_{abs,q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ correspond au terme croisé dans l'expression de la puissance totale absorbée par la structure (et qui correspond au terme d'interférence) lorsqu'elle est éclairée par une source de type i, orientée selon k et placée en \mathbf{r}_1 et par une source de type j, orientée selon l et placée en \mathbf{r}_2 . k et l correspondent ainsi à l'une des trois directions de l'espace (par exemple les directions $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ et $\hat{\mathbf{z}}$ si l'on utilise un système de coordonnées cartésiennes).

A.1.4 . Relations d'équivalence

On remarque ainsi que les équations (A.16) et (A.22) sont très similaires. En utilisant les relations de réciprocité de Lorentz, on peut ainsi exprimer l'une en fonction de l'autre. Pour ne pas surcharger davantage, on ne traitera ici que les termes $\underline{W}_{em,q}^{EH}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ et $\underline{C}_{abs,q}^{JM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ mais les autres peuvent être obtenus de la même manière. En insérant (A.6) dans (A.16), on obtient :

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em},q}^{EH}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = 2\omega\epsilon_{0}\Theta(T_{q},\mu_{q}) \iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_{3})\varepsilon_{q}''(\mathbf{r}_{3})(i\omega\mu_{0})\mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{3}) \cdot \left(\mathbf{G}^{HJ}\right)^{\dagger}(\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{3})$$

$$(A.27a)$$

$$= -2(\omega\mu_{0})^{2}\omega\epsilon_{0}\Theta(T_{q},\mu_{q}) \iiint dV(\mathbf{r}_{3})\varepsilon_{q}''(\mathbf{r}_{3})(\mathbf{G}^{EJ})^{T}(\mathbf{r}_{3},\mathbf{r}_{1}) \cdot \left(-\mathbf{G}^{EM}\right)^{*}(\mathbf{r}_{3})$$

$$= -2(\omega\mu_0)^2\omega\epsilon_0\Theta(T_q,\mu_q)\iiint_{\Omega}dV(\mathbf{r}_3)\varepsilon_q''(\mathbf{r}_3)\left(\mathbf{G}^{EJ}\right)^T(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_1)\cdot\left(-\mathbf{G}^{EM}\right)^*(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_2)$$
(A.27b)

$$= -4\Theta(T_q, \mu_q) \frac{(\omega\mu_0)^2 \omega \epsilon_0}{2} \left(\iiint_{\Omega} dV(\mathbf{r}_3) \varepsilon_q''(\mathbf{r}_3) (\mathbf{G}^{EJ})^{\dagger}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) \cdot (\mathbf{G}^{EM})(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \right)$$

$$= -4i\Theta(T_q, \mu_q) (\underline{\underline{C}}_{\mathsf{abs}, q}^{JM})^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$
(A.27d)

avec \underline{A}^* le complexe conjugué de \underline{A} .

En procédant de la même manière pour les autres termes de l'équation (A.13), on trouve que :

$$\begin{cases} \underline{W}_{\mathsf{em},q}^{EE}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = 4\Theta(T_{q},\mu_{q})(\underline{C}_{\mathsf{abs},q}^{JJ})^{*}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}), \\ \underline{W}_{\mathsf{em},q}^{EH}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = -4\Theta(T_{q},\mu_{q})(\underline{C}_{\mathsf{abs},q}^{JM})^{*}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}), \\ \underline{W}_{\mathsf{em},q}^{HE}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = -4\Theta(T_{q},\mu_{q})(\underline{C}_{\mathsf{abs},q}^{MJ})^{*}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}), \\ \underline{W}_{\mathsf{em},q}^{HH}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = 4\Theta(T_{q},\mu_{q})(\underline{C}_{\mathsf{abs},q}^{MM})^{*}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}). \end{cases}$$
(A.28)

Ainsi, l'équation (A.28) fournie une relation entre la puissance absorbée via le mécanisme de perte q dans le volume Ω lorsque ce même volume est éclairé par des sources de courant électriques ou magnétiques et la corrélation des champs émis de façon spontanée par ce même volume Ω via le mécanisme q lorsque sa température et son potentiel chimique sont uniformes le volume considéré.

A.2 . Calcul de la corrélation des champs pour un système à l'équilibre thermodynamique

Considérons ici le cas d'un système à l'équilibre thermodynamique. Plaçons deux sources de courant J_1 et J_2 respectivement en r_1 et r_2 . Comme on cherche à connaître le champ rayonné par tout l'espace à l'équilibre thermodynamique, on va regarder la puissance dissipée dans tout l'espace, en incluant les pertes radiatives et utiliser la relation d'équivalence A.28 pour obtenir la corrélation des champs.

La puissance totale dissipée correspond ainsi à la puissance générée par ces deux sources de courant :

$$P_{\text{tot}} = -\frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{J}_1^{\dagger} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_1) + \mathbf{J}_2^{\dagger} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_2)\}$$
(A.29)

En utilisant l'expression des champs définie dans la relation (A.1), on obtient :

$$P_{\text{tot}} = -\frac{1}{2} \text{Re} \{ (i\omega\mu_0) \{ \mathbf{J}_1^{\dagger} \cdot [\mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{J}_1 + \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{J}_2] + \mathbf{J}_2^{\dagger} \cdot [\mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{J}_1 + \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{J}_2] \} \}.$$
 (A.30)

En utilisant la relation $2\text{Re}\{A\} = A + A^*$ alors on a

$$P_{\mathsf{tot}} = -\sum_{i,j=1,2} \frac{1}{4} \Big\{ (i\omega\mu_0) [\mathbf{J}_i^{\dagger} \cdot \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{J}_j] - (i\omega\mu_0) [\mathbf{J}_i^T \cdot \left(\mathbf{G}^{EJ}\right)^* (\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{J}_j^*] \Big\}.$$
(A.31)

Comme le second terme du terme de droite de l'équation (A.31) est un scalaire, alors il est égal à sa transposé. On peut alors regrouper différemment les termes de la somme, ce qui nous donne

$$P_{\text{tot}} = -\sum_{i,j=1,2} \frac{1}{4} \Big\{ \mathbf{J}_i^{\dagger} \cdot [i\omega\mu_0 \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - i\omega\mu_0 \Big(\mathbf{G}^{EJ}\Big)^{\dagger}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)] \cdot \mathbf{J}_j \Big\}.$$
(A.32)

Enfin, en utilisant la relation de réciprocité de Lorentz et en utilisant $A+A^*=2{\sf Re}\{A\}$ alors on obtient :

$$P_{\text{tot}} = \frac{\omega\mu_0}{2} \sum_{i,j=1,2} \mathbf{J}_i^{\dagger} \cdot \text{Im}\{\mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\} \cdot \mathbf{J}_j.$$
(A.33)

Ce dernier résultat nous permet d'en déduire que

$$\underline{\underline{C}}_{abs}^{JJ}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{\omega \mu_0}{2} \text{Im} \{ \mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \}.$$
(A.34)

On en déduit alors

$$\underline{\underline{W}}_{\mathsf{em},q}^{EE}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = 2\omega\mu_0\Theta(T_0)\mathsf{Im}\{\mathbf{G}^{EJ}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\},\tag{A.35}$$

avec T_0 la température uniforme de l'espace.

Remarquons ici que cette formule a déjà été obtenue par Sergueï Rytov [41] et peut être étendue aux cas magnétiques.

Dans ce cas très particulier, on retrouve une expression proche de celle donnée pour la CDOS dans les articles [75, 185].

Annexe B

Annexes du chapitre 3

B.1 . Influence de la structure spatiale des modes sur la corrélation des champs

On analyse ici la contribution des modes à la corrélation spatiale en fonction de la distance à l'interface. On considère l'énergie de 1,97 eV (soit 630 nm), proche de la résonance des molécules.



Figure B.1 – Relation de dispersion et structure spatiale des modes. (a) Carte de réflectivité (en échelle de couleur) et relation de dispersion des modes superposés (en pointillés). (b-c) : structure spatiale des modes 1 et 2 (représentés sur la carte de réflectivité par le symbole *) en fonction de z à 1,97 eV (en unité arbitraire). (d) : mode 1 en fonction de z, pour une échelle de distance différente par rapport à la figure c. Les lignes rouges en pointillés correspondent ici à la distance à l'interface métallique pour laquelle on calcule la corrélation spatiale des champs (figure B.2).



Figure B.2 – Eléments diagonaux du tenseur de corrélation spectral croisé $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ en fonction de la distance ρ entre les positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 à 1,97 eV (630 nm). (a) : $h_1 = 1 \mu m$ et (b) : $h_2 = 70$ nm. Ces positions peuvent être observées sur la figure B.1d.

A cette fréquence, deux modes peuvent être excités :

- <u>Mode 1</u> (Fig. B.1(a,c,d)) : Plasmon polariton de surface à l'interface verre /métal/TDBC [82]. Ce mode est évanescent dans le substrat de verre.
- <u>Mode 2</u> (Fig. B.1(a,b)) : Plasmon polariton de surface à l'interface métal/ TDBC/air. Ce mode est évanescent à la fois dans le métal et dans l'air mais peut se propager dans le substrat de verre.

La figure B.1d correspond au même mode que celui présenté sur la figure B.1c, mais avec une autre échelle en z. h_i correspond aux positions où l'on calcule la corrélation des champs. Pour $h_2 = 70$ nm, ce mode 1 contribue au champ, en revanche ce n'est plus le cas pour $h_1 = 1 \mu m$.

La corrélation dans le substrat de verre à $h_2 = 70$ nm de l'interface avec l'argent (i.e. la position z = -0,07 µm ou h_2 sur la figure B.1d) présente des battements. En revanche, la corrélation à $h_1 = 1$ µm (i.e. la position z = -1 µm ou h_1 sur la figure B.2d) n'a pas de battements. Cela s'explique très facilement avec la figure B.2(b,d) où on peut voir que les modes 1 et 2 sont excités à h_2 (rappelons que le mode 2 est propagatif dans le verre). Cependant, à la position h_1 , seul le mode 2 (figure B.1b) contribue au champ aux deux positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 .

On choisit donc de faire les calculs de corrélation présentés dans ce chapitre et dans [106] à la distance $h_1 = 1$ µm pour reproduire la tendance observée expérimentalement dans [53].

B.2. Différence entre les systèmes isotropes et anisotropes

Dans cette section, on présente une caractéristique qui apparaît si la couche de molécules devient isotrope. Dans ce cas là, un nouveau mode de surface se manifeste à l'interface molécules/air.

On représente sur la figure B.3 les cartes de réflectivité et la relation de dispersion du système dans le cas où la couche de molécules est soit anisotrope (figure B.2a), soit isotrope (figure B.2b). On choisit dans les deux cas $h_{\rm em} = 20$ nm et $h_{\rm Ag} = 45$ nm. La seule différence réside dans le modèle de permittivité des molécules de colorant, où $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel}$ dans le cas isotrope (figure B.2b).



Figure B.3 – Cartes de réflectivité (en échelle de couleur) et relations de dispersion (en pointillés) en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle pour (a) : une couche anisotrope de TDBC et (b) une couche isotrope de molécules. Dans les deux cas $h_{\rm em} = 20$ nm et $h_{\rm Ag} = 45$ nm.

La figure B.2 témoigne de deux différences majeures entre les cas isotrope et anisotrope :

- On définit l'ouverture de Rabi ("Rabi splitting") comme la différence d'énergie minimale entre les deux branches de la relation de dispersion, pour une valeur fixe de k_{||}. Si l'on considère les branches 2 et 3 dans le système anisotrope (figure B.3a) et les branches équivalentes 2 et 4 dans le système isotrope (B.3b), alors l'ouverture de Rabi passe de 187 meV (pour k_{||} = 11, 2 µm⁻¹) à 328 meV (pour k_{||} = 11, 7 µm⁻¹).
- 2. On observe l'apparition d'une nouvelle branche dans le cas isotrope (la branche n°3 sur la figure B.3b) qui n'existe pas dans le cas isotrope. La structure spatiale des champs à 2,15 eV est donnée sur la figure B.4. Ce mode décroît de façon exponentielle de part et d'autres de l'interface TDBC/ Air. Il existe une région spectrale où la partie imaginaire de la permittivité du TDBC est négative. Cela correspond à un exciton polariton de surface à l'interface TDBC/Air [103].

Dans cette situation hypothétique où le système serait isotrope, on peut se demander si ce mode 3 (sur la figure B.3b) contribue à la cohérence spatiale. Sur la figure B.5, on trace la cohérence spatiale des champs à 2,15 eV où ce mode de surface peut être excité et à 2,05 eV dans la région du gap. Le tenseur de corrélation spatiale est calculé dans l'air à h' = 70 nm de la couche de TDBC (i.e. z = 135 nm sur la figure B.4).



Figure B.4 – Structure spatiale du mode à 2, 15 eV en fonction de z dans le cas d'une couche isotrope de TDBC sur argent. La ligne rouge correspond à l'endroit où la corrélation des champs est calculée (figure B.5).



Figure B.5 – Eléments diagonaux du tenseur de densité spectrale croisée des champs électriques $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ en fonction de la distance ρ entre les positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 à h' = 70 nm de la distance des molécules de colorant (sur la figure B.4), à 2,15 eV et à 2,05 eV.

Sur la figure B.5, on note que l'enveloppe de $W_{xx}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_{2,15 \text{ eV}})$ est plus grande que 0,1 pour $\rho \leq 1,9 \text{ }\mu\text{m}$ à 2,15 eV. Cependant la chute de la cohérence spatiale est abrupte à 2,05 eV : l'enveloppe de la corrélation est plus grande que 0,1 pour $\rho \leq 0,70 \text{ }\mu\text{m}$.

Cela confirme ce que nous avons montré dans ce chapitre : les ondes de surface sont responsables de la cohérence spatiale, et ce quelle que soit leur nature (ce qui a également été montré dans le cadre de l'émission thermique dans la référence [46], avec des plasmons ou des phonons de surface).

Annexe C

Annexes du chapitre 5

C.1 . Préparation des échantillons

Les échantillons ont été fabriqués par les équipes de l'institut Langevin (Paris) et de l'Institut Lumière Matière (Lyon).

- 1. Tout d'abord, un film continu de 50 nm d'épaisseur est évaporé sur une lamelle de verre.
- Ensuite, une couche d'agrégats de TDBC est déposé par enduction centrifuge à partir d'une solution aqueuse de 5,6-Dichloro-2-[[5,6-dichoro-1-ethyl-3-(4-sulfobutyl)-benzimidazol-2-ylidene]-propenyl]-1-ethyl-3-(4-sulfobutyl)-benzimidazolium hydroxide inner salt, sodium salt, dont la concentration vaut 8,6 mM.
- La lithographie UV est alors réalisée à cette étape pour obtenir les zones photo-blanchies (DPBs).
- 4. Enfin, une couche contenant des boîtes quantiques cœur-coquilles CdSe-CdS/CdZnS/ZnS intégrées dans une matrice transparente de PMMA (poly(méthacrylate de méthyle)) est déposée sur l'ensemble. Pour cela, une solution de BQs dans du toluène a été préparée à la concentration de $\sim 1 \,\mu$ M, dans laquelle est ensuite ajouté le PMMA à une concentration massique de 0,5%. Cette solution est ensuite déposée par tournette. La concentration des BQs a été choisie de façon à ce que les émetteurs soient répartis de façon homogène dans la couche.
- 5. L'épaisseur des couches à ensuite été mesurée par microscope à force atomique. Il a été trouvé 17 nm pour les agrégats de TDBC et 15 nm pour la couche BQs/PMMA.

Soulignons que les solvants utilisés pour les molécules et les boîtes quantiques ont été choisis volontairement différents pour éviter la dissolution de la première couche lorsque la deuxième est déposée.

Annexe D

Annexes du chapitre 6

D.1 . Discussion sur le couplage critique

Dans cette partie nous mettons en évidence le régime de surcouplage pour le réseau métallique sans nanoplaquettes, et la condition de couplage critique en présence des émetteurs. Nous ne présentons dans cette partie que les résultats pour le réseau 1D d'or, mais le même raisonnement a été effectué pour le réseau 2D d'argent. Pour cela, nous traçons sur la figure D.1 l'absorptivité totale dans la métasurface en l'éclairant en incidence normale. Rappelons que l'absorptivité \mathcal{A} s'écrit

$$\mathcal{A}_{i}^{(l)}(-\mathbf{u},\lambda) \propto \int_{V_{i}} \mathrm{d}^{3}\mathbf{r}' \epsilon_{i}''(\mathbf{r}',\lambda) |E(\mathbf{r}',\lambda)|^{2}), \tag{D.1}$$

avec $\epsilon_i''(\mathbf{r}', \mu)$ la partie imaginaire de la constante diélectrique du matériau *i* dans lequel nous calculons l'absorption. Les constantes diélectriques métalliques de l'or et de l'argent utilisées dans les calculs numériques de ce chapitre sont celles de la référence [186].



Figure D.1 – Absorptivité totale dans le réseau métallique 1D. (a) Sans nanoplaquettes, en utilisant la constante diélectrique de l'or de la référence [186], i.e. $\epsilon_{Au} = \epsilon_{Au}$. (b) Sans nanoplaquettes, en divisant les pertes dans l'or par un facteur 2, i.e. $\epsilon''_{Au} = \frac{\epsilon''_{P}}{2}$. (c) En présence des émetteurs pour $\epsilon_{Au} = \epsilon_{P}$.

• La courbe en trait plein noir de la figure D.1 présente l'absorptivité dans le réseau métallique, en l'absence d'émetteurs et avec le modèle de permittivité de la référence [186], que nous notons $\epsilon_{\rm P}$. Cette courbe témoigne d'une résonance métallique centrée

autour de 750 nm, dont la largeur est donnée par la contribution des pertes radiatives et non radiatives.

- Afin de montrer que ce réseau est en régime de surcouplage, nous traçons l'absorptivité dans le réseau métallique en divisant par un facteur 2 les pertes dans l'or, i.e. en imposant ε_{Au} = ε'_P + i ε''_P. La courbe obtenue est tracée en tirets noirs sur la figure D.1. On constate que la largeur de la résonance n'est pas modifiée, ce qui témoigne d'un régime de surcouplage dans lequel les pertes radiatives dominent les pertes ohmiques. Ce résultat est également confirmé par la valeur de l'amplitude de l'absortivité de la résonance qui est divisée par un facteur 2. Cela implique que le champ électrique dans le métal n'est donc pas significativement modifié.
- Enfin, nous traçons en trait plein rouge l'absortivité totale en présence des nanoplaquettes, dont la couche est modélisée par le modèle lorentzien décrit dans ce chapitre. On note que l'absorptivité est presque maximale à la longueur d'onde des nanoplaquettes (à 605 nm) : en rajoutant les pertes ohmiques des émetteurs on se rapproche d'un régime de couplage critique dans lequel les pertes non radiatives sont égales aux pertes ohmiques.

Ces résultats mettent ainsi en évidence le régime de surcouplage pour le réseau métallique sans émetteurs et la condition de couplage critique presque atteinte en présence des émetteurs.

D.2. Estimation des facteurs de transmission du banc expérimental

Le miroir dichroïque et la lame séparatrice inclinés à 45° représentés sur le schéma de la figure D.2 induisent une réflexion différente en polarisation TE et TM. On peut calculer les puissances $P_{\rm in}$ et $P_{\rm out}$ au niveau des détecteurs D_1 et D_2 respectivement, ce qui permet de calculer le facteur de transmission $T = P_{\rm out}/P_{\rm in}$ pour chacune des orientations (li.e. e long de l'axe x ou de l'axe y) du polariseur, placé dans le système optique (SO) (cf figure D.2). Cela permet ensuite de calculer la puissance émise sans polariseur $P_{\rm sans\ pola} = P_{\rm pola\ x}/T_{\rm pola\ x} + P_{\rm pola\ y}/T_{\rm pola\ y}$. C'est de cette manière que l'on a obtenu les cartes de plan de Fourier sans polariseur, ainsi que les cartes de photoluminescence, en plaçant un polariseur dans le système optique après la lentille L_1 (cf figure 6.2) pour sélectionner la polarisation verticale ou horizontale. La puissance $P_{\rm out}$ est mesurée en enlevant le détecteur D1 et en plaçant un miroir d'argent, que l'on considère parfait, à la place.

On utilise pour cela un laser HeNe émettant à 633 nm pour évaluer ces facteurs de transmission, en faisant l'hypothèse que ces facteurs ne sont pas modifiés à la longueur d'onde d'émission des nanoplaquettes, à 605 nm. On place ainsi un cube séparateur polarisant en sortie du laser, ce qui permet d'assurer une polarisation horizontale en sortie. On ajoute après le cube séparateur une lame demi-onde qui permet de faire varier la polarisation en sortie de la lame demi-onde selon l'orientation α de la lame, qui permet d'obtenir une rotation de la direction de polarisation de 2α . Cela permet donc d'obtenir une polarisation verticale pour un angle $\alpha = 45^{\circ}$. Le calcul des facteurs de transmission en fonction de α est présenté sur la figure D.3. On obtient ainsi $T_{\text{pola x}} = 0, 18 \pm 0, 01$ et $T_{\text{pola y}} = 0, 40 \pm 0, 03$. Ces mesures sont effectuées sans polariseur dans le système optique.



Figure D.2 – Schéma du montage permettant de caractériser la transmission du système optique en fonction de la polarisation en mesurant la puissance $P_{\rm in}$ du laser au niveau du détecteur D1 et la puissance $P_{\rm out}$ en sortie du système optique (SO) en fonction de l'angle α de la lame 1/2 onde. Cela permet de passer d'une polarisation horizontale (pour $\alpha = 0^{\circ}$) à une polarisation verticale (pour $\alpha = 45^{\circ}$).



Figure D.3 – Facteur de transmission T en intensité défini comme P_{out}/P_{in} mesurées au niveau de D2 et D1 respectivement (cf figure D.2).

D.3 . Les étapes de calibration

Les étapes de réglage et de calibration des axes des cartes de photoluminescence et des plans de Fourier sont données sur la figure D.4.



Image du plan de Fourier, sur la caméra extérieure au spectromètre avec le schéma de l'échantillon: Nps sur réseau 2D d'Ag. L'axe du polariseur est placé selon l'axe x.



oriente l'image du plan de Fourier sur la fente de

façon à ce que le centre du plan de Fourier,

fente.

(g)

45

40

35 30

 $\overset{\bigcirc}{\oplus} \overset{25}{\overset{20}{\oplus}}_{15} \\$

10

θ.

représenté par le spot laser, soit au centre de la

580 600 620 640 660 680 700 720 λ (nm)

Carte de photoluminescence en fonction de λ et



Image du plan de fourier, sur la caméra extérieure au spectromètre avec un spot laser au centre du plan de Fourier. Permet le calibrage des axes, le bord du plan de Fourier étant donné par l'ouverture numérique ON de l'objectif.



Coupe verticale de l'émission dans le plan de Fourier en présence du spot laser permettant de calibrer les pixels en fonction de l'ouverture numérique ON.



Carte de photoluminescence en fonction de l'énergie E et du vecteur d'onde parallèle k_{\parallel} = $k_0 sin(\theta)$. Le maximum d'émission est obtenu le long de la ligne en pointillés verts.



Image finale du plan de Fourier en fonction de u_x = k_x/k_0 et $u_y = k_y/k_0$.



Image du plan de Fourier en ky = 0 (sélectionné par la fente d'entrée du spectromètre) et dispersion spectrale à l'aide d'un réseau. La coupe verticale en intensité de la figure e permet de calibrer l'axe des ordonnées en fonction de sin(θ).



Diagramme de rayonnement, tracé pour le maximum d'émission, obtenu le long de la ligne en pointillés verts de la figure h.

Figure D.4 – Etapes du traitement des données expérimentales. La première ligne (a-c) correspond à l'image du plan de Fourier obtenue sur la caméra CCD extérieure au spectromètre. Cette première étape permet de vérifier que le spot laser est bien au centre du plan de Fourier. On utilise ensuite le spot laser et le bord du plan de Fourier pour calibrer les axes (d-f). Cela permet d'obtenir les cartes de photoluminescence en fonction de (λ , θ) ou bien en fonction de (E, k_{\parallel}).

Bibliographie

- E. M. Purcell. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. <u>Physical</u> Review, 69 :681, 1946.
- [2] Karl H. Drexhage. lv interaction of light with monomolecular dye layers. volume 12 of Progress in Optics, pages 163–232. Elsevier, 1974.
- W. L. Barnes. Fluorescence near interfaces : The role of photonic mode density. <u>Journal</u> of Modern Optics, 45(4) :661–699, 1998.
- [4] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross, and S. Haroche. Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission. Phys. Rev. Lett., 50 :1903–1906, Jun 1983.
- [5] E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Möller, and D. I. Gittins. Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles : Radiative and nonradiative effects. Phys. Rev. Lett., 89 :203002, Oct 2002.
- [6] S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar. Enhancement of singlemolecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. <u>Phys. Rev.</u> Lett., 97 :017402, Jul 2006.
- [7] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Enhancement and quenching of singlemolecule fluorescence. Phys. Rev. Lett., 96 :113002, Mar 2006.
- [8] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sánchez-Gil, and J. Gómez Rivas. Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas. <u>Nano</u> <u>Letters</u>, 7(9) :2871–2875, 2007. PMID : 17683156.
- [9] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J. Greffet, P. Senellart, and A. Maitre. Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. <u>Nano Letters</u>, 13(4) :1516–1521, 2013. PMID : 23461679.
- [10] D. Bouchet, M. Mivelle, J. Proust, B. Gallas, I. Ozerov, M. F. Garcia-Parajo, A. Gulinatti, I. Rech, Y. De Wilde, N. Bonod, Valentina Krachmalnicoff, and Sébastien Bidault. Enhancement and inhibition of spontaneous photon emission by resonant silicon nanoantennas. Phys. Rev. Appl., 6 :064016, Dec 2016.
- [11] R. Regmi, J. Berthelot, P. M. Winkler, M. Mivelle, J. Proust, F. Bedu, I. Ozerov, T. Begou, J. Lumeau, H. Rigneault, M. F. García-Parajó, S. Bidault, J. Wenger, and N. Bonod. All-dielectric silicon nanogap antennas to enhance the fluorescence of single molecules. Nano Letters, 16(8) :5143–5151, 2016. PMID : 27399057.
- [12] Y. C. Jun, K. C. Y. Huang, and M. L. Brongersma. Plasmonic beaming and active control over fluorescent emission. <u>Nature Communications</u>, 2(1) :283, 2011.
- [13] H. Aouani, O. Mahboub, E. Devaux, H. Rigneault, T. W. Ebbesen, and J. Wenger. Plasmonic antennas for directional sorting of fluorescence emission. <u>Nano Letters</u>, 11(6) :2400–2406, 2011. PMID : 21591739.
- [14] S. K. H. Andersen, S. Bogdanov, O. Makarova, Y. Xuan, M. Y. Shalaginov, A. Boltasseva, S. I. Bozhevolnyi, and V. M. Shalaev. Hybrid plasmonic bullseye antennas for efficient photon collection. ACS Photonics, 5(3) :692–698, 2018.
- [15] A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant, and N. F. van Hulst. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. <u>Science</u>, 329(5994) :930–933, 2010.
- [16] M. Ringler, A. Schwemer, M. Wunderlich, A. Nichtl, K. Kürzinger, T. A. Klar, and J. Feldmann. Shaping emission spectra of fluorescent molecules with single plasmonic nanoresonators. Phys. Rev. Lett., 100 :203002, May 2008.
- [17] N. Yu, P. Genevet, M. A. Kats, F. Aieta, J.-P. Tetienne, F. Capasso, and Z. Gaburro. Light propagation with phase discontinuities : Generalized laws of reflection and refraction. Science, 334(6054) :333–337, 2011.
- [18] X. Ni, Z. J. Wong, M. Mrejen, Y. Wang, and X. Zhang. An ultrathin invisibility skin cloak for visible light. Science, 349(6254) :1310–1314, 2015.
- [19] L. C. Kogos and R. Paiella. Light emission near a gradient metasurface. <u>ACS Photonics</u>, 3(2):243–248, 2016.
- [20] D. Ge, S. Marguet, A. Issa, S. Jradi, T. H. Nguyen, M. Nahra, J. Béal, R. Deturche, H. Chen, S. Blaize, J. Plain, C. Fiorini, L. Douillard, O. Soppera, X. Q. Dinh, C. Dang, X. Yang, T. Xu, B. Wei, X. W. Sun, C. Couteau, and R. Bachelot. Hybrid plasmonic nano-emitters with controlled single quantum emitter positioning on the local excitation field. Nature Communications, 11 :3414, 2020.
- [21] D. Ge, A. Issa, S. Jradi, C. Couteau, S. Marguet, and R. Bachelot. Advanced hybrid plasmonic nano-emitters using smart photopolymer. <u>Photon. Res.</u>, 10(7) :1552–1566, Jul 2022.
- [22] A. Vaskin, R. Kolkowski, A. F. Koenderink, and I. Staude. Light-emitting metasurfaces. Nanophotonics, 8(7) :1151 – 1198, 2019.
- [23] G. Lozano, S. R. K. Rodriguez, M. A Verschuuren, and J. Gómez Rivas. Metallic nanostructures for efficient LED lighting. <u>Light : Science & Applications</u>, 5(6) :e16080– e16080, 2016.
- [24] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. Nature, 424(6950) :824–830, 2003.
- [25] E. Petryayeva and U. J. Krull. Localized surface plasmon resonance : Nanostructures, bioassays and biosensing—a review. Analytica Chimica Acta, 706(1) :8–24, 2011.
- [26] D. Wang, W. Wang, M. P. Knudson, G. C. Schatz, and T. W. Odom. Structural engineering in plasmon nanolasers. <u>Chemical Reviews</u>, 118(6) :2865–2881, 2018. PMID : 29039939.
- [27] G. Vecchi, V. Giannini, and J. Gómez Rivas. Shaping the fluorescent emission by lattice resonances in plasmonic crystals of nanoantennas. <u>Phys. Rev. Lett.</u>, 102 :146807, Apr 2009.
- [28] S. Wang, Q. Le-Van, T. Peyronel, M. Ramezani, N. Van Hoof, T. G. Tiecke, and J. Gómez Rivas. Plasmonic nanoantenna arrays as efficient etendue reducers for optical detection. ACS Photonics, 5(6) :2478–2485, 2018.
- [29] G. Lozano, D. J. Louwers, S.R.K. Rodríguez, S. Murai, O. T. A. Jansen, M. A. Verschuuren, and J. Gómez Rivas. Plasmonics for solid-state lighting : enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources. <u>Light : Science & Applications</u>, 2 :e66, 2013.

- [30] G. Lozano, G. Grzela, M. A. Verschuuren, M. Ramezani, and J. Gómez Rivas. Tailormade directional emission in nanoimprinted plasmonic-based light-emitting devices. Nanoscale, 6 :9223–9229, 2014.
- [31] P. P. Iyer, R. A. DeCrescent, Y. Mohtashami, G. Lheureux, N. A. Butakov, A. Alhassan, C. Weisbuch, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J.. A. Schuller. <u>Nature Photonics</u>, 14(9) :543–548, 2020.
- [32] L. Heki, Y. Mohtashami, R. A. DeCrescent, A. Alhassan, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. A. Schuller. Designing highly directional luminescent phased-array metasurfaces with reciprocity-based simulations. ACS Omega, 7(26) :22477–22483, 2022.
- [33] A. Abass, S. R.K. Rodriguez, T. Ako, T. Aubert, M. Verschuuren, D. Van Thourhout, J. Beeckman, Z. Hens, J. Gómez Rivas, and B. Maes. Active liquid crystal tuning of metallic nanoantenna enhanced light emission from colloidal quantum dots. <u>Nano</u> Letters, 14(10) :5555–5560, 2014. PMID : 25237822.
- [34] H. Monin, A. Loirette-Pelous, E. De Leo, A. A. Rossinelli, F. Prins, D. J. Norris, E. Bailly, J.-P. Hugonin, B. Vest, and J.-J. Greffet. Controlling light emission by a thermalized ensemble of colloidal quantum dots with a metasurface. <u>Opt. Express</u>, 31(3) :4851–4861, Jan 2023.
- [35] S. Liu, A. Vaskin, S. Addamane, B. Leung, M.-C. Tsai, Y. Yang, P. P. Vabishchevich, G. A. Keeler, G. Wang, X. He, Y. Kim, N. F. Hartmann, H. Htoon, S. K. Doorn, M. Zilk, T. Pertsch, G. Balakrishnan, M. B. Sinclair, I. Staude, and I. Brener. Light-emitting metasurfaces : Simultaneous control of spontaneous emission and far-field radiation. Nano Letters, 18(11) :6906–6914, 2018. PMID : 30339762.
- [36] E. Cabello-Olmo, P. Molet, A. Mihi, G. Lozano, and H. Míguez. Enhanced directional light extraction from patterned rare-earth phosphor films. <u>Advanced Optical Materials</u>, 9(2) :2001611, 2021.
- [37] A. Barreda, F. Vitale, A. E. Minovich, C. Ronning, and I. Staude. Applications of hybrid metal-dielectric nanostructures : State of the art. <u>Advanced Photonics Research</u>, 3(4) :2100286, 2022.
- [38] D. K. G. de Boer, M. A. Verschuuren, K. Guo, A. F. Koenderink, J. Gómez Rivas, and S. R.-K. Rodriguez. Directional sideward emission from luminescent plasmonic nanostructures. Opt. Express, 24(2) :A388–A396, Jan 2016.
- [39] J.-J. Greffet, P. Bouchon, G. Brucoli, and F. Marquier. Light emission by nonequilibrium bodies : local kirchhoff law. Physical Review X, 8(2) :021008, 2018.
- [40] G. Kirchhoff. I. on the relation between the radiating and absorbing powers of different bodies for light and heat. <u>The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine</u> and Journal of Science, 20(130) :1–21, 1860.
- [41] S. M. Rytov, Y. A. Kravtsov, and V. I. Tatarskii. <u>Principles of statistical radiophysics</u>.
 3. Elements of random fields, volume 3. Springer, Berlin, 1989.
- [42] P. Wurfel. The chemical potential of radiation. <u>Journal of Physics C : Solid State</u> Physics, 15(18) :3967, 1982.
- [43] J.W. Goodman. Statistical Optics. Wiley, 2015.
- [44] E. Hecht. Optics. Always learning. Pearson, 2016.
- [45] E. Wolf. Introduction to the Theory of Coherence and Polarization of Light. Cambridge University Press, 2007.

- [46] R. Carminati and J.-J. Greffet. Near-field effects in spatial coherence of thermal sources. Physical Review Letters, 82(8) :1660, 1999.
- [47] J.-J. Greffet, R. Carminati, K. Joulain, J.-P. Mulet, S. Mainguy, and Y. Chen. Coherent emission of light by thermal sources. Nature, 416 :61, 2002.
- [48] M. Born and E. Wolf. Statistical optics. In B.E.A. Saleh and M.C. Teich, editors, Fundamentals of Photonics, chapter 10, pages 342–383. Wiley, 1991.
- [49] K. Joulain, J.-P Mulet, F. Marquier, R. Carminati, and J.-J. Greffet. Surface electromagnetic waves thermally excited : Radiative heat transfer, coherence properties and casimir forces revisited in the near field. <u>Surface Science Reports</u>, 57(3) :59–112, 2005.
- [50] H. Benisty, J.-J. Greffet, and P. Lalanne. <u>Introduction to Nanophotonics</u>. Oxford Graduate Texts. Oxford University Press, 2022.
- [51] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. <u>Statistical Physics : Volume 5</u>. Pergamon Press, 1969.
- [52] W. T. Lau, J.-T. Shen, G. Veronis, and S. Fan. Spatial coherence of the thermal electromagnetic field in the vicinity of a dielectric slab. <u>Physical Review E</u>, 76(1) :016601, 2007.
- [53] S. Aberra Guebrou, C. Symonds, E. Homeyer, J. C. Plenet, Yu. N. Gartstein, V. M. Agranovich, and J. Bellessa. Coherent emission from a disordered organic semiconductor induced by strong coupling with surface plasmons. <u>Phys. Rev. Lett.</u>, 108 :066401, Feb 2012.
- [54] L. Shi, T. K. Hakala, H. T. Rekola, J.-P. Martikainen, R. J. Moerland, and P. Törmä. Spatial coherence properties of organic molecules coupled to plasmonic surface lattice resonances in the weak and strong coupling regimes. <u>Phys. Rev. Lett.</u>, 112 :153002, Apr 2014.
- [55] L. Shi, X. Yuan, Y. Zhang, T. Hakala, S. Yin, D. Han, X. Zhu, B. Zhang, X. Liu, P. Törmä, W. Lu, and J. Zi. Coherent fluorescence emission by using hybrid photonic-plasmonic crystals. Laser & Photonics Reviews, 8(5) :717–725, 2014.
- [56] G. Saklatvala, S. Withington, and M. P. Hobson. Coupled-mode theory for infrared and submillimeter wave detectors. JOSA A, 24(3) :764–775, 2007.
- [57] C. Craeye, S. Withington, and C. N Thomas. Characteristic functions describing the power absorption response of periodic structures to partially coherent fields. <u>JOSA A</u>, 31(7) :1360–1368, 2014.
- [58] D. Tihon, S. Withington, C. N Thomas, and C. Craeye. Characterization of power absorption response of periodic three-dimensional structures to partially coherent fields. JOSA A, 33(12) :2459–2469, 2016.
- [59] C. N. Thomas and S. Withington. Experimental demonstration of an interferometric technique for characterizing the full optical behavior of multi-mode power detectors. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2(1) :50–60, 2011.
- [60] D. Moinard, S. Withington, and C. N. Thomas. Probing infrared detectors through energy-absorption interferometry. In <u>Infrared Sensors</u>, Devices, and Applications VII, volume 10404, page 104040J. International Society for Optics and Photonics, 2017.
- [61] A. Mamouni, Y. Leroy, B. Bocquet, J.C. Van de Velde, and P. Gelin. Computation of near-field microwave radiometric signals : Definition and experimental verification. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 39(1) :124–132, 1991.

- [62] C. Craeye. Including spatial correlation of thermal noise in the noise model of highsensitivity arrays. <u>IEEE transactions on antennas and propagation</u>, 53(11) :3845–3848, 2005.
- [63] K. F. Warnick and B. D. Jeffs. Efficiencies and system temperature for a beamforming array. IEEE antennas and wireless propagation letters, 7 :565–568, 2008.
- [64] D. Tihon, W. Withington, E. Bailly, B. Vest, and J.-J. Greffet. General relation between spatial coherence and absorption. Opt. Express, 29(1) :425–440, Jan 2021.
- [65] J. Tervo, T. Setälä, and A. T. Friberg. Theory of partially coherent electromagnetic fields in the space-frequency domain. JOSA A, 21(11) :2205–2215, 2004.
- [66] L. Wojszvzyk, H. Monin, and J.-J. Greffet. Light emission by a thermalized ensemble of emitters coupled to a resonant structure. Adv. Optical Mater., 20 :1801697, 2019.
- [67] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor. Electron thermalization in gold. Physical Review B, 46(20) :13592, 1992.
- [68] M. Ahlawat, D. Mittal, and V. Govind Rao. Plasmon-induced hot-hole generation and extraction at nano-heterointerfaces for photocatalysis. <u>Communications Materials</u>, 2 :114, 2021.
- [69] C. H. Henry and R. F. Kazarinov. Quantum noise in photonics. <u>Rev. Mod. Phys.</u>, 68 :801–853, Jul 1996.
- [70] P. Würfel, S. Finkbeiner, and E. Daub. Generalized planck's radiation law for luminescence via indirect transitions. Applied Physics A, 60(1) :67–70, 1995.
- [71] B. Feuerbacher and P. Wurfel. Verification of a generalised planck law by investigation of the emission from gaas luminescent diodes. <u>Journal of Physics : Condensed Matter</u>, 2(16) :3803, 1990.
- [72] K. Schick, E. Daub, S. Finkbeiner, and P. Würfel. Verification of a generalized planck law for luminescence radiation from silicon solar cells. <u>Applied Physics A</u>, 54(2) :109– 114, 1992.
- [73] L. Ferraioli, P. Maddalena, E. Massera, A. Parretta, M. A. Green, A. Wang, and J. Zhao. Evidence for generalized kirchhoff law from angle-resolved electroluminescence of high efficiency silicon solar cells. Applied physics letters, 85(13) :2484–2486, 2004.
- [74] A. W. Rodriguez, M. T. H. Reid, and S. G. Johnson. Fluctuating-surface-current formulation of radiative heat transfer : Theory and applications. <u>Phys. Rev. B</u>, 88 :054305, Aug 2013.
- [75] A. Cazé, R. Pierrat, and R. Carminati. Spatial coherence in complex photonic and plasmonic systems. Physical Review Letters, 110(6) :063903, 2013.
- [76] I. A. Dorofeyev and E. A. Vinogradov. Fluctuating electromagnetic fields of solids. Physics reports, 504(2-4) :75–143, 2011.
- [77] W. G. Spitzer, D. Kleinman, and D. Walsh. Infrared properties of hexagonal silicon carbide. Physical Review, 113(1) :127, 1959.
- [78] G. S. Agarwal. Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. i. electromagnetic-field response functions and black-body fluctuations in finite geometries. <u>Phys. Rev. A</u>, 11 :230–242, Jan 1975.
- [79] W. Eckhardt. First and second fluctuation-dissipation-theorem in electromagnetic fluctuation theory. <u>Optics Communications</u>, 41(5) :305–309, 1982.

- [80] W. Eckhardt. Macroscopic theory of electromagnetic fluctuations and stationary radiative heat transfer. Physical Review A, 29(4) :1991, 1984.
- [81] E. Rosencher and B. Vinter. Optoelectronics. Cambridge University Press, 2002.
- [82] D. Sarid. Long-range surface-plasma waves on very thin metal films. <u>Phys. Rev. Lett.</u>, 47 :1927–1930, Dec 1981.
- [83] T. Inagaki, M. Motosuga, E.T. Arakawa, and J.P. Goudonnet. Coupled surface plasmons in periodically corrugated thin silver films. <u>Physical review B</u>, 32(10) :6238, 1985.
- [84] A. Köck, E. Gornik, M. Hauser, and W. Beinstingl. Strongly directional emission from algaas/gaas light emitting diodes. Applied Physics Letters, 57(22) :2327-2329, 1990.
- [85] P. B. Johnson and R.-W. Christy. Optical constants of the noble metals. <u>Physical</u> review B, 6(12) :4370, 1972.
- [86] D.E. Aspnes, S.M. Kelso, R.A. Logan, and R. Bhat. Optical properties of al_xga_{1-x}as. Journal of applied physics, 60(2) :754–767, 1986.
- [87] W. L. Barnes. Electromagnetic crystals for surface plasmon polaritons and the extraction of light from emissive devices. J. Lightwave Technol., 17(11) :2170, Nov 1999.
- [88] R. Paiella. Tunable surface plasmons in coupled metallo-dielectric multiple layers for light-emission efficiency enhancement. Applied Physics Letters, 87(11) :111104, 2005.
- [89] J. B. Khurgin, G. Sun, and R. A. Soref. Enhancement of luminescence efficiency using surface plasmon polaritons : figures of merit. J. Opt. Soc. Am. B, 24(8) :1968–1980, Aug 2007.
- [90] G. Sun, J. B. Khurgin, and R. A. Soref. Plasmonic light-emission enhancement with isolated metal nanoparticles and their coupled arrays. <u>J. Opt. Soc. Am. B</u>, 25(10):1748– 1755, Oct 2008.
- [91] S. R. K. Rodriguez, G. Lozano, M. A. Verschuuren, R. Gómez, K. Lambert, B. De Geyter, A. Hassinen, D. Van Thourhout, Z. Hens, and J. Gómez Rivas. Quantum rod emission coupled to plasmonic lattice resonances : A collective directional source of polarized light. <u>Applied Physics Letters</u>, 100(11) :111103, 2012.
- [92] K. Guo, G. Lozano, M. A. Verschuuren, and J. Gómez Rivas. Control of the external photoluminescent quantum yield of emitters coupled to nanoantenna phased arrays. Journal of Applied Physics, 118(7) :073103, 2015.
- [93] I. Staude, V. V. Khardikov, N. T. Fofang, S. Liu, M. Decker, D. N. Neshev, T. S. Luk,
 I. Brener, and Y. S. Kivshar. Shaping photoluminescence spectra with magnetoelectric resonances in all-dielectric nanoparticles. ACS Photonics, 2(2) :172–177, 2015.
- [94] J. Bohn, T. Bucher, K. E. Chong, A. Komar, D.-Y. Choi, D. N. Neshev, Y. S. Kivshar, T. Pertsch, and I. Staude. Active tuning of spontaneous emission by mie-resonant dielectric metasurfaces. Nano Letters, 18(6) :3461–3465, 2018. PMID : 29709198.
- [95] J. Liu, W. Wang, D. Wang, J. Hu, W. Ding, R. D. Schaller, G. C. Schatz, and T. W. Odom. Spatially defined molecular emitters coupled to plasmonic nanoparticle arrays. Proceedings of the National Academy of Sciences, 116(13) :5925–5930, 2019.
- [96] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. <u>Phys. Rev.</u> Lett., 69 :3314–3317, Dec 1992.

- [97] J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet, and J. Mugnier. Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor. <u>Phys. Rev. Lett.</u>, 93 :036404, Jul 2004.
- [98] J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W. L. Barnes, and T. W. Ebbesen. Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays. Phys. Rev. B, 71 :035424, Jan 2005.
- [99] D. E. Gómez, K. C. Vernon, P. Mulvaney, and T. J. Davis. Surface plasmon mediated strong exciton-photon coupling in semiconductor nanocrystals. <u>Nano Letters</u>, 10(1):274–278, 2010.
- [100] P. Törmä and W. L. Barnes. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters : A review. Reports on Progress in Physics, 78(1) :13901, 2015.
- [101] J. George, S. Wang, T. Chervy, A. Canaguier-Durand, G. Schaeffer, J.-M. Lehn, J. A. Hutchison, C. Genet, and T. W. Ebbesen. Ultra-strong coupling of molecular materials : spectroscopy and dynamics. Faraday Discuss., 178 :281–294, 2015.
- [102] J. George, T. Chervy, A. Shalabney, E. Devaux, H. Hiura, C. Genet, and T. W. Ebbesen. Multiple rabi splittings under ultrastrong vibrational coupling. <u>Phys. Rev. Lett.</u>, 117 :153601, Oct 2016.
- [103] J. J. Hopfield. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals. Phys. Rev., 112 :1555–1567, Dec 1958.
- [104] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. <u>Statistical Physics : Volume 5</u>. Number vol. 5. Elsevier Science, 2013.
- [105] T. K. Hakala, A. J Moilanen, A. I. Väkeväinen, R. Guo, J.-P. Martikainen, K. S Daskalakis, H. T. Rekola, A. Julku, and P. Törmä. Bose–Einstein condensation in a plasmonic lattice. Nature Physics, 14(7) :739–744, 2018.
- [106] E. Bailly, J.-P. Hugonin, B. Vest, and J.-J. Greffet. Spatial coherence of light emitted by thermalized ensembles of emitters coupled to surface waves. <u>Phys. Rev. Res.</u>, 3 :L032040, Aug 2021.
- [107] L. Mandel and E. Wolf. Spectral coherence and the concept of cross-spectral purity*. J. Opt. Soc. Am., 66(6) :529–535, Jun 1976.
- [108] A. Archambault, T. V. Teperik, F. Marquier, and J.-J. Greffet. Surface plasmon fourier optics. Phys. Rev. B, 79 :195414, May 2009.
- [109] C. Arnold, F. Marquier, M. Garin, F. Pardo, S. Collin, N. Bardou, J.-L. Pelouard, and J.-J. Greffet. Coherent thermal infrared emission by two-dimensional silicon carbide gratings. Phys. Rev. B, 86 :035316, Jul 2012.
- [110] H. Iwase, D. Englund, and J. Vučković. Spontaneous emission control in high-extraction efficiency plasmonic crystals. Opt. Express, 16(1) :426–434, Jan 2008.
- [111] S. Wedge, J. A. E. Wasey, W. L. Barnes, and I. Sage. Coupled surface plasmonpolariton mediated photoluminescencefrom a top-emitting organic light-emitting structure. Applied Physics Letters, 85(2) :182–184, 2004.
- [112] J. S. Biteen, D. Pacifici, N. S. Lewis, and H. A. Atwater. Enhanced radiative emission rate and quantum efficiency in coupled silicon nanocrystal-nanostructured gold emitters. Nano Letters, 5(9) :1768–1773, 2005. PMID : 16159221.
- [113] C. Liu, V. Kamaev, and Z. V. Vardeny. Efficiency enhancement of an organic lightemitting diode with a cathode forming two-dimensional periodic hole array. <u>Applied</u> Physics Letters, 86(14) :143501, 2005.

- [114] E. Ozbay. Plasmonics : Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. Science, 311(5758) :189–193, 2006.
- [115] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao, and M. A. Green. Enhanced emission from si-based light-emitting diodes using surface plasmons. <u>Applied Physics</u> Letters, 88(16) :161102, 2006.
- [116] J. B. Khurgin, G. Sun, and R. A. Soref. Electroluminescence efficiency enhancement using metal nanoparticles. Applied Physics Letters, 93(2) :021120, 2008.
- [117] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer. Surfaceplasmon-enhanced light emitters based on ingan quantum wells. <u>Nature Materials</u>, 3 :601–605, 2004.
- [118] M.S. Eggleston, K. Messer, L. Zhang, E. Yablonovitch, and M.C. Wu. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112 :1704–9, 2014.
- [119] I. Gontijo, M. Boroditsky, E. Yablonovitch, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars. Coupling of ingan quantum-well photoluminescence to silver surface plasmons. <u>Phys.</u> Rev. B, 60 :11564–11567, Oct 1999.
- [120] N. E. Hecker, R. A. Höpfel, and N. Sawaki. Enhanced light emission from a single quantum well located near a metal coated surface. <u>Physica E-low-dimensional Systems</u> & Nanostructures, 2 :98–101, 1998.
- [121] J. Vuckovic, M. Loncar, and A. Scherer. Surface plasmon enhanced light-emitting diode. IEEE Journal of Quantum Electronics, 36(10) :1131–1144, 2000.
- [122] A. Neogi, C.-W. Lee, H. O. Everitt, T. Kuroda, A. Tackeuchi, and E. Yablonovitch. Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling. Phys. Rev. B, 66 :153305, Oct 2002.
- [123] M. Decker, I. Staude, I. I. Shishkin, K. B. Samusev, P. Parkinson, V. K. A. Sreenivasan, A. Minovich, A. E. Miroshnichenko, A. Zvyagin, C. Jagadish, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar. Dual-channel spontaneous emission of quantum dots in magnetic metamaterials. Nature Communications, 4 :2949, 2013.
- [124] H. Chen, J. Yang, E. Rusak, J. Straubel, R. Guo, Y. . Myint, Jiajie Pei, Manuel Decker, Isabelle Staude, Carsten Rockstuhl, Yuerui Lu, Yuri S. Kivshar, and Dragomir Neshev. Manipulation of photoluminescence of two-dimensional mose2 by gold nanoantennas. Scientific Reports, 6 :22296, 2016.
- [125] A. Vaskin, J. Bohn, K. E. Chong, T. Bucher, M. Zilk, D.-Y. Choi, D. N. Neshev, Y. S. Kivshar, T. Pertsch, and I. Staude. Directional and spectral shaping of light emission with mie-resonant silicon nanoantenna arrays. ACS Photonics, 5(4) :1359–1364, 2018.
- T. Bucher, A. Vaskin, R. Mupparapu, F. J. F. Löchner, A. George, K. E. Chong, S. Fasold, C. Neumann, D.-Y. Choi, F. Eilenberger, F. Setzpfandt, Y. S. Kivshar, T. Pertsch, A. Turchanin, and I. Staude. Tailoring photoluminescence from mos2 monolayers by mie-resonant metasurfaces. ACS Photonics, 6(4) :1002–1009, 2019.
- [127] A. Fatih Cihan, A. G. Curto, S. Raza, P. G. Kik, and M. L. Brongersma. Silicon mie resonators for highly directional light emission from monolayer mos2. <u>Nature Photonics</u>, page 284, 2018.
- [128] S. R. K. Rodriguez, J. Feist, M. A. Verschuuren, F. J. Garcia Vidal, and J. Gómez Rivas. Thermalization and cooling of plasmon-exciton polaritons : Towards quantum condensation. Phys. Rev. Lett., 111 :166802, Oct 2013.

- [129] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, P. J. Reece, and M. Gal. Efficient silicon light-emitting diodes. Nature, 412(6849) :805, 2001.
- [130] E. Bailly, K. Chevrier, C. Perez de la Vega, J.-P. Hugonin, Y. De Wilde, V. Krachmalnicoff, B. Vest, and J.-J. Greffet. Method to measure the refractive index for photoluminescence modelling. Opt. Mater. Express, 12(7) :2772–2781, Jul 2022.
- [131] K. Chevrier, J. M. Benoit, C. Symonds, S. K. Saikin, J. Yuen-Zhou, and J. Bellessa. Anisotropy and controllable band structure in suprawavelength polaritonic metasurfaces. Phys. Rev. Lett., 122 :173902, May 2019.
- [132] I. Shlesinger, H. Monin, J. Moreau, J.-P. Hugonin, M. Dufour, S. Ithurria, B. Vest, and J.-J. Greffet. Strong Coupling of Nanoplatelets and Surface Plasmons on a Gold Surface. ACS Photonics, 6(11) :2643–2648, 2019.
- [133] K. Takatori, T. Okamoto, K. Ishibashi, and R. Micheletto. Surface exciton polaritons supported by a j-aggregate-dye/air interface at room temperature. <u>Opt. Lett.</u>, 42(19) :3876–3879, Oct 2017.
- [134] M. Garcia-Vergara, G. Demésy, and F. Zolla. Extracting an accurate model for permittivity from experimental data : hunting complex poles from the real line. <u>Opt. Lett.</u>, 42(6) :1145–1148, Mar 2017.
- [135] Z.-Z. Gu, S. Hayami, Q.-B. Meng, T. Iyoda, A. Fujishima, and O. Sato. Control of photonic band structure by molecular aggregates. <u>Journal of the American Chemical</u> Society, 122(43) :10730–10731, 2000.
- [136] Y. U. Lee, E. Garoni, H. Kita, K. Kamada, B. H. Woo, Y. C. Jun, S. M. Chae, H. J. Kim, K. J. Lee, S. Yoon, E. Choi, F. Mathevet, I. Ozerov, J. C. Ribierre, J. W. Wu, and A. D'Aléo. Strong nonlinear optical response in the visible spectral range with epsilon-near-zero organic thin films. Advanced Optical Materials, 6(14) :1701400, 2018.
- [137] Y. B. Band and D. F. Heller. Relationships between the absorption and emission of light in multilevel systems. Phys. Rev. A, 38 :1885–1895, Aug 1988.
- [138] D.A. Sawicki and R.S. Knox. Universal relationship between optical emission and absorption of complex systems : An alternative approach. <u>Phys.Rev.A</u>, 54 :4837–4841, 1996.
- [139] J. Zhu, S. Gan, B. Ruan, L. Wu, H. Cai, X. Dai, and Y. Xiang. Fano resonance in waveguide coupled surface exciton polaritons : Theory and application in biosensor. Sensors, 18(12), 2018.
- [140] R. Brendel and D. Bormann. An infrared dielectric function model for amorphous solids. Journal of Applied Physics, 71(1) :1–6, 1992.
- [141] A. D. Rakic, A.B. Djurisic, J.M. Elazar, and M.L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. <u>Applied optics</u>, 37(22) :5271– 83, 1998.
- [142] A. Djorović, M. Meyer, B. L. Darby, and E. C. Le Ru. Accurate modeling of the polarizability of dyes for electromagnetic calculations. <u>ACS Omega</u>, 2(5) :1804–1811, 2017. PMID : 31457544.
- [143] D. G. Lidzey and David M. Coles. <u>Strong Coupling in Organic and</u> <u>Hybrid-Semiconductor Microcavity Structures</u>, pages 243–273. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [144] D. L. Akins. Enhanced raman scattering by molecular nanoaggregates. <u>Nanomaterials</u> and Nanotechnology, 4 :4, 2014.

- [145] M. K. Gish, N. A. Pace, G. Rumbles, and J. C. Johnson. Emerging design principles for enhanced solar energy utilization with singlet fission. <u>The Journal of Physical Chemistry</u> C, 123(7) :3923–3934, 2019.
- [146] R. D. Harris, S. Bettis Homan, M. Kodaimati, C. He, A. B. Nepomnyashchii, N. K. Swenson, S. Lian, R. Calzada, and E. A. Weiss. Electronic processes within quantum dot-molecule complexes. <u>Chemical Reviews</u>, 116(21) :12865–12919, 2016. PMID : 27499491.
- [147] Z. Huang and M. L. Tang. Designing transmitter ligands that mediate energy transfer between semiconductor nanocrystals and molecules. <u>Journal of the American Chemical</u> Society, 139(28) :9412–9418, 2017. PMID : 28640637.
- [148] O. Voznyy, B. R. Sutherland, A. H. Ip, D. Zhitomirsky, and E. H. Sargent. Engineering charge transport by heterostructuring solution-processed semiconductors. <u>Nature</u> Reviews Materials, 2(6) :17026, 2017.
- [149] V. M. Agranovich, Yu. N. Gartstein, and M. Litinskaya. Hybrid resonant organic-inorganic nanostructures for optoelectronic applications. <u>Chemical Reviews</u>, 111(9) :5179–5214, 2011.
- [150] A. M. Steiner, F. Lissel, A. Fery, J. Lauth, and M. Scheele. Prospects of coupled organicinorganic nanostructures for charge and energy transfer applications. <u>Angewandte</u> Chemie International Edition, 60(3) :1152–1175, 2021.
- [151] V. Agranovich, Benisty, and C. Weisbuch. Organic and inorganic quantum wells in a microcavity : Frenkel-wannier-mott excitons hybridization and energy transformation. Solid State Communications, 102(8) :631–636, 1997.
- [152] O.A. Dubovskiy and V.M. Agranovich. To the theory of hybrid organics/semiconductor nanostructures in microcavity. Solid State Communications, 251 :66–72, 2017.
- [153] G. G. Paschos, N. Somaschi, S. I. Tsintzos, D. Coles, J. L. Bricks, Z. Hatzopoulos, D. G. Lidzey, P. G. Lagoudakis, and P. G. Savvidis. Hybrid organic-inorganic polariton laser. Scientific Reports, 7(1) :11377, 2017.
- [154] M. Slootsky, X. Liu, V. M. Menon, and S. R. Forrest. Room temperature frenkelwannier-mott hybridization of degenerate excitons in a strongly coupled microcavity. Phys. Rev. Lett., 112 :076401, Feb 2014.
- [155] A. K. Agrawal, P. K. Sahu, S. Seth, and M. Sarkar. Electrostatically driven förster resonance energy transfer between a fluorescent metal nanoparticle and j-aggregate in an inorganic-organic nanohybrid material. <u>The Journal of Physical Chemistry C</u>, 123(6) :3836–3847, 2019.
- [156] H. Asgar, L. Jacob, and T. B. Hoang. Fast spontaneous emission and high förster resonance energy transfer rate in hybrid organic/inorganic plasmonic nanostructures. Journal of Applied Physics, 124 :103105, 2018.
- [157] D. Bouchet, D. Cao, R. Carminati, Y. De Wilde, and V. Krachmalnicoff. Long-range plasmon-assisted energy transfer between fluorescent emitters. <u>Physical Review Letters</u>, 116(3) :037401, 2016.
- [158] D. Bouchet, E. Lhuillier, S. Ithurria, A. Gulinatti, I. Rech, R. Carminati, Y. De Wilde, and V. Krachmalnicoff. Correlated blinking of fluorescent emitters mediated by single plasmons. <u>Physical Review A</u>, 95(3) :033828, 2017.
- [159] C. R. Pérez de la Vega, E. Bailly, K. Chevrier, B. Vest, J.-P. Hugonin, A. Bard, A. Gassenq, C. Symonds, J.-M. Benoit, J. Bellessa, J.-J. Greffet, Y. De Wilde, and V. Krach-

malnicoff. Plasmon-mediated energy transfer between two systems out of equilibrium. ACS Photonics, 10(4) :1169–1176, 2023.

- [160] A. Gassenq, K. Chevrier, A. Bard, J.-M. Benoit, C. Symonds, and J. Bellessa. Selective grating obtained by dye microstructuration based on local photobleaching using a laser writer. Applied Optics, 59(19) :5697–5701, Jul 2020.
- [161] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, and S. Walker. Room temperature polariton emission from strongly coupled organic semiconductor microcavities. Physical Review Letters, 82(16) :3316, 1999.
- [162] A. Li, S. Singh, and D. Sievenpiper. Metasurfaces and their applications. Nanophotonics, 7(6) :989–1011, 2018.
- [163] D. Costantini, A. Lefebvre, A.-L. Coutrot, I. Moldovan-Doyen, J.-P. Hugonin, S. Boutami, F. Marquier, H. Benisty, and J.-J. Greffet. Plasmonic metasurface for directional and frequency-selective thermal emission. Phys. Rev. Appl., 4 :014023, Jul 2015.
- [164] A. Nguyen, J.-P. Hugonin, A.-L. Coutrot, E. Garcia-Caurel, B. Vest, and J.-J. Greffet. Large circular dichroism in the emission from an incandescent metasurface. <u>Optica</u>, 10(2) :232–238, Feb 2023.
- [165] R. Adato, A. A. Yanik, J. J. Amsden, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, M. K. Hong, S. Erramilli, and H. Altug. Ultra-sensitive vibrational spectroscopy of protein monolayers with plasmonic nanoantenna arrays. <u>Proceedings of the National Academy of Sciences</u>, 106(46) :19227–19232, 2009.
- [166] L. Paggi, A. Fabas, H. El Ouazzani, J.-P. Hugonin, N. Bardou, C. Dupuis, J.-J. Greffet, and P. Bouchon. Over-coupled Helmholtz-like optical resonator for broadband surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy. In Manijeh Razeghi, Giti A. Khodaparast, and Miriam S. Vitiello, editors, <u>Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XIX</u>, volume 12430, page 1243013. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2023.
- [167] J.-P. Hugonin and P. Lalanne. Reticolo software for grating analysis, 2021.
- [168] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and Al. L. Efros. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. <u>Nature Materials</u>, 10(12) :936–941, 2011.
- [169] M. Nasilowski, B. Mahler, E. Lhuillier, S. Ithurria, and B. Dubertret. Two-dimensional colloidal nanocrystals. <u>Chemical Reviews</u>, 116(18) :10934–10982, 2016. PMID : 27434678.
- [170] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, and B. Dubertret. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets. Journal of the American Chemical Society, 134(45) :18591– 18598, 2012. PMID : 23057684.
- [171] M. D. Tessier, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, and B. Dubertret. Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield. <u>Nano Letters</u>, 13(7) :3321–3328, 2013. PMID : 23731211.
- [172] Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, and B. Dubertret. Quasi-2d colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence. <u>Advanced Functional Materials</u>, 24(3) :295–302, 2014.
- [173] H. Cruguel, C. Livache, B. Martinez, S. Pedetti, D. Pierucci, E. Izquierdo, M. Dufour, S. Ithurria, H. Aubin, A. Ouerghi, E. Lacaze, M. G. Silly, B. Dubertret, and E. Lhuillier. Electronic structure of cdse-zns 2d nanoplatelets. <u>Applied Physics Letters</u>, 110(15) :152103, 2017.

- [174] C. Dabard, V. Guilloux, C. Gréboval, H. Po, L. Makke, N. Fu, X. Z. Xu, M. G. Silly, G. Patriarche, E. Lhuillier, T. Barisien, J. I. Climente, B. T. Diroll, and S. Ithurria. Double-crowned 2d semiconductor nanoplatelets with bicolor power-tunable emission. Nature Communications, 13(1) :5094, 2022.
- [175] J. B. Pendry, L. Martín-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal. Mimicking surface plasmons with structured surfaces. Science, 305(5685) :847–848, 2004.
- [176] A. Wirgin and A. A. Maradudin. Resonant enhancement of the electric field in the grooves of bare metallic gratings exposed to s-polarized light. <u>Phys. Rev. B</u>, 31 :5573– 5576, Apr 1985.
- [177] I. Staude, A. E. Miroshnichenko, M. Decker, N. T. Fofang, S. Liu, E. Gonzales, J. Dominguez, T. S. Luk, S. N. Neshev, I. Brener, and Y. Kivshar. Tailoring directional scattering through magnetic and electric resonances in subwavelength silicon nanodisks. ACS Nano, 7(9) :7824–7832, 2013. PMID : 23952969.
- [178] S. Liu, M. B. Sinclair, S. Saravi, G. A. Keeler, Y. Yang, J. Reno, G. M. Peake, F. Setzpfandt, I. Staude, T. Pertsch, and I. Brener. Resonantly enhanced second-harmonic generation using iii–v semiconductor all-dielectric metasurfaces. <u>Nano Letters</u>, 16(9) :5426– 5432, 2016. PMID : 27501472.
- [179] A. et al. Loirette-Pelous. In preparation.
- [180] A. Loirette-Pelous and J.-J. Greffet. Photon bose-einstein condensation and lasing in semiconductor cavities, 2023.
- [181] A. Karabchevsky, A. Mosayyebi, and A. V. Kavokin. Tuning the chemiluminescence of a luminol flow using plasmonic nanoparticles. <u>Light : Science & Applications</u>, 5(11) :e16164–e16164, 2016.
- [182] R. E. Collin. Field theory of guided waves. McGraw-Hill, 1960.
- [183] F. Gibelli, L. Lombez, and J.-F. Guillemoles. Two carrier temperatures non-equilibrium generalized planck law for semiconductors. <u>Physica B : Condensed Matter</u>, 498 :7–14, 2016.
- [184] S. Withington, C. N. Thomas, and D. J. Goldie. Probing quantum correlation functions through energy-absorption interferometry. Physical Review A, 96(2) :022131, 2017.
- [185] A. Canaguier-Durand, R. Pierrat, and R. Carminati. Cross density of states and mode connectivity : Probing wave localization in complex media. <u>Phys. Rev. A</u>, 99 :013835, Jan 2019.
- [186] E.D. Palik. <u>Handbook of Optical Constants of Solids : Volume 1</u>. Number vol. 1. Elsevier Science, 2012.