



**HAL**  
open science

# Étude théorique de l'émission de lumière par une assemblée d'émetteurs thermalisés dans un résonateur

Aurelian Loirette-Pelous

► **To cite this version:**

Aurelian Loirette-Pelous. Étude théorique de l'émission de lumière par une assemblée d'émetteurs thermalisés dans un résonateur. Optique [physics.optics]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASP055 . tel-04143388

**HAL Id: tel-04143388**

**<https://pastel.hal.science/tel-04143388>**

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.

Étude théorique de l'émission de lumière  
par une assemblée d'émetteurs  
thermalisés dans un résonateur  
*Theoretical study of light emission by an ensemble of  
thermalized emitters in a resonator*

**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.

**Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 5 juin 2023, par**

**Aurelian LOIRETTE-PELOUS**

**Composition du jury**

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Jacqueline BLOCH</b> Directrice de recherche, CNRS/Université Paris-Saclay	Présidente
<b>Emmanuel BAUDIN</b> Maître de conférences, HDR, Université Paris Sciences et Lettres	Rapporteur & Examineur
<b>Gian Luca LIPPI</b> Professeur, Université Côte d'Azur	Rapporteur & Examineur
<b>Carsten HENKEL</b> Professeur, Université de Potsdam	Examineur
<b>Michel ORRIT</b> Professeur, Université de Leiden	Examineur

**Titre :** Étude théorique de l'émission de lumière par une assemblée d'émetteurs thermalisés dans un résonateur

**Mots clés :** Nano-Antennes, Théorie, Nanophotonique, Loi de Kirchhoff, Condensat de Bose-Einstein de photons

**Résumé :** Le contrôle des propriétés de l'émission de lumière (taux d'émission spontanée, spectre, directivité, polarisation...) est au cœur de nombreuses applications actuelles. Une approche remarquablement efficace est l'utilisation d'un résonateur, tel qu'une cavité ou une nanoantenne, pour modifier le processus d'émission par un/des émetteur(s). En particulier, de nombreux dispositifs résonants basés sur des émetteurs à l'état solide ont été étudiés. Cependant, la modélisation théorique de ces dispositifs est plus complexe que pour ceux reposant sur un émetteur unique, et a été peu explorée. Dans cette thèse, nous développons et testons de nouvelles théories pour l'étude de l'émission de lumière par des d'émetteurs à l'état solide via un résonateur, dans le cas particulier où les émetteurs sont localement thermalisés. Dans cette hypothèse, les grandeurs caractérisant l'émission sont simplement l'absorptivité du système, la température des porteurs et leurs quasi-niveaux de Fermi. Il a été ainsi récemment avancé qu'une extension de la loi de Kirchhoff aux systèmes localement thermalisés permet de prédire quantitativement les propriétés de l'émission. Cet outil de modélisation est central dans

cette thèse. Quatre problèmes sont abordés : (i) Le contrôle par une métasurface de l'émission spontanée par un ensemble de boîtes quantiques colloïdales est étudié. Un excellent accord entre des simulations avec la loi de Kirchhoff généralisée et des données expérimentales existantes est exposé, démontrant la validité de ce nouvel outil théorique. (ii) Une étude approfondie de la loi de Kirchhoff généralisée est menée, mettant en évidence sa validité dans le régime laser. (iii) Le phénomène de photoluminescence par un métal pompé par un laser est étudié. Sous pompage continu, des approximations permettent d'établir une loi de Kirchhoff généralisée, bien que les émetteurs ne soient pas thermalisés. Un bon accord entre ce modèle et des données expérimentales est trouvé. (iv) Le phénomène de condensation de Bose-Einstein de photons est étudié, et en particulier son lien avec le régime laser d'émetteurs thermalisés dans un résonateur. Une généralisation hors-équilibre de la distribution de Bose-Einstein est introduite, permettant de relier ces deux régimes et de repenser le régime laser d'un résonateur multimode.

**Title :** Theoretical study of light emission by an ensemble of thermalized emitters in a resonator

**Keywords :** Nanoantennas, Theory, Nanophotonics, Kirchhoff's law, Bose-Einstein condensate of photons

**Abstract :** The control of the light emission properties (spontaneous emission rate, spectrum, directivity, polarization, etc) is at the heart of many present applications. A remarkably successful approach consists in using a resonator, such as a cavity or a nanoantenna, to modify the emission process of one or several emitter(s). In particular, numerous resonant devices based on solid-state emitters have been studied. However, theoretical modeling of these devices is more challenging than that of devices featuring a two-level emitter, and few possibilities have been explored. In this thesis, we develop and test new theories for the study of light emission by solid-state emitters through a resonator, in the particular case of locally thermalized emitters. In this hypothesis, the variables quantifying the emission are simply the system absorptivity, the carriers temperature, and their quasi-Fermi levels. In this context, it has been argued recently that an extension of the Kirchhoff law of thermal radiation to systems locally thermalized enables a quantitative prediction of the emission properties. This modeling tool is central

to this thesis. Four problems are addressed : (i) The control by a metasurface of the spontaneous emission by an assembly of colloidal quantum dots is studied. An excellent agreement between simulations with the Kirchhoff law and existing experimental data is found, showing the validity of this new modeling tool. (ii) A comprehensive study of the generalization of the Kirchhoff's law is made, that reveals its validity in the laser regime. (iii) The phenomenon of photoluminescence by a metal pumped by a laser is studied. Under continuous wave pumping, approximations enable the writing of a generalized Kirchhoff's law, although the emitters are not thermalized. A good agreement between this model and experimental data is found. (iv) The phenomenon of photons Bose-Einstein condensation is studied, and in particular its link with the laser regime of thermalized emitters in a resonator. An out-of-equilibrium generalization of the Bose-Einstein distribution is introduced, that enables linking these two regimes and rethinking the laser regime of a multimode resonator.

*A mes parents, Edith et Maurice,  
A Jeanne*



# Remerciements

Pour commencer ce manuscrit, aboutissement d'une aventure qui aura duré plus de 3 ans et demi, j'aimerais rendre hommage aux personnes qui ont participé de près ou de loin à cette entreprise avant tout humaine. Grâce à vous, j'ai pu faire non seulement de la recherche, mais surtout de la recherche avec plaisir!

Tout d'abord, merci Jean-Jacques pour ton encadrement remarquable du premier jusqu'au dernier jour. D'un côté, merci pour la confiance et la liberté d'initiative que tu m'as donné. De l'autre, merci pour le soutien sans faille, qui a souvent passé par des discussions fleuves durant lesquelles j'ai pu profiter de ton immense culture scientifique, ainsi que de ta capacité à la transmettre en se mettant à la hauteur des gens. Au-delà de la physique, je garderai le souvenir d'un directeur de thèse proche de ses étudiants et jamais à cours d'anecdotes autour du café.

Merci également à Benjamin, l'autre tête du groupe. Bien que l'on ait finalement assez peu travaillé ensemble, j'ai pu profiter chaque jour du souci que tu as de créer une atmosphère de travail dans laquelle les gens autour de toi se sentent bien, ce qui commence par ta bonne humeur communicative et ton humour omniprésent.

Une grande partie du travail présenté dans cette thèse n'aurait rien été sans l'aide inestimable de Jean-Paul Hugonin et Mondher Besbes. Merci de rendre le calcul numérique aussi simple, par votre disponibilité, votre efficacité et votre gentillesse. Je dois également beaucoup aux personnes impliquées dans les projets SINAPSE et GYN auxquels j'ai participé. En particulier, merci à Laureen Moreaud, Céline Fiorini, Remigiusz Trojanowicz et Simon Vassant du CEA, ainsi qu'à Florian Semmer et François Marquier de l'ENS PS. Le style d'écriture de ce manuscrit doit aussi beaucoup aux expériences pédagogiques que j'ai pu avoir au cours de ces dernières années. Merci à Mélanie Lebental de m'avoir fait confiance pour des TDs aussi exigeants que ceux de physique non-linéaire. Merci à Fabienne Bernard, Thierry Avignon et Cédric Lejeune d'avoir confié des TPs à un théoricien. Merci à Gaëlle Lucas-Leclin de m'avoir confié des TDs de sources à semiconducteur, ce que j'y ai appris s'est également avéré décisif dans mon travail sur la condensation de photons. Dans la dernière ligne droite de cette thèse, je remercie Jacqueline Bloch, Emmanuel Baudin, Carsten Henkel, Gian Luca Lippi et Michel Orrit d'avoir accepté avec enthousiasme de faire partie de mon jury et de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Enfin, je suis reconnaissant envers François Treussart de m'avoir conseillé le groupe de Jean-Jacques et Benjamin pour faire mon doctorat.

Si j'ai pu prendre du plaisir à effectuer cette thèse, c'est en grande partie grâce à tous les collègues du groupe nanophotonique, avec une mention particulière à tous les doctorants et postdocs que j'ai pu croiser : Anton, Cheng, Marta, Victor ou Etienne pour les périodes les plus anciennes; Nikos, Mauricio, Matthieu avec qui j'ai partagé la seconde partie de cette thèse, ou encore Florian et Florian pour les

derniers arrivés. Merci à tous de faire du labo un endroit où il fait bon vivre, où on prend parfois des pauses beaucoup trop longues, au final c'est aussi ça qui permet de tenir sur le long terme. Enfin, un merci spécial à Hector pour ta jovialité constante pendant ta thèse, tes chambrages psg-om ont manqué au labo.

A présent, merci à Anne et Elise, mes comparses de la team des JJ Padawans. Le hasard fait parfois bien les choses. Là, il a choisi de faire commencer quasiment simultanément 3 jeunes thésards dans le même groupe, réunis sous un seul mot d'ordre : "Love Kirchhoff". C'est donc au rythme de subtiles beauferies, du gargouillis de 11h15 et des "j'en ai marre" de 19h (chacun se reconnaîtra) que ce seront écoulées ces 3 années. Merci pour tous les moments de franche rigolade, les discussions/débats en tout genres, pour les potins en intraveineuse, ou encore pour la solidarité dans les hauts et les bas qui ont accompagnés cette longue traversée.

En dehors du labo, merci à tous mes amis, du sud (là où on dit "un yop"), de prépa, de Cachan et d'ailleurs, pour être indispensable à mon équilibre.

Merci aussi à ma famille au grand complet. En particulier, merci à mes parents, d'abord pour le soutien constant pendant ces années, mais également pour m'avoir initié dès mon plus jeune âge au plaisir que ça procure d'apprendre et de s'intéresser à tout avec passion. C'est là le secret qui permet de prendre du plaisir tout en poursuivant des études exigeantes, de la prépa jusqu'au doctorat.

Et enfin, merci à mon rayon de soleil, Jeanne, pour illuminer mes journées. Ce don-là, aucune théorie ne saura jamais l'expliquer.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Éléments de théorie : équilibre thermodynamique local et loi de Kirchhoff généralisée</b>	<b>7</b>
1.1 Équilibre thermodynamique local . . . . .	7
1.2 Loi de Kirchhoff généralisée à l'équilibre thermodynamique local . . .	10
1.2.1 Puissance émise par un corps et corrélation des densités de courants . . . . .	11
1.2.2 Théorème de Fluctuation-Dissipation . . . . .	13
1.2.3 Réciprocité de Lorentz . . . . .	14
1.2.4 Loi de Kirchhoff généralisée . . . . .	15
<b>2 Contrôle par une métasurface de l'émission de lumière d'un ensemble de boîtes quantiques colloïdales thermalisées</b>	<b>19</b>
2.1 Introduction . . . . .	19
2.2 Système d'étude et dispositif de mesure . . . . .	21
2.3 Résultats expérimentaux . . . . .	23
2.3.1 Mesures d'intensité $I(\theta, \lambda)$ . . . . .	23
2.3.2 Mesures d'intensité $I(\theta, \phi)$ . . . . .	24
2.4 Modélisation . . . . .	25
2.4.1 Modélisation qualitative . . . . .	25
2.4.2 Modélisation quantitative avec la loi de Kirchhoff . . . . .	30
2.5 Résumé . . . . .	36
<b>Annexe</b>	<b>37</b>
2.A Loi de Kirchhoff pour une assemblée de boîtes quantiques en présence de ligands longs . . . . .	37
2.A.1 Thermalisation d'une boîte quantique unique . . . . .	37
2.A.2 Théorème de Fluctuation-Dissipation pour une boîte quantique unique . . . . .	38
2.A.3 Théorème de Fluctuation-Dissipation pour une assemblée de boîtes quantiques sans interactions . . . . .	39
<b>3 Loi de Kirchhoff et régime laser</b>	<b>41</b>
3.1 Introduction . . . . .	41
3.2 Loi de Kirchhoff généralisée dans le point de vue de l'émission par un semiconducteur . . . . .	43
3.3 Régime laser d'une cavité Fabry-Pérot . . . . .	45

3.4	Généralisation à une cavité arbitraire . . . . .	46
3.5	Largeur de raie de l'émission en régime laser . . . . .	47
3.6	Résumé . . . . .	49
<b>Annexe</b>		<b>50</b>
3.A	Calcul de l'absorptivité . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Condensation de Bose-Einstein de photons et effet laser dans une cavité avec gain à base de semiconducteur</b>	<b>51</b>
4.1	Introduction . . . . .	51
4.2	Condensation équilibre et hors-équilibre d'un gaz de photons dans un laser à semiconducteur . . . . .	54
4.2.1	Modèle de milieu à gain à base de semiconducteur dans une cavité . . . . .	54
4.2.2	Condensat de Bose-Einstein de photons dans une cavité parfaite dotée de gain . . . . .	56
4.2.3	Cavité ouverte dotée de gain en régime forcé : Laser ou condensat de Bose-Einstein? . . . . .	57
4.2.4	Nombre de Knudsen, degré de thermalisation, épaisseur optique, coopérativité et nombre de photons à la transparence . . . . .	58
4.2.5	Mode laser dans le point de vue de la condensation de Bose-Einstein . . . . .	59
4.2.6	Comparaison du seuil laser et du seuil de condensation . . . . .	60
4.3	Évaluation expérimentale de la thermalisation . . . . .	63
4.3.1	Analyse du spectre . . . . .	63
4.3.2	Pompage inhomogène . . . . .	64
4.3.3	Pompage et saturation de l'absorption . . . . .	65
4.4	Les fluctuations d'intensité : donnent-elles une signature du régime de condensation de Bose-Einstein? . . . . .	66
4.4.1	Contexte . . . . .	66
4.4.2	Fonction d'autocorrélation en intensité . . . . .	67
4.4.3	Résultats . . . . .	68
4.5	Résumé . . . . .	69
<b>Annexes</b>		<b>71</b>
4.A	Expression microscopique de $g^l$ . . . . .	71
4.B	Degré de thermalisation pour des dispositifs à cavité large, planaire et sous pompage homogène . . . . .	71
4.C	Expression complète de la fonction d'autocorrélation en intensité $g^{(2)}(0)$ . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Théorie de la photoluminescence par un métal</b>	<b>75</b>
5.1	Introduction . . . . .	75
5.2	Modèles théoriques pour la photoluminescence d'un métal par des transitions intrabande . . . . .	77
5.2.1	Lien entre la densité spectrale de puissance et la distribution des électrons . . . . .	77
5.2.2	Puissance rayonnée . . . . .	82
5.2.3	Une approche simplifiée : loi de Kirchhoff généralisée . . . . .	83

---

5.3	Application à la photoluminescence sous pompage continu . . . . .	85
5.3.1	Loi de Kirchhoff généralisée et pompage continu . . . . .	85
5.3.2	Comparaison avec la littérature . . . . .	88
5.3.3	Amélioration phénoménologique de la loi de Kirchhoff . . . . .	98
5.4	Résumé . . . . .	100
<b>Annexes</b>		<b>102</b>
5.A	Interaction électron-phonon-photon et interaction polaron-photon : équivalence des points de vue . . . . .	102
5.B	Partie imaginaire de la permittivité . . . . .	107
5.C	Distribution électronique d'un gaz d'électrons sous pompage continu	109
5.D	Calcul de l'intégrale de la probabilité jointe de recombinaison électron-trou sous pompage continu . . . . .	111
5.E	Procédure de simulation du spectre avec la loi de Kirchhoff généralisée	112
5.F	Modèle phénoménologique : test d'autres fonctions . . . . .	113
<b>Conclusions et perspectives</b>		<b>115</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>121</b>



# Introduction

Cette thèse a pour fil conducteur l'étude théorique et numérique de plusieurs problèmes actuels en nanophotonique concernant le contrôle de l'émission de lumière par une assemblée d'émetteurs thermalisés dans un résonateur. Les prochains paragraphes seront consacrés à une présentation du contexte. Ainsi, nous commencerons par décrire l'origine, les enjeux et quelques résultats historiques concernant le contrôle par un résonateur de l'émission de lumière en nanophotonique. Les enjeux plus spécifiques liés à une approche théorique seront ensuite discutés. Enfin, en introduisant l'aspect de thermalisation des émetteurs, les questions sur lesquelles nous nous pencherons au cours de ce manuscrit seront présentées, ainsi qu'un outil théorique qui nous permettra de les aborder.

L'émission de lumière par un émetteur placé dans une cavité peut être considérablement modifiée par rapport à l'émission dans le vide. Bien que ce constat soit notoire de nos jours, il était communément admis pendant la première partie du 20<sup>ème</sup> siècle que l'émission de lumière était une caractéristique intrinsèque de l'émetteur. Le premier à avoir mis en évidence l'influence de l'environnement électromagnétique sur l'émission est Purcell en 1946 [1]. Son article fondateur montre l'augmentation du taux d'émission spontanée d'un émetteur placé dans un environnement résonant. Sa découverte se comprend simplement par l'exemple d'un système à deux niveaux placé dans une cavité. L'effet de la cavité est de modifier le nombre de modes électromagnétiques accessibles à la position spatiale et à la fréquence de l'émetteur, ou autrement dit, la densité locale de modes. Les modes de cavités, en raison de leur fort confinement spectral (c'est-à-dire leur grand facteur de qualité) et spatial, permettent en particulier d'atteindre des densités locales supérieures à la densité des modes du vide. Sachant que le taux d'émission spontanée est proportionnel à la densité de modes, l'émetteur se désexcite donc préférentiellement dans les modes de cavités, à un taux plus élevé que dans le vide. Au-delà de cet exemple historique, soulignons que quand le couplage du ou des émetteurs aux modes du vide se fait par l'intermédiaire d'un mode résonant, ce dernier impose sa marque sur la directivité, le spectre ou encore la polarisation de l'émission. L'ingénierie des modes accessibles aux émetteurs ouvre ainsi la voie à un contrôle potentiellement total des propriétés de la lumière émise.

Expérimentalement, les premières études détaillées de cette physique ont eu lieu dans le domaine de l'électrodynamique quantique en cavité dans les années 1980, avec pour résultats fondateurs l'observation de l'accélération [2] ou de l'inhibition [3, 4] de l'émission spontanée, et l'observation du régime de couplage fort [5, 6]. Ces concepts, démontrés initialement avec des atomes en cavités, ont par la suite trouvé un terrain fertile dans le domaine de la nanophotonique, dont ils sont devenus de nos jours un axe de recherche majeur. En effet, dans les années 2000, la

notion de nanoantenne a fait son apparition [7, 8, 9]. Il est vite apparu que le langage des antennes (résistance de rayonnement, impédance, gain) est équivalent à celui des cavités (facteur de Purcell, mode de cavité) [10, 11], et que ces objets font partie de la classe des résonateurs qui peuvent être couplés à la fois à l'émetteur et aux modes du vide. Nous parlerons donc indistinctement de cavité ou de nanoantenne en utilisant le terme général de résonateur. Avantageusement, le domaine de la nanophotonique offre une grande panoplie de types de résonateurs et également d'émetteurs utilisables, sur une large gamme spectrale allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Ainsi, les expériences sur la dynamique de l'émission spontanée ont pu être répétées, par exemple, avec une molécule [12, 13] ou une boîte quantique [14] unique dans le voisinage d'une nanoantenne, ou encore avec des boîtes [15] ou puits [16] quantiques dans un cristal photonique. Au-delà de l'effet Purcell, le contrôle de la directivité de l'émission a été montré, par exemple, avec une molécule [17] ou une boîte quantique [18] unique dans le voisinage d'une nanoantenne. Un certain degré de contrôle du spectre a également été établi pour la première fois avec des molécules fluorescentes en interaction avec un résonateur plasmonique [19]. Sur la base de ces résultats fondateurs, ces concepts sont aujourd'hui bien maîtrisés avec un grand nombre de plateformes différentes, ce qui a déjà permis un certain nombre d'applications concrètes.

Penchons-nous à présent sur la possibilité de modéliser théoriquement cette physique de l'interaction entre des émetteurs et un résonateur. Le cas le plus simple est celui d'un émetteur unique pouvant être assimilé à un système à deux niveaux placé dans un résonateur. L'émetteur peut alors être décrit comme un dipôle de moment dipolaire électrique connu, que ce soit à un niveau classique ou quantique. Le principal défi à relever pour la modélisation de l'émission consiste alors à résoudre les équations de Maxwell incluant l'environnement électromagnétique créé par le résonateur, avec le dipôle comme terme source. Pour la plupart des résonateurs de taille inférieure au micromètre, ce type de calcul est généralement possible de manière rapide ( $\sim$  jours) et précise (écart relatif  $\lesssim 10\%$ ). Ce traitement peut être généralisé à un nombre arbitraire d'émetteurs à deux niveaux tant que ceux-ci ne sont pas en interaction. En pratique, cela permet la modélisation d'une large classe d'émetteurs pouvant être assimilés à des systèmes à deux niveaux, comme les boîtes quantiques, les centres NV du diamant ou encore les défauts dans des matériaux (nitrure de Bore, silicium, etc). Un niveau de complexité est en revanche franchi quand les émetteurs peuvent interagir entre eux. Prenons par exemple un nombre limité d'émetteurs à deux niveaux identiques et en interaction. Dans ce cas, les états électroniques peuvent s'hybrider, donnant lieu à l'apparition d'états super-radiants et sous-radiants [20]. Le calcul de ces états devient alors le principal défi pour la modélisation de l'émission. Le cas le plus répandu d'émetteurs en interaction reste toutefois celui où ceux-ci sont les excitations d'un matériau massif. Cette grande classe d'émetteurs comprend, par exemple, les électrons de conduction dans les métaux, les molécules de colorant ou les semiconducteurs, ou encore les excitons dans les molécules organiques ou les semiconducteurs. Dans ce cas de figure, il est bien entendu illusoire de chercher à prendre en compte chaque émetteur, étant donné leur nombre et leurs interactions. La description de l'ensemble des émetteurs relève alors plutôt de la physique statistique. L'enjeu pour la modélisation de l'émission est de déterminer les propriétés statistiques des émetteurs et de les connecter

à l'aspect électromagnétique du problème.

Dans le contexte théorique décrit dans le paragraphe précédent, nous nous focaliserons dans cette thèse sur un cas particulier de la classe des matériaux actifs massifs : le cas où les excitations du matériau sont en équilibre thermodynamique (global ou local<sup>1</sup>), ou autrement dit, "thermalisés". D'un point de vue expérimental, cette hypothèse, bien que restrictive, est susceptible de s'appliquer à un grand nombre de dispositifs au coeur d'intenses recherches actuelles. Penchons-nous sur quelques exemples, sur lesquels nous reviendrons dans les chapitres suivants :

(i) L'accélération du taux d'émission spontanée par un résonateur permet le couplage préférentiel d'une assemblée d'émetteurs à un mode donné. Dans le régime d'émission spontanée, cette idée a reçu un intérêt particulier ces dernières années pour son potentiel d'amélioration de l'extraction de la lumière dans les LEDs [21]. En particulier, l'utilisation d'arrangements périodiques de résonateurs, i.e. de métasurfaces, a beaucoup été étudiée. Les milieux actifs utilisés dans ces dispositifs pouvant généralement être décrits comme thermalisés, nous aborderons ici le cas de ces dispositifs dans le but d'apporter des moyens de comprendre les processus mis en jeu et de continuer à optimiser leur efficacité.

(ii) L'effet d'accélération de l'émission spontanée par un résonateur a également été beaucoup utilisé ces 10 dernières années pour la conception de nouveaux lasers. En effet, la canalisation de l'émission spontanée dans le mode laser plutôt que dans les modes du vide permet de réduire le seuil laser. L'utilisation de résonateurs nanométriques (ou de métasurfaces de résonateurs) pour la maximisation de cet effet caractérise ainsi le domaine des nanolasers [22, 23]. Dans ce domaine, les milieux à gain utilisés sont également généralement thermalisés, ce qui nous permettra d'étudier des outils de modélisations de ces dispositifs.

(iii) Le phénomène de condensation de Bose-Einstein de photons a été démontré en 2010, avec des molécules de colorants pompées dans une cavité optique [24]. Sur cette base, la condensation de plasmons-polaritons a été observée en 2018 avec des molécules de colorants dans une métasurface de résonateurs plasmoniques [25]. Remarquablement, ce dispositif est similaire à ceux décrits dans les points (i) et (ii). Cependant, le lien entre le régime de condensation de Bose-Einstein de photons (ou plasmons-polaritons) et le régime laser ainsi que le régime d'émission spontanée des LEDs reste mal compris. Nous nous pencherons sur cette question dans la suite de cette thèse.

(iv) Il est connu depuis Mooradian en 1969 [26] qu'une surface métallique illuminée par un laser émet une photoluminescence à spectre large dans le visible. Longtemps cantonnée au rang de curiosité, la possibilité de fabriquer et de caractériser des nanoparticules métalliques uniques a placé cette photoluminescence au coeur de nouvelles applications ces dernières années, par exemple pour la mesure précise de la température à l'échelle nanométrique [27]. L'origine de la luminescence est due aux électrons de la particule. Un modèle précis de cette émission reste à établir.

Pour aborder l'analyse théorique des dispositifs évoqués dans le paragraphe précédent, nous utiliserons et développerons à plusieurs reprises au cours de ce ma-

---

1. Comme cela sera discuté plus en détails dans le chapitre 1, dans cette thèse, "local" sera utilisé dans le sens de populations électroniques dans des bandes différentes ayant chacune leurs variables intensives propres, et non dans le sens de variables intensives pouvant présenter des variations spatiales ou temporelles.

nuscrit diverses généralisations de la loi de Kirchhoff. Cette loi, portant le nom de son découvreur en 1860 [28], permet d'écrire l'émission par une assemblée d'émetteurs thermalisés comme le produit de leur section efficace d'absorption et de la loi de Planck (éventuellement généralisée pour inclure tous les paramètres intensifs de l'équilibre des émetteurs). La loi de Kirchhoff permet ainsi de prendre en compte d'une manière remarquablement simple les enjeux décrits plus haut de modélisation des propriétés statistiques des émetteurs, via les paramètres intensifs de l'équilibre dans la loi de Planck, ainsi que de connexion à l'aspect électromagnétique du problème, via la section efficace d'absorption. Notons cependant que la forme originelle de cette loi, bien que largement connue, est plutôt généralement associée au domaine du transfert thermique, dont elle est un outil de base. Ainsi, l'évocation de la loi de Kirchhoff dans le contexte du contrôle par un résonateur de l'émission de lumière peut paraître étonnante. Cela cache en fait un long chemin qu'il est instructif de rappeler. L'introduction de la loi de Kirchhoff pour la modélisation de problèmes dérivés de l'électrodynamique quantique en cavité date ainsi du tournant des années 2000. Dans ces années-là, il a été compris que l'émission thermique, a priori isotrope et large bande, peut être elle aussi contrôlée par l'interaction avec un résonateur. Dans un article fondateur, Greffet et al. [29] ont ainsi montré que la médiation de l'émission par des ondes de surface permet d'obtenir de l'émission thermique à la fois fortement directionnelle et très fine spectralement. Conjointement, il a été montré que la loi de Kirchhoff, initialement démontrée dans le cadre de l'optique géométrique, reste valide pour décrire l'émission d'une interface quelconque [30] ou d'une particule quelconque [31, 32]. Dans le domaine de l'émission thermique, la loi de Kirchhoff est depuis devenue un outil de base pour la conception de nouvelles sources thermiques aux propriétés d'émission contrôlées. Cependant, la loi de Kirchhoff utilisée dans ces cas-là se base sur la loi de Planck, et ne couvre donc que le cas d'émetteurs en équilibre thermodynamique global. La généralisation de la loi de Kirchhoff au cas où les émetteurs sont en équilibre thermodynamique local est plus récente. Celle-ci se base sur des travaux par Würfel [33] dans les années 1980, qui a montré que la loi de Kirchhoff peut être étendue au cas de l'électroluminescence ou de la photoluminescence par un semiconducteur pompé. Par rapport à la forme historique de la loi, cette généralisation inclut la différence des quasi-niveaux de Fermi caractérisant les équilibres locaux. Cependant, la forme établie par Würfel, dans la lignée de la forme historique de Kirchhoff, n'est valable que pour des interfaces planes. Ainsi, cette avancée n'a été que peu utilisée depuis lors, principalement dans le domaine du photovoltaïque [34, 35]. Le second pas franchi en 2018 par le groupe de recherche dans lequel cette thèse est effectuée a été de généraliser le résultat de Würfel à tout type de résonateur [32]. Cela a ainsi ouvert la voie à l'utilisation de la loi de Kirchhoff pour la modélisation et la conception d'une plus large classe de dispositifs permettant le contrôle de l'émission de lumière par un résonateur, ce qui sera poursuivi dans cette thèse.

L'organisation de ce manuscrit est la suivante :

1. Dans le premier chapitre, nous introduirons en détails les concepts théoriques évoqués dans cette introduction et qui seront utilisés au cours de ce manuscrit. Nous commencerons par présenter la notion d'équilibre thermodynamique local. Nous établirons ensuite une démonstration de la loi de Kirchhoff généra-

---

lisée à l'équilibre thermodynamique local et à un résonateur arbitraire. Cela nous permettra de mettre en évidence les hypothèses sous-jacentes ainsi que les avantages que procurent l'utilisation de cette loi.

2. Dans le second chapitre, nous étudierons le contrôle par une métasurface de l'émission de lumière d'un ensemble de boîtes quantiques colloïdales. Une réalisation expérimentale de ce dispositif ainsi que des mesures de l'émission existent. En nous basant sur ces mesures, nous analyserons comment le spectre, la directivité et la polarisation de l'émission sont contrôlés par la métasurface. Nous comparerons ensuite de manière quantitative les résultats expérimentaux à des simulations établies avec la loi de Kirchhoff généralisée.
3. Dans le troisième chapitre, nous nous focaliserons sur le contrôle par un résonateur de l'émission par une assemblée d'émetteurs thermalisés en présence de gain. En particulier, nous nous demanderons si l'outil de modélisation qu'est la loi de Kirchhoff généralisée peut être utilisé pour décrire le régime laser. Nous montrerons que la condition laser est incluse dans la loi de Kirchhoff d'une manière contre-intuitive. Nous discuterons également la capacité de la loi de Kirchhoff généralisée à modéliser la largeur de raie en régime laser.
4. Le quatrième chapitre sera consacré à une étude détaillée du lien entre le régime laser et le régime de condensation de Bose-Einstein de photons. En effet, nous avons soulevé plus haut la similarité entre certains nanolasers et certains dispositifs utilisés pour l'étude de ce phénomène de condensation. Nous commencerons par montrer que le régime de condensation est un cas particulier du régime laser. Nous montrerons ensuite que le formalisme basé sur la distribution de Bose-Einstein pour décrire le régime d'équilibre thermodynamique peut être généralisé hors équilibre. Son équivalence avec le formalisme laser habituel sera mise en évidence. Nous chercherons également à déterminer des observables pertinentes pour distinguer le régime de condensation du régime laser.
5. Dans le cinquième et dernier chapitre, nous étudierons le phénomène de photoluminescence par un corps métallique excité par un laser. Nous commencerons par établir un modèle général permettant de décrire le contrôle de cette photoluminescence par un résonateur, en particulier par une résonance plasmon localisée, valable quelle que soit la thermalisation des émetteurs du métal. Nous procéderons ensuite à des approximations qui nous permettront d'établir une loi de Kirchhoff généralisée pour cette photoluminescence, à nouveau quelle que soit la thermalisation des émetteurs. Dans un deuxième temps, nous établirons une forme analytique de la loi de Kirchhoff généralisée dans le cas d'une excitation monochromatique et continue. Nous montrerons que ce cas de figure est en fait similaire à celui de l'émission par un système d'émetteurs thermalisés. Finalement, nous testerons la précision de cette loi de Kirchhoff généralisée sous pompage continu en comparant des simulations à des données expérimentales de la littérature.



# Chapitre 1

## Éléments de théorie : équilibre thermodynamique local et loi de Kirchhoff généralisée

Le but de ce chapitre est de revenir sur les notions théoriques évoquées dans l'introduction et de les présenter en détails. Ainsi, nous commencerons par détailler en quoi consiste la notion d'équilibre thermodynamique local. Ensuite, nous présenterons une démonstration de la loi de Kirchhoff généralisée, dont nous avons dit qu'elle permet de modéliser simplement l'émission via un résonateur d'un ensemble d'émetteurs en régime d'équilibre thermodynamique local. Cela permettra de mettre en exergue les hypothèses sur lesquelles cette loi est construite, ainsi que les avantages à l'utiliser.

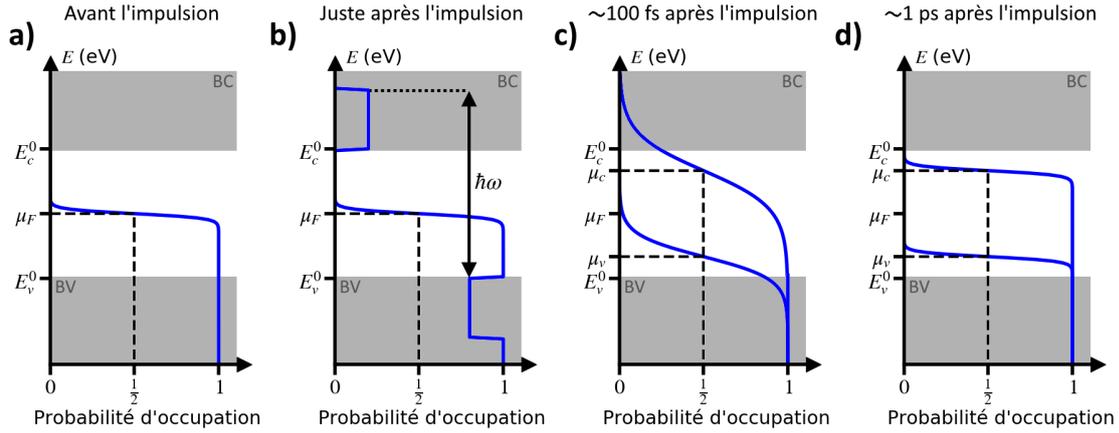
### 1.1 . Équilibre thermodynamique local

Pour présenter la notion d'équilibre thermodynamique local, prenons l'exemple d'un matériau semiconducteur initialement en équilibre thermodynamique puis soudainement éclairé par une impulsion laser d'une dizaine de femtosecondes typiquement. Pour simplifier, nous considérerons que le semiconducteur consiste uniquement en une bande de valence et une bande de conduction séparées par un gap. De plus, nous ferons l'hypothèse que la fréquence de l'impulsion monochromatique correspond à une énergie supérieure au gap.

Avant l'impulsion, en raison de nombreux mécanismes microscopiques d'interaction, les électrons du semiconducteur sont à l'équilibre thermodynamique. Cet état d'équilibre permet d'ignorer les mécanismes microscopiques sous-jacents, et de décrire l'ensemble des électrons avec seulement deux variables intensives. Ces variables sont leur température  $T$  et leur potentiel chimique  $\mu_F$ , ce dernier étant plus communément appelé niveau de Fermi en physique du solide <sup>1</sup> [36]. Les électrons étant des Fermions, à l'équilibre thermodynamique l'occupation moyenne d'un ni-

---

1. En toute rigueur, l'énergie de Fermi est le potentiel chimique à 0 K. Il est toutefois habituel en physique des semiconducteurs d'appeler niveau de Fermi le potentiel chimique.



**Figure 1.1** – Évolution temporelle de la distribution électronique (ligne bleue) lors de l'absorption d'une impulsion laser. Les zones grisées indiquent la bande de conduction (BC), d'énergie minimale  $E_c^0$ , et celle de valence (BV), d'énergie maximale  $E_v^0$ . Panneau (a) : distribution électronique avant l'impulsion, correspondant à la distribution de Fermi-Dirac à une température  $T_0$  et un niveau de Fermi  $\mu_F$ , situé approximativement au milieu du gap. Panneau (b) : distribution électronique juste après l'absorption de l'impulsion de fréquence  $\hbar\omega > E_c^0 - E_v^0$ . Panneau (c) : distribution électronique  $\sim 100$  femtosecondes après l'absorption de l'impulsion. Chaque bande est alors en équilibre thermodynamique local à une température  $T_c > T_v \gg T_0$  et des quasi-niveaux de Fermi  $\mu_c > \mu_F > \mu_v$ . Panneau (d) : distribution électronique  $\sim 1$  picosecondes après l'absorption de l'impulsion. Les bandes sont thermalisées avec le réseau, soit  $T_c = T_v = T_0$ , et sont en équilibre thermodynamique local avec des quasi-niveaux de Fermi  $\mu_c > \mu_F > \mu_v$ .

veau électronique du semiconducteur d'énergie  $E$  est donnée par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_{FD}(E, T, \mu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (1.1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. La forme de cette distribution est montrée sur la figure 1.1 (a) (ligne bleue). En particulier, le niveau de Fermi correspond à l'énergie pour laquelle l'occupation moyenne d'un niveau est 1/2. La température régule quant à elle la largeur de la zone de transition entre 1 et 0 de la distribution.

L'absorption de l'énergie de l'impulsion par le semiconducteur a pour effet de promouvoir des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La figure 1.1 (b) montre la forme qualitative de la distribution des électrons dans le semiconducteur juste après l'absorption de l'énergie. Cette forme est maintenant très différente de celle de la distribution de Fermi-Dirac, ou autrement dit, c'est une distribution athermale.

A partir de là, plusieurs mécanismes d'interactions vont concourir au retour à l'équilibre. Les principales interactions inélastiques, à l'origine de la redistribution de l'énergie entre les électrons, sont [37] : (i) les interactions électron-électron au sein d'une même bande, (ii) l'interaction entre un électron et une vibration du réseau (i.e. phonon), et (iii) l'interaction entre un électron de la bande de conduction et un trou dans la bande de valence, donnant lieu à une recombinaison radiative (émission) ou non-radiative (principalement effet Auger). On note leurs temps caractéristiques respectifs  $\tau_{ee}$ ,  $\tau_{epn}$  et  $\tau_{rec}$ . Remarquablement, pour les semiconducteurs une hiérarchie claire est respectée [37] :

$$\tau_{ee} \sim 0.1 \text{ ps} \ll \tau_{epn} \sim 1 \text{ ps} \ll \tau_{rec} \sim 100\text{-}1000 \text{ ps}. \quad (1.2)$$

Par conséquent, pendant la première picoseconde après l'impulsion, seuls les électrons au sein d'une même bande interagissent significativement. Chaque bande est ainsi un système isolé. Au bout d'environ 100 femtosecondes, les interactions font relaxer les électrons de chaque bande vers un état d'équilibre thermodynamique. Dans la mesure où l'ensemble des électrons dans chaque bande est isolé de celui de l'autre bande, cet équilibre thermodynamique a ses propres variables intensives, respectivement  $(T_c, \mu_c)$  pour la bande de conduction et  $(T_v, \mu_v)$  pour la bande de valence. C'est ce qu'on appelle un équilibre thermodynamique local [32]. Notons que le niveau de Fermi correspondant à l'équilibre thermodynamique local d'une bande est plus couramment appelé le quasi-niveau de Fermi de la bande [36].

Précisons maintenant ce qui détermine les valeurs des variables intensives de l'équilibre thermodynamique local. Ces variables sont reliées au nombre d'électrons et à l'énergie dans chaque bande. En particulier, le nombre total d'électrons  $N_e^i$  dans une bande  $i = c, v$  est relié aux variables  $(T_i, \mu_i)$  par :

$$N_e^i(T_i, \mu_i) = \int \rho_i(E) \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu_i}{k_B T_i}\right) + 1} dE, \quad (1.3)$$

où l'intégration a lieu sur les niveaux électroniques de la bande  $i$  et où  $\rho_i$  est la densité d'états électronique de la bande. L'énergie totale  $E_{tot}^i$  des électrons dans une bande est quant à elle reliée aux variables  $(T_i, \mu_i)$  par :

$$E_{tot}^i(T_i, \mu_i) = \int E \rho_i(E) \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu_i}{k_B T_i}\right) + 1} dE. \quad (1.4)$$

Notons qu'une augmentation de l'énergie par rapport à l'équilibre thermodynamique global des électrons résulte en une température plus élevée. De manière similaire, une augmentation du nombre d'électrons dans une bande résulte en une augmentation du quasi-niveau de Fermi par rapport au niveau de Fermi d'équilibre. Cette configuration correspond à celle montrée sur la figure 1.1 (c). En résumé, au bout de  $\sim 100$  femtosecondes après l'impulsion, les électrons dans chaque bande sont en équilibre thermodynamique local avec une température plus élevée et avec un quasi-niveau de Fermi plus élevé (resp. plus petit) pour les électrons de conduction (resp. de valence) comparé à l'équilibre thermodynamique global.

Au bout de quelques centaines de femtosecondes après l'impulsion, l'interaction électron-phonon entre en jeu et met en contact de manière notable l'ensemble statistique formé par les électrons de chaque bande et l'ensemble statistique formé par les phonons du réseau. A ce stade, les phonons sont restés à température ambiante. Cette différence de température va conduire à un transfert de l'excès d'énergie des électrons vers les phonons. Dans la mesure où la capacité calorifique des électrons est beaucoup plus petite que celle des phonons, l'augmentation de la température des phonons est généralement négligeable [38], tout du moins dans tous les cas que nous étudierons. En quelques picosecondes, l'ensemble des électrons et l'ensemble des phonons se mettent ainsi en équilibre thermique, de sorte que la température des électrons dans chaque bande est ramenée à la température ambiante. Soulignons qu'à ce stade, seule de l'énergie a été échangée entre les ensembles. Par conséquent, les quasi-niveaux de Fermi de chaque bande restent approximativement les mêmes, comme illustré sur la figure 1.1 (d). En particulier, l'équilibre de la bande de valence et de conduction est toujours local.

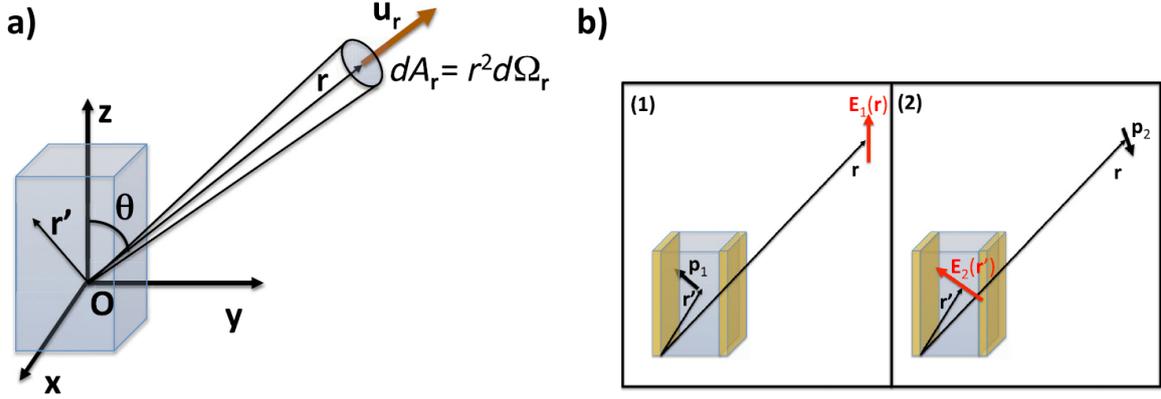
Sur l'échelle de temps correspondant à  $\tau_{recr}$ , les recombinaisons électron-trou deviennent significatives. La bande de conduction perd des électrons pendant que celle de valence en gagne, et les populations convergent peu à peu vers l'occupation d'équilibre thermodynamique global de départ. Autrement dit, le quasi-niveau de Fermi de la bande de conduction (resp. valence) baisse (resp. augmente) de manière à converger vers le niveau de Fermi d'équilibre global.

Au-delà de l'exemple décrit ici, le concept d'équilibre thermodynamique local des bandes de conduction et de valence reste valide pour un semiconducteur pompé de manière continue. En effet, si le temps entre l'absorption de deux photons consécutifs est grand devant le temps d'interaction électron-électron, alors les électrons de chaque bande ont le temps de se thermaliser. En régime stationnaire, les absorptions sont compensées par les recombinaisons. Cela génère des fluctuations du nombre d'électrons dans chaque bande, mais qui restent faibles devant le nombre total d'électrons. De cette manière, la description des électrons d'une bande en terme d'équilibre thermodynamique local est une bonne approximation. Le quasi-niveau de Fermi à utiliser correspond alors au nombre moyen d'électrons dans la bande (de même pour la température et l'énergie moyenne). Une justification théorique rigoureuse de ces arguments qualitatifs a par ailleurs été apportée dans la référence [38]. Enfin, notons qu'en général le temps entre l'absorption de deux photons consécutifs est beaucoup plus grand que le temps d'interaction électron-phonon. Par conséquent, la température des électrons dans chaque bande et celle du réseau sont généralement égales.

Pour finir, il est intéressant de noter deux derniers points sur la mise en équilibre thermodynamique du système. D'une part, notons que l'information sur la méthode d'excitation du semiconducteur est effacée  $\sim 100$  fs après l'excitation. Dans la mesure où ce temps est beaucoup plus rapide que celui de recombinaison radiative, du point de vue de l'émission l'électroluminescence et la photoluminescence sont les mêmes phénomènes dans l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local. D'autre part, notons que l'analyse en terme de temps de thermalisation se transpose en terme de longueur de thermalisation. En effet, sur des distances typiques plus petites que le libre parcours moyen d'un électron, un électron n'interagit pas avec le reste du gaz, de sorte qu'il ne se thermalise pas. De cette manière, il n'est possible de définir l'équilibre thermodynamique local que sur des longueurs plus grandes que le libre parcours moyen, soit en pratique quelques dizaines de nanomètres [39].

## 1.2 . Loi de Kirchhoff généralisée à l'équilibre thermodynamique local

Comme évoqué dans l'introduction, nous ferons dans cette thèse un usage répété de la loi de Kirchhoff généralisée pour aborder des problèmes d'émission hors équilibre en cavité. Le but de cette section est d'en donner une démonstration, afin de mieux appréhender quelles sont les hypothèses sur lesquelles cette loi est construite, ainsi que les avantages à l'utiliser pour calculer la puissance émise. A cette fin, nous suivrons la démonstration donnée dans la référence [32]. Cette démonstration s'inscrit dans le cadre de l'électrodynamique fluctuationnelle. Nous commencerons par décrire le lien général entre la puissance émise en champ lointain par un corps et



**Figure 1.2** – Panneau (a) : schéma d'un corps (parallélépipède bleuté) émettant dans l'angle solide élémentaire  $d\Omega_r$  autour du point  $\vec{r}'$ . Le point  $\vec{r}'$  définit la direction  $\vec{u}_r$  et l'angle solide la surface élémentaire  $dA_r$ . L'angle entre le vecteur  $\vec{u}_r$  et l'axe  $z$  est noté  $\theta$ . Panneau (b) : illustration de deux situations réciproques, où le panneau (2) est obtenu en échangeant la source à la position  $\vec{r}'$  et le détecteur à la position  $\vec{r}$  dans le panneau (1).  $\vec{p}_{1,2}$  correspond à un moment dipolaire et  $\vec{E}_{1,2}$  à l'amplitude du champ créé par ce dipôle au niveau du détecteur. Le dipôle est placé dans une cavité (zone bleue encadrée de miroirs jaunes). La cavité est un exemple de système optique composé de matériaux réciproques. Figures reproduites à partir de la référence [32] (sous licence Creative Commons Attribution 3.0).

la corrélation de ses courants fluctuants. Nous appliquerons ensuite deux relations remarquables, à savoir le théorème de Fluctuation-Dissipation et la réciprocité de Lorentz, qui permettront de retrouver la loi de Kirchhoff.

### 1.2.1 . Puissance émise par un corps et corrélation des densités de courants

Soit un point situé en  $\vec{r}$  dans le champ lointain d'un corps émettant un flux de lumière. Le centre du repère est choisi dans le corps, comme illustré sur la figure 1.2 (a). Ce point définit la direction unitaire d'émission en champ lointain  $\vec{u}_r = \vec{r}/|\vec{r}|$ . La puissance moyenne émise par le corps et mesurée par un détecteur de surface  $dA_r$  centré sur le point  $\vec{r}$  s'écrit [40] :

$$dP_e = 2\epsilon_0 c \langle \vec{\mathcal{E}}^{(-)}(\vec{r}, t) \cdot \vec{\mathcal{E}}^{(+)}(\vec{r}, t) \rangle dA_r, \quad (1.5)$$

où  $\langle \dots \rangle$  désigne la moyenne statistique et  $\vec{\mathcal{E}}^{(+/-)}$  est la partie de fréquence positive/négative de l'opérateur champ électrique (avec  $\vec{\mathcal{E}}^{(-)} = \vec{\mathcal{E}}^{(+)\dagger}$ ), l'opérateur champ électrique total étant la somme de ces deux derniers termes, soit  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{E}}^{(+)}(\vec{r}, t) + \vec{\mathcal{E}}^{(-)}(\vec{r}, t)$ . Soulignons que les champs ainsi définis sont des opérateurs quantiques, dont le "chapeau" a été omis pour simplifier les notations. Notons également que l'ordre  $(-)$ ,  $(+)$  des opérateurs champ électrique dans l'équation (1.5) est appelé ordre normal. Cet ordre est imposé par le fait que le processus de détection d'un photon correspond à l'absorption de celui-ci par un porteur dans le détecteur.

Par définition, la partie de fréquence positive du champ est reliée à la transformée de Fourier<sup>2</sup> du champ total, notée  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) e^{i\omega t} dt$ , par la relation  $\vec{\mathcal{E}}^{(+)}(\vec{r}, t) = \int_0^{+\infty} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega / 2\pi$ . Par conséquent, la puissance émise s'écrit en

2. La définition de la transformée de Fourier utilisée ici implique que la transformée de Fourier inverse s'écrit  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega / 2\pi$ . Cette convention sera utilisée dans tout le reste de ce manuscrit.

fonction de la transformée de Fourier de l'opérateur champ électrique :

$$dP_e = 2\epsilon_0 c dA_r \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \langle \vec{\mathcal{E}}^\dagger(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega') \rangle e^{-i(\omega' - \omega)t} \quad (1.6)$$

Par linéarité des équations de Maxwell, le champ électrique au point  $\vec{r}$  est relié à l'opérateur densité de courant  $\vec{j}$  d'une source située au point  $\vec{r}'$  et monochromatique de fréquence  $\omega$  par le tenseur de Green  $\vec{G}$  prenant en compte tout l'environnement électromagnétique :

$$E_m(\vec{r}, \omega) = i\mu_0 \omega \int d^3\vec{r}' G_{mn}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) j_n(\vec{r}', \omega), \quad (1.7)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide et où  $m, n$  sont les composantes des vecteurs, une répétition indiquant une sommation implicite. Notons également qu'à ce stade nous avons écrit l'émission de lumière sans préciser une polarisation particulière. Par la suite, nous écrirons l'émission de lumière dans une polarisation spécifique  $p$  portée par le vecteur  $\vec{e}^{(p)}$  dans une base donnée. Ainsi, en insérant le tenseur de Green (1.7) dans l'équation (1.6), la puissance émise dans la polarisation  $p$  s'exprime en fonction de la corrélation des densités de courants à l'intérieur du corps de volume  $V$  :

$$dP_e = \frac{2}{\epsilon_0 c^3} dA_r \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \int_V d^3\vec{r}' \int_V d^3\vec{r}'' \omega \omega' \times e_m^{(p)} G_{mn}^*(\vec{r}, \vec{r}', \omega) e_q^{(p)} G_{ql}(\vec{r}, \vec{r}', \omega') \langle j_n^\dagger(\vec{r}', \omega) j_l(\vec{r}'', \omega') \rangle e^{-i(\omega' - \omega)t} \quad (1.8)$$

Certaines simplifications de cette dernière équation peuvent être faites de manière générique. Pour commencer, notons que pour un processus d'émission stationnaire, seuls les courants de même fréquence sont corrélés. De la même façon, pour les matériaux isotropes, la corrélation entre les différentes composantes est nulle. Enfin, pour des corps de taille excédant la dizaine de nanomètres, les effets non-locaux sur les électrons sont généralement négligeables [39]. Au final, la corrélation des densités de courant peut se réécrire plus simplement en fonction de la densité spectrale de puissance  $W_{jj}^n$  :

$$\langle j_n^\dagger(\vec{r}', \omega) j_l(\vec{r}'', \omega') \rangle = 2\pi \delta(\omega - \omega') \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \delta_{n,l} W_{j_j^\dagger j}^n(\vec{r}', \omega), \quad (1.9)$$

où  $\delta$  est la fonction de Dirac<sup>3</sup>.

Au final, ces résultats permettent de simplifier l'équation (1.8) en :

$$dP_e(\omega, \vec{r}, p) = \frac{dA_r}{\epsilon_0 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \int_V d^3\vec{r}' \omega^2 |e_m^{(p)} G_{mn}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)|^2 W_{j_j^\dagger j}^n(\vec{r}', \omega). \quad (1.10)$$

Cette dernière équation montre en quoi un calcul direct de la puissance émise par un corps est complexe. En effet, cela demande la résolution de deux problèmes : (i) le

3. Notons qu'ici la notation  $\delta_{n,l}$  réfère à un Dirac égal à 1 si  $n = l$ . C'est une fonction sans unité. Au contraire la notation  $\delta(x - y)$  réfère à un Dirac  $\rightarrow \infty$  quand  $x = y$ . Son unité est l'inverse de l'unité de  $x$  et  $y$ .

calcul de la puissance émise dans une direction revient à calculer le tenseur de Green entre chaque point de la source et un point en champ lointain. Ceci est un problème classique en électromagnétisme qui peut être traité avec différents logiciels permettant de résoudre les équations de Maxwell; toutefois, nous verrons plus bas que la formulation de ce problème sous la forme de la loi de Kirchhoff est potentiellement plus avantageuse; (ii) le calcul de la puissance émise revient à calculer la corrélation des densités de courants du matériau émetteur. Si les émetteurs consistent en une assemblée de dipôles sans interactions, d'amplitude et de fréquence bien définies, alors ce problème est simple. C'est le cas, par exemple, d'une assemblée d'atomes à 2 niveaux suffisamment espacés. Cependant, dans tous les matériaux à l'état solide, les électrons sont soumis à l'agitation thermique, c'est-à-dire à des collisions entre eux ou avec d'autres particules. D'un point de vue de la physique classique, cela se manifeste par le fait que les densités de courants responsables de l'émission ne sont pas des fonctions bien définies mais des variables aléatoires. Un traitement ab initio de ce problème est complexe. Il faut tout d'abord passer d'un problème formulé en terme de physique statistique (la corrélation des densités de courants) à un problème à la formulation adaptée à la physique du solide (permettant un traitement de chaque processus microscopique). Ce chemin qui requiert le calcul d'une fonction de corrélation hors équilibre sera suivi dans le chapitre 5 dans un cas particulier. La seconde étape est de calculer la contribution des processus dominant l'agitation thermique, ce qui demande des connaissances précises sur le matériau émetteur (par exemple sa structure de bande) et sur les mécanismes d'interaction (par exemples les interactions électron-phonons ou électron-électron) .

### 1.2.2 . Théorème de Fluctuation-Dissipation

Dans la section précédente, un aperçu des difficultés associées au calcul général de la corrélation des densités de courants a été donné. Nous allons maintenant faire un premier pas vers la loi de Kirchhoff en introduisant le théorème de Fluctuation-Dissipation [41, 42, 43]. Ce théorème établit un lien entre les fluctuations à l'équilibre thermodynamique (local) et la réponse linéaire du système lorsqu'il est soumis à une excitation. Pour un matériau pouvant être décrit par une bande de valence et une bande de conduction en équilibre thermodynamique local, le théorème de Fluctuation-Dissipation permet d'exprimer la densité spectrale de puissance dans l'ordre normal des densités de courant (i.e. ordre  $j^\dagger j$ ) comme [43] :

$$W_{j^\dagger j}^n(\vec{r}', \omega) = 2\omega\epsilon_0 \text{Im}[\epsilon_n(\vec{r}', \omega, T, \mu)] \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.11)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité relative du matériau actif (supposé local) et  $\mu = \mu_c - \mu_v$  est la différence entre les quasi-niveaux de Fermi de la bande de valence et de conduction en équilibre thermodynamique local. Remarquablement, dans ce théorème, toute l'information sur les processus impliqués dans l'émission ou sur la structure du matériau émetteur se trouve synthétisée dans la partie imaginaire de la permittivité. C'est la conséquence de l'hypothèse de réponse linéaire du matériau à une perturbation extérieure. Cela est particulièrement avantageux dans la mesure où la permittivité est une quantité standard en optique, tabulée pour la plupart des matériaux. Par ailleurs, on retrouve dans cette équation le fait qu'en équilibre thermodynamique local, toute l'information sur l'ensemble des électrons est contenue

dans les deux paramètres  $(T, \mu_c - \mu_v)$ . Ce théorème fait donc, d'une part, le lien entre l'aspect statistique et l'aspect matière condensée du problème, et d'autre part rend la partie "physique du solide" triviale.

Injectons à présent le théorème de Fluctuation-Dissipation (1.11) dans l'équation (1.10). La puissance émise dans la direction  $\vec{r}$  dans l'angle solide  $d\Omega_r$ , reliée à la surface  $dA_r$  par  $d\Omega_r = dA_r/r^2$  (voir figure 1.2 (a)), à la fréquence  $\omega$  et la polarisation  $p$  s'écrit alors :

$$dP_e(\omega, \vec{r}, p) = d\Omega_r \sigma_{em}(\omega, \vec{r}, p, T, \mu) L_{BB}(\omega, T, \mu), \quad (1.12)$$

où on a identifié la loi de Planck généralisée [33] :

$$L_{BB}(\omega, T, \mu) = \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1.13)$$

et où on a posé la section efficace d'émission  $\sigma_{em}$  (homogène à une surface) :

$$\sigma_{em}(\omega, \vec{r}, p, T, \mu) = \int_V 16\pi^2 r^2 \frac{\omega}{c} |e_m^{(p)} G_{mn}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)|^2 \text{Im}[\epsilon_n(\omega, \vec{r}', T, \mu)] d^3 \vec{r}'. \quad (1.14)$$

En résumé, l'utilisation du théorème de Fluctuation-Dissipation permet de simplifier le problème du calcul de la corrélation des densités de courant. Plus précisément, cette relation permet d'écrire la puissance émise par un corps en équilibre thermodynamique local comme le produit de la loi de Planck et de sa section efficace d'émission.

### 1.2.3 . Réciprocité de Lorentz

La seconde relation de réciprocité qui permet d'aboutir à la loi de Kirchhoff est la réciprocité de Lorentz<sup>4</sup>. Pour comprendre où celle-ci intervient, examinons plus en détails le lien entre l'émissivité et l'absorption d'un matériau.

La section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  d'un corps de volume  $V$  illuminé par une onde plane incidente de champ  $\vec{\mathcal{E}}^{inc}$  à la fréquence  $\omega$  correspond au ratio entre la puissance absorbée par ce corps et l'intensité de l'onde plane incidente. Par conséquent, l'expression de la section efficace d'absorption s'écrit [39] :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{\omega}{c} \int_V \text{Im}[\epsilon(\omega, \vec{r}', T, \mu)] \frac{|\vec{\mathcal{E}}(\omega, \vec{r}')|^2}{|\vec{\mathcal{E}}^{inc}(\omega)|^2} d^3 \vec{r}', \quad (1.15)$$

où  $\vec{\mathcal{E}}$  est le champ induit dans le corps par le champ incident. En supposant que l'onde plane incidente est générée par un dipôle situé à un point  $\vec{r}'$  loin du corps, le lien entre le champ dans le corps et l'onde plane incidente s'écrit [39] :

$$E_m(\omega, \vec{r}') = 4\pi r e^{-i\omega r/c} G_{mn}(\vec{r}', \vec{r}, \omega) E_n^{inc}. \quad (1.16)$$

4. Aussi parfois appelée réciprocité de Helmholtz, qui en a découvert une forme plus faible antérieurement à Lorentz.

En utilisant la relation (1.16), la section efficace d'absorption pour une polarisation  $p$  caractérisée par un vecteur unitaire  $e_m^{(p)}$  du champ incident se réécrit :

$$\sigma_{abs}(\omega, \vec{r}, p) = \int_V 16\pi^2 r^2 \frac{\omega}{c} |e_m^{(p)} G_{mn}(\vec{r}', \vec{r}, \omega)|^2 \text{Im}[\epsilon_n(\vec{r}', \omega, T, \mu)] d^3\vec{r}'. \quad (1.17)$$

Dans cette dernière équation, il est remarquable que l'expression de la section efficace d'absorption est similaire à celle de la section efficace d'émission définie dans l'équation (1.14). Une différence importante est toutefois notable : l'ordre des positions  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  dans le tenseur de Green. En effet, le tenseur de Green de l'émission reflète le trajet d'une onde générée dans le corps vers le champ lointain, et le chemin contraire pour l'absorption.

Cette différence est résolue quand le matériau est réciproque au sens de Lorentz. En effet, pour une source ponctuelle et un détecteur placés à deux endroits différents de l'espace, cette réciprocity implique que l'amplitude du champ produit par le dipôle sur le détecteur est inchangée lors de l'échange de la position de la source et du détecteur (voir figure 1.2 (b)). Quantitativement, cette réciprocity implique la relation entre les tenseurs de Green [44] :

$$G_{mn}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = G_{nm}(\vec{r}', \vec{r}, \omega). \quad (1.18)$$

En pratique, cette réciprocity reste valable en présence de tout type de résonateur tant que le tenseur de permittivité de tous les matériaux sont symétriques.

#### 1.2.4 . Loi de Kirchhoff généralisée

En utilisant la réciprocity de Lorentz (1.18), il résulte que la section efficace d'absorption (1.17) et la section efficace d'émission (1.14) d'un corps sont égales :

$$\sigma_{abs}(\omega, \vec{r}, p, T, \mu) = \sigma_{em}(\omega, \vec{r}, p, T, \mu), \quad (1.19)$$

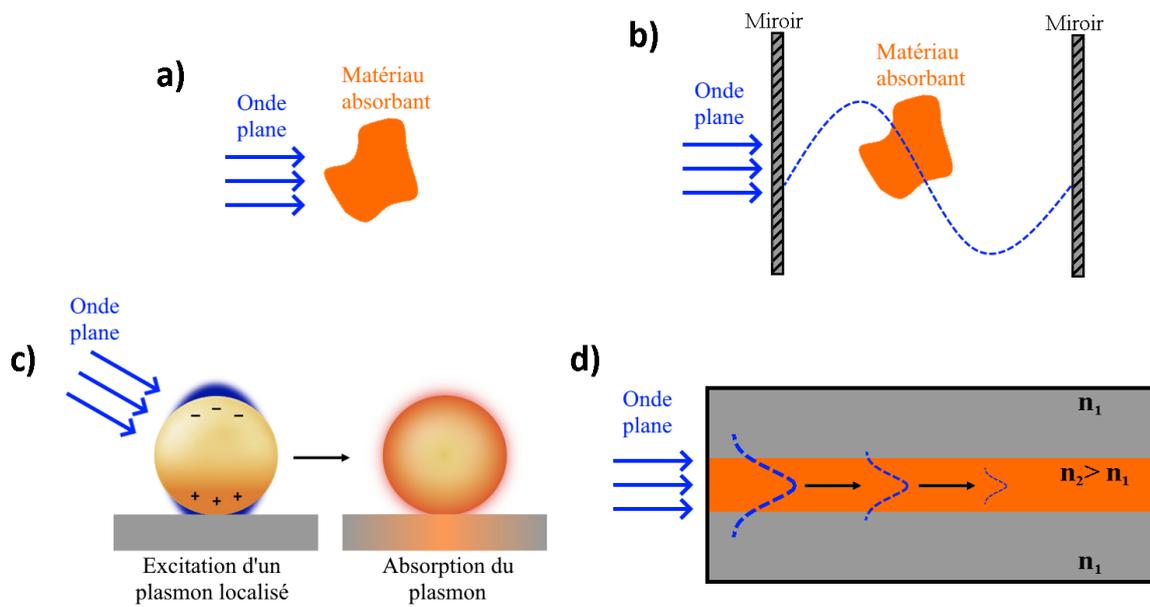
Ceci est une généralisation à toute forme de corps et à l'équilibre thermodynamique local de la loi découverte par Kirchhoff en 1860 [28], stipulant l'égalité entre l'émissivité et l'absorptivité<sup>5</sup> d'un matériau en équilibre thermodynamique délimité par une surface semi-infinie.

Finalement, en prenant en compte le fait que la section efficace d'émission est définie comme le ratio entre la puissance émise par unité d'angle solide  $dP_e/d\Omega_r$  et la loi de Planck (équation (1.12)), une forme alternative de la loi de Kirchhoff permet d'exprimer la puissance émise (et détectée par un détecteur) en champ lointain par unité d'angle solide dans une onde plane de fréquence  $\omega$ , de direction  $\vec{u}_r$  et de polarisation  $p$  :

$$\frac{dP_e}{d\Omega_r}(\omega, \vec{u}_r, p) = \sigma_{abs}(\omega, -\vec{u}_r, p, T, \mu) \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (1.20)$$

Dans cette équation, notons que la variable  $\vec{r}$  a été remplacée par  $\vec{u}_r$  pour mettre l'accent sur la direction de l'émission. En particulier, le calcul de la section efficace d'absorption doit être fait avec une onde plane incidente de direction opposée à la direction d'observation.

5. C'est-à-dire le pourcentage de la puissance incidente qui est absorbée par le corps.



**Figure 1.3** – Absorption d'un matériau absorbant placé dans différents environnements électromagnétiques. Panneau (a) : absorption directe d'une onde plane par un matériau absorbant de forme arbitraire (orange). Panneau (b) : absorption par le même matériau absorbant qu'en (a), mais placé dans une cavité Fabry-Pérot. Le processus d'absorption implique maintenant un mode de cavité antisymétrique (ligne en tirets bleus) intermédiaire, excité par l'onde plane. Panneau (c) : absorption par une nanosphère métallique (zone jaune) posée sur un substrat (zone grisée). L'onde plane excite d'abord une résonance plasmon localisée (dégradé bleu), c'est-à-dire une oscillation cohérente des électrons du métal. Le plasmon est ensuite absorbé par le métal. Panneau (d) : absorption par une couche de semiconducteur (zone orange) placée entre deux couches d'un matériau non absorbant d'indice optique plus faible (zone grisée). L'onde plane arrivant par la tranche du dispositif excite un mode guidé, dont l'amplitude est schématisée par la courbe en tirets bleus. L'amplitude décroît au cours de la propagation en raison de l'absorption par le semiconducteur.

Notons également que si le corps qui rayonne présente une surface  $S$  de grande taille par rapport à la longueur d'onde, il convient plutôt d'utiliser la luminance  $L_e$  du corps et son absorptivité  $A_{abs}$ <sup>6</sup>, soit :

$$L_e(\omega, \vec{u}_r, p) = A_{abs}(\omega, -\vec{u}_r, p, T, \mu) \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1.21)$$

Au final, cette loi de Kirchhoff permet de calculer tous les aspects "classiques" de la lumière émise, à savoir son spectre, sa directionnalité, et sa polarisation. Pour le spectre, insistons sur le fait que son amplitude est connue de manière absolue. Par ailleurs, l'utilisation du théorème de Fluctuation-Dissipation et de la réciprocité de Lorentz a permis de reformuler le problème de l'émission par une assemblée d'émetteurs thermalisés en cavité sous une forme simple à mettre en oeuvre. En effet, le calcul de la puissance émise se résume à celui de la section efficace d'absorption (ou absorptivité) du matériau émetteur et des deux paramètres que sont la température et la différence des quasi-niveaux de Fermi. En particulier, insistons

6. Où l'absorptivité est reliée à la section efficace d'absorption par la relation  $\sigma_{abs} = A_{abs} \cos(\theta)S$ , où  $\theta$  est l'angle d'émission par rapport à la normale à la surface (voir figure 1.2 (a)). La même relation relie la luminance et la puissance émise par unité d'angle solide.

sur le fait que la section efficace d'absorption prend en compte tout l'environnement électromagnétique du corps, et ainsi la possibilité pour celui-ci de rayonner par l'intermédiaire d'un résonateur. En effet, la section efficace d'absorption n'est pas l'absorption par unité de volume d'un matériau mais l'absorption d'un système. Comme montré sur la figure 1.3, cela peut donc être, par exemple, l'absorption d'un bout de matériau absorbant (panneau (a)) ou bien l'absorption du même bout placé dans une cavité de Fabry-Pérot (panneau (b) et chapitre 3). Le matériau absorbant et le résonateur peuvent même être le même corps, comme c'est le cas par exemple pour un bâtonnet métallique supportant des résonances plasmon localisées (panneau (c) et chapitre 5), ou pour une couche de semiconducteur d'indice élevé supportant des modes guidés (panneau (d) et chapitre 2). En pratique, le calcul de l'absorption peut être fait simplement d'un point de vue numérique avec la plupart des logiciels permettant de résoudre les équations de Maxwell. Bien que cela ne soit pas prouvé quantitativement dans cette thèse, ce type de calcul est en général plus efficace que celui du tenseur de Green à chaque point d'un corps, comme l'équation (1.10) suggère de le faire. En outre, la température et la différence des quasi-niveaux de Fermi peuvent être imposées ou être prises comme des paramètres libres lors de la comparaison avec des données expérimentales. Nous reviendrons sur ces différents aspects dans les chapitres suivants.



# Chapitre 2

## Contrôle par une métasurface de l'émission de lumière d'un ensemble de boîtes quantiques colloïdales thermalisées

### 2.1 . Introduction

Le contrôle de la lumière émise par des émetteurs grâce à un résonateur est un sujet de recherche majeur depuis plus de 70 ans. A son origine, on trouve le travail théorique de Purcell sur la modification du taux d'émission spontanée aux fréquences radio [1]. Expérimentalement, les premières études détaillées ont eu lieu dans le domaine de l'électrodynamique quantique en cavité. Les principaux résultats sont l'observation de l'accélération [2] ou de l'inhibition [3, 4] de l'émission spontanée, et l'observation du régime de couplage fort [5, 6]. Ces expériences, menées avec des atomes en cavités, ont ensuite été généralisées à d'autres types d'émetteurs et de résonateurs, donnant accès au domaine visible. Par exemple, les expériences sur la dynamique de l'émission spontanée ont été répétées avec une molécule [12] ou une boîte quantique [14] unique dans le voisinage d'une nanoantenne, ou encore avec des boîtes [15] ou des puits [16] quantiques dans un cristal photonique. Pour le couplage fort, la première observation avec un dispositif à l'état solide a été faite avec des puits quantiques dans une cavité Fabry-Pérot [45], puis s'est répandue à de nombreux autres systèmes [46]. Le contrôle d'autres degrés de libertés s'est aussi répandu, comme la directivité de l'émission [47, 18, 48, 49], le spectre [19, 50] et la polarisation [18, 51].

Le contrôle des propriétés évoquées ci-dessus peut être encore amélioré en créant des agencements périodiques de nano-antennes dans un plan, ou autrement dit une métasurface. En effet, en plus d'hériter des propriétés des antennes individuelles, la géométrie et l'écartement des antennes offrent de nouveaux degrés de libertés. Par exemple, les résonances à la surface d'un réseau de nano-antennes plasmoniques ("*Surface Lattice Resonances*") sont des modes de surface collectifs dont le facteur de qualité atteint jusqu'à  $\sim 100$  fois celui d'une antenne unique [52]. En plaçant des émetteurs dans le champ proche de ces modes collectifs, une métasurface émettrice est créée. En effet, les émetteurs se couplent de façon préférentielle aux modes

de surface. Le rayonnement dans l'espace libre est alors dû aux pertes radiatives de ces modes. Ainsi, les modes de la métasurface forment un intermédiaire entre les émetteurs et les modes du vide. Un autre avantage de ces métasurfaces est le grand volume actif atteignable comparé à une nanoantenne unique, ce qui permet d'accéder à des puissances émises plus importantes. Enfin l'agencement périodique des antennes crée un réseau de diffraction permettant de contrôler la directivité de l'émission. Une revue sur l'émission par des fluorophores via une métasurface est présentée dans la référence [53], et une autre sur l'utilisation de métasurfaces pour améliorer l'extraction de lumière d'une LED dans la référence [21].

Au niveau théorique/numérique, l'optimisation d'une métasurface émettrice est difficile. La méthode standard consiste à discrétiser le milieu actif en une assemblée de dipôles [53]. L'émission totale dans une direction est alors calculée en additionnant la contribution de chaque dipôle, et en faisant la moyenne sur leur orientation. Dans le champ proche des antennes, les variations spatiales du champ peuvent être importantes. La position et la densité des dipôles doit donc être ajustée avec soin. Si les émetteurs ont un spectre d'émission large, cette opération doit être répétée pour chaque longueur d'onde. Cela résulte en une méthode complexe à mettre en oeuvre. A la fin, un tel calcul donne accès à la directionnalité et à la polarisation de l'émission. Il inclut l'effet Purcell ressenti par chaque émetteur. Le spectre est aussi calculé mais pas de manière absolue. En effet, l'amplitude du moment dipolaire n'est en général pas connue. Il faudrait pour cela écrire des équations de population et prendre en compte le couplage des émetteurs à un bain thermique environnant [54]. Pour cette même raison, cette méthode ne donne pas de dépendance par rapport à la température, et ne prend pas non plus en compte l'intensité du pompage. Enfin, elle ne prédit pas quantitativement la puissance émise et surtout ne donne pas de borne supérieure à la puissance émise pour une puissance de pompe donnée, ce qui ne permet pas d'optimiser la métasurface en termes de rendement. Ce dernier point est pourtant un enjeu majeur pour réaliser des sources ayant un bon rendement énergétique.

Dans ce chapitre, nous allons étudier le cas d'une métasurface correspondant à un réseau unidimensionnel dont le milieu actif est un ensemble de boîtes quantiques (BQs) colloïdales. L'assemblée de boîtes quantiques permet de créer de la lumière ayant un spectre bien défini et une puissance importante. En revanche, il est difficile de contrôler la polarisation et la directivité de la lumière émise par cette assemblée de particules isotropes et incohérentes. De plus, une telle assemblée se comporte comme un milieu d'indice effectif élevé ce qui favorise la réflexion totale interne et crée un problème d'extraction de lumière. Pour résoudre ces difficultés, un réseau est ici réalisé directement par micro-structuration de la couche de BQs, créant une métasurface. En nous basant sur une réalisation expérimentale de ce dispositif, nous analyserons comment le spectre, la directivité et la polarisation de l'émission sont contrôlés par cette métasurface. En supposant que les BQs sont en équilibre thermodynamique local, nous comparerons les résultats expérimentaux à des simulations établies avec la loi de Kirchhoff généralisée. Le bon accord trouvé pour toutes les caractéristiques étudiées positionne notre modèle comme un modèle alternatif intéressant par rapport à celui évoqué ci-dessus quand les émetteurs sont en équilibre thermodynamique local. Il résout de plus la limitation concernant le calcul absolu du spectre et se démarque par sa simplicité de mise en oeuvre.

Dans la prochaine section le système d'étude et de mesure expérimentale sera présenté. La 3ème section est dédiée à la présentation des mesures expérimentales du spectre, de la directivité et de la polarisation. La 4ème section est consacrée à une modélisation des données, d'abord qualitative puis avec la loi de Kirchhoff généralisée.

## 2.2 . Système d'étude et dispositif de mesure

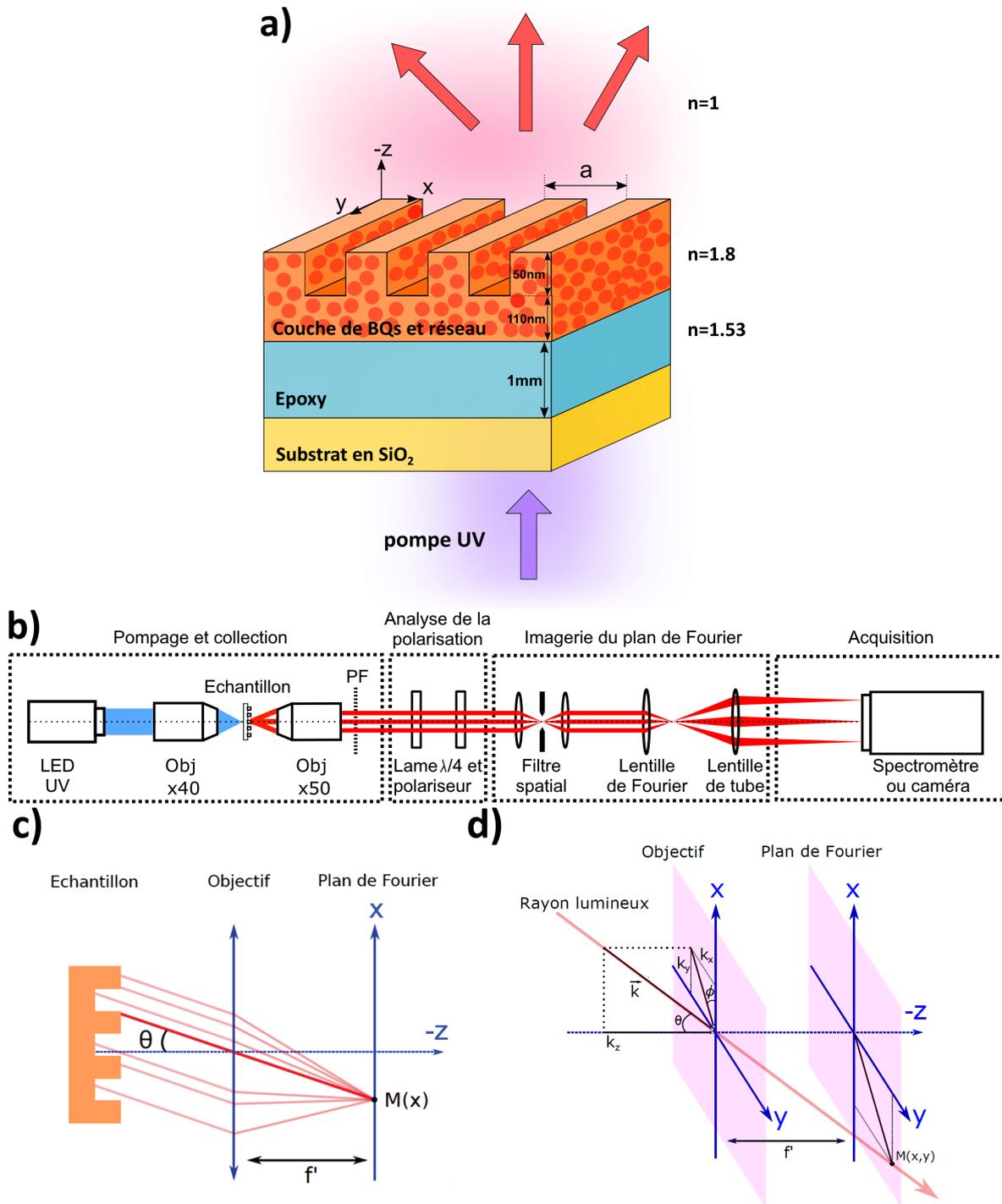
Un schéma de la nanostructure étudiée est montré sur la figure 2.1 (a). Cette structure a été conçue et fabriquée par Eva de Leo avec l'aide d'Aurelio Rossinelli et de Ferry Prins dans l'équipe de David Norris à l'ETH Zürich. Elle se compose de plusieurs couches dans le plan (xy). Selon l'axe -z, on a de bas en haut :

- un substrat de verre ( $\text{SiO}_2$ , zone jaune sur la figure).
- une couche d'époxy (zone bleue) d'épaisseur 1 mm.
- une couche de boîtes quantiques (zone orange, les BQs sont schématisées par les disques oranges foncés). Cette couche est composée de 2 sous-couches : au-dessous, une couche continue de 110 nm d'épaisseur ; au dessus, une couche discontinue dans la direction x d'épaisseur 50 nm. Elle consiste en un réseau de périodicité notée  $a$ . Dans la suite, les réseaux étudiés auront la valeur  $a = 400$  nm. Le facteur de remplissage du réseau est 50%, i.e. une période est remplie à 50% de BQs et à 50% d'air.
- l'espace au-dessus de la structure est de l'air.

La couche d'époxy permet de coller le substrat sur la couche de BQs préalablement fabriquée (une description détaillée du procédé de fabrication est faite dans les références [55, 56]). Elle est transparente sur la plage de longueurs d'onde qui sera étudiée. Le substrat est également transparent.

Le milieu actif est la couche de boîtes quantiques entourées de ligands. Ce sont des boîtes quantiques colloïdales, avec un coeur en séléniure de cadmium (CdSe), encapsulé dans une coquille composée de 2 couches monoatomiques de sulfure de cadmium (CdS) et de 2 couches monoatomiques de sulfure de zinc (ZnS). La distribution des diamètres des BQs est centrée sur environ 10 nm et la longueur d'onde du pic de d'absorption de plus basse énergie est d'environ 615 nm [57].

Afin de pomper le milieu actif et d'en mesurer la photoluminescence, le dispositif expérimental montré sur la figure 2.1 (b) est utilisé. Pour le pompage des BQs, une LED UV avec un pic d'émission à 385 nm est utilisée. Le faisceau est ensuite focalisé sur la face inférieure (le substrat) de l'échantillon avec un objectif de microscope de faible ouverture numérique afin d'assurer un pompage homogène de la structure. La collecte du signal de photoluminescence est assurée par un objectif de microscope de grande ouverture numérique  $\text{NA} = 0.8$ . Un ensemble de lames d'ondes et de polariseurs permet ensuite des mesures de la polarisation. L'étage d'imagerie dans le plan de Fourier permet d'une part de contrôler la taille de la zone de l'échantillon qui est observée (filtre spatial), et d'autre part d'imager le plan focal image de l'échantillon (lentille de Fourier + lentille de tube). Comme montré sur la figure 2.1 (c),(d), cette imagerie consiste à faire converger tous les rayons émis dans une même direction en champ lointain sur un même point  $M(x, y)$  de la surface du détecteur. Dans la suite, la direction d'émission sera repérée par les angles  $\theta$  et  $\phi$  définis sur la figure.



**Figure 2.1** – Panneau (a) : schéma de la structure étudiée. Voir la description dans les corps du texte. Panneau (b) : Schéma du montage expérimental. PF est l'abréviation de Plan de Fourier. Panneaux (c) et (d) : Schéma de l'imagerie du plan de Fourier, avec vue en coupe (c) et vue en 3D (d). L'angle  $\theta$  (resp.  $\phi$ ) est l'angle entre l'axe  $z$  (resp. l'axe  $x$ ) et le vecteur d'onde  $\vec{k}$  associé au rayon lumineux. Les rayons définis par les mêmes angles  $\theta$  et  $\phi$  convergent vers le même point  $M(x,y)$  dans le plan de Fourier. Les intervalles de variation des angles sont  $\theta \in [0^\circ, 90^\circ]$  et  $\phi \in [0^\circ, 360^\circ]$ .  $f'$  est la distance entre l'objectif et le plan de Fourier, et correspond à la distance focale de la lentille de Fourier.

Dans le cas où le détecteur est un spectromètre, on obtient des cartes d'intensité  $I(\theta, \lambda)$  en fonction de l'angle  $\theta$  et de la longueur d'onde  $\lambda$ . En effet, la fente du spectromètre est alors parallèle à l'axe  $x$ , et sélectionne les directions  $(\theta, \phi \approx 0^\circ, 180^\circ)$  dans le plan de Fourier. Dans le cas où c'est une caméra, on obtient des cartes d'intensité  $I(\theta, \phi)$ . L'intensité est alors intégrée sur toutes les longueurs d'ondes d'émission.

En résumé, ce dispositif expérimental permet de caractériser le spectre, la directivité et la polarisation de l'émission par la structure. Notons également qu'un tel dispositif permet en principe des mesures quantitatives de l'intensité émise. Cependant, seulement des données en unité arbitraire nous ont été communiquées, de sorte que l'aspect de modélisation de la puissance émise en valeur absolue par la loi de Kirchhoff ne pourra pas être testé.

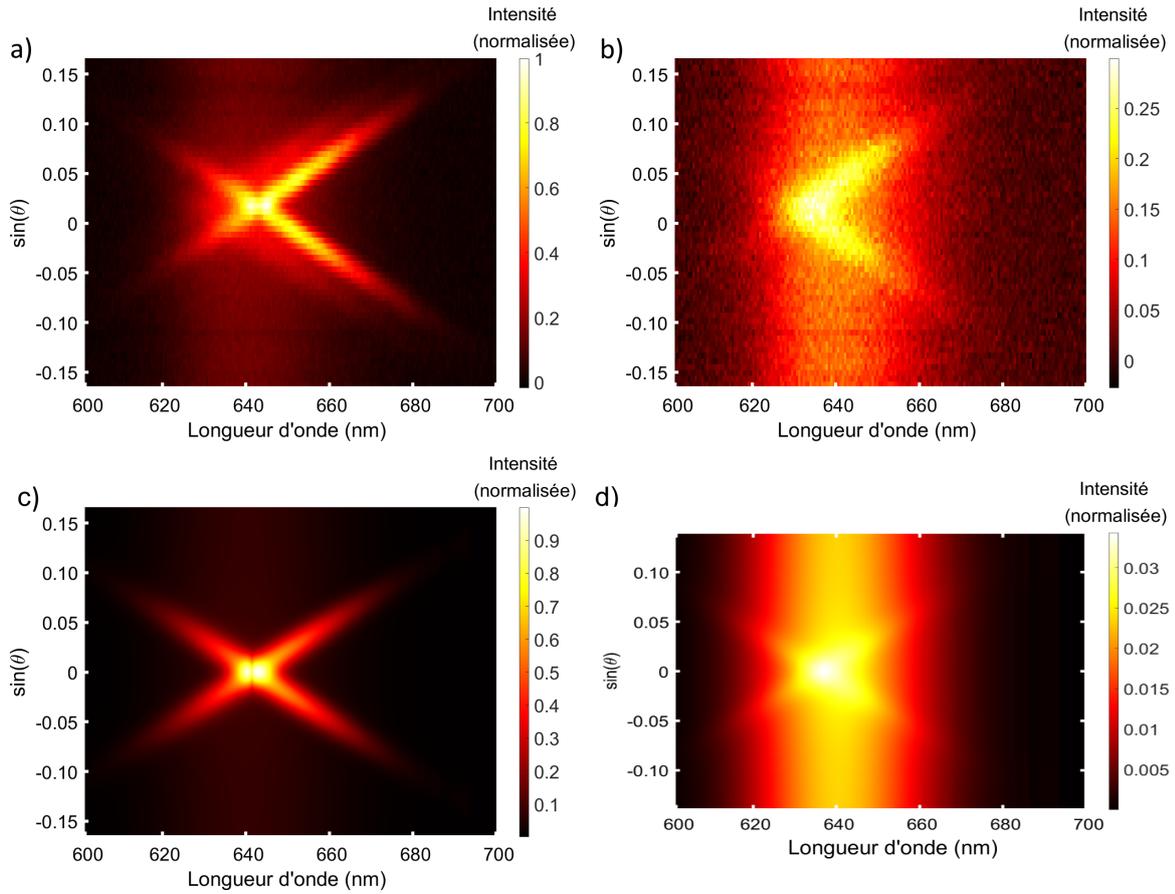
## 2.3 . Résultats expérimentaux

Les mesures expérimentales présentées dans cette section ont été effectuées par Eva De Leo sous la direction de David Norris et de Ferry Prins. Une partie de ces mesures a par ailleurs été publiée dans la référence [56].

### 2.3.1 . Mesures d'intensité $I(\theta, \lambda)$

Des mesures typiques de l'intensité de l'émission en fonction du sinus de l'angle  $\theta$  et de la longueur d'onde sont montrées sur la figure 2.2, pour la polarisation selon l'axe  $y$  (a) et selon l'axe  $x$  (b). Sur le panneau (a), 3 motifs notables se distinguent. D'abord l'émission est dominée par un motif en forme de croix. Le centre de celle-ci est situé à  $\lambda \approx 640$  nm et  $\sin(\theta) \approx 0$  (on note cependant un léger décentrage vers  $\theta > 0$ ). Le centre correspond aussi au maximum d'émission, qui a donc lieu dans la direction normale à la métasurface. La croix est symétrique par rapport à l'axe  $\sin(\theta) \approx 0$ . Par rapport à l'axe  $\lambda \approx 640$  nm, elle est plus étendue vers le rouge que vers le bleu. Un autre motif, moins facilement discernable, est une seconde croix décalée de quelques nanomètres vers le bleu par rapport à la première. Enfin il est possible de distinguer une bande d'émission isotrope qui s'étend d'environ 620 nm à 660 nm, avec un maximum mesuré à 642 nm. D'après des mesures d'émission des BQs en solution [57], cette bande peut directement être attribuée à l'émission spontanée des BQs dans les modes du vide. Le décalage de Stokes correspondant entre l'absorption (voir figure 2.7 (b)) et l'émission est d'environ 26 nm.

Sur le panneau (b), qui représente l'intensité de l'émission en polarisation linéaire parallèle à l'axe  $x$ , un motif en croix et une bande d'émission isotrope sont également visibles. Le centre de la croix est à environ 630 nm. Cela correspond également au centre de la croix secondaire observée sur le panneau (a). Ces motifs sont a priori les mêmes. Enfin, notons que l'émission par cette croix secondaire est assez faible, juste un peu plus élevée que l'émission isotrope. Notons également que le niveau de la bande isotrope est similaire pour la polarisation selon  $x$  et  $y$ , autrement dit le couplage aux modes du vide est isotrope et non polarisé.



**Figure 2.2** – Intensité en fonction de la longueur d'onde et du vecteur d'onde selon  $x$  normalisé,  $k_x/|\vec{k}| = \sin(\theta)$ . Panneau (a) : mesure avec polariseur selon l'axe  $y$ . Panneau (b) : mesure avec polariseur selon l'axe  $x$ . Panneau (c) : simulation avec la loi de Kirchhoff et polariseur selon l'axe  $y$ . Panneau (d) : simulation avec la loi de Kirchhoff et polariseur selon l'axe  $x$ . Sur les panneaux (a) et (b) le bruit de fond moyen a été retranché. Pour les deux polarisations, la normalisation est faite par rapport au maximum de l'émission avec polariseur selon l'axe  $y$ . Le pas du réseau est  $a = 400$  nm.

### 2.3.2 . Mesures d'intensité $I(\theta, \phi)$

Les cartes  $I(\theta, \phi)$  permettent de caractériser la directivité et la polarisation de l'émission. En particulier, en jouant sur la polarisation mesurée en sortie du montage, il est possible d'accéder aux 4 paramètres de Stokes<sup>1</sup> :

$$S_0 = I_x + I_y$$

$$S_1 = I_y - I_x$$

$$S_2 = I_{-45^\circ} - I_{+45^\circ}$$

$$S_3 = I_{CD} - I_{CG}$$

où  $I_{x/y/+45^\circ/-45^\circ}$  sont les intensités émises, respectivement, avec l'axe passant du polariseur selon l'axe  $x, y$ , à  $\pm 45^\circ$  de l'axe  $x$ .  $CD/CG$  désignent "circulaire droite/gauche".

1. Pour  $S_1, S_2$  et  $S_3$ , l'ordre dans la différence est arbitraire. Ici il a été imposé par les données procurées.

Ces dernières quantités sont obtenues en plaçant une lame quart d'onde avant le polariseur.  $I_{CG}$  est obtenue en tournant le polariseur de  $90^\circ$  par rapport à la mesure de  $I_{CD}$ . Le paramètre  $S_0$  donne l'intensité totale émise dans une direction, intégrée sur toutes les longueurs d'ondes. Les autres paramètres quantifient la prédominance de l'intensité émise dans une polarisation plutôt qu'une autre.

Les paramètres de Stokes mesurés pour notre structure d'étude sont montrés sur la colonne de gauche de la figure 2.3. Du point de vue de la directionnalité, le panneau (a) montre que le maximum d'émission suit deux arcs de cercles, tangents à l'incidence normale  $\theta = \phi = 0$ . Ces arcs sont étroits, montrant que ce canal d'émission est fortement directionnel. La présence d'un fond d'émission isotrope est également retrouvée. Du point de vue de la polarisation, le panneau (b) montre que la composante selon  $x$  de la polarisation domine nettement celle selon  $y$  sur tout le motif. Sur le panneau (c), on voit que l'émission à  $45^\circ$  ou  $-45^\circ$  est du même ordre en émission normale, et alors qu'une composante domine nettement à des angles plus élevés. Le panneau (d), montre que ces structures sont capables d'émettre de manière significative une polarisation circulaire donnée aux grand angles. Cette observation peut paraître surprenante dans la mesure où la structure de l'échantillon n'est pas chirale. Toutefois une observation similaire a été faite dans la référence [58] pour une métasurface non-chirale : le dichroïsme est constaté en incidence oblique, changeant de signe selon la direction, et disparaît en incidence normale.

## 2.4 . Modélisation

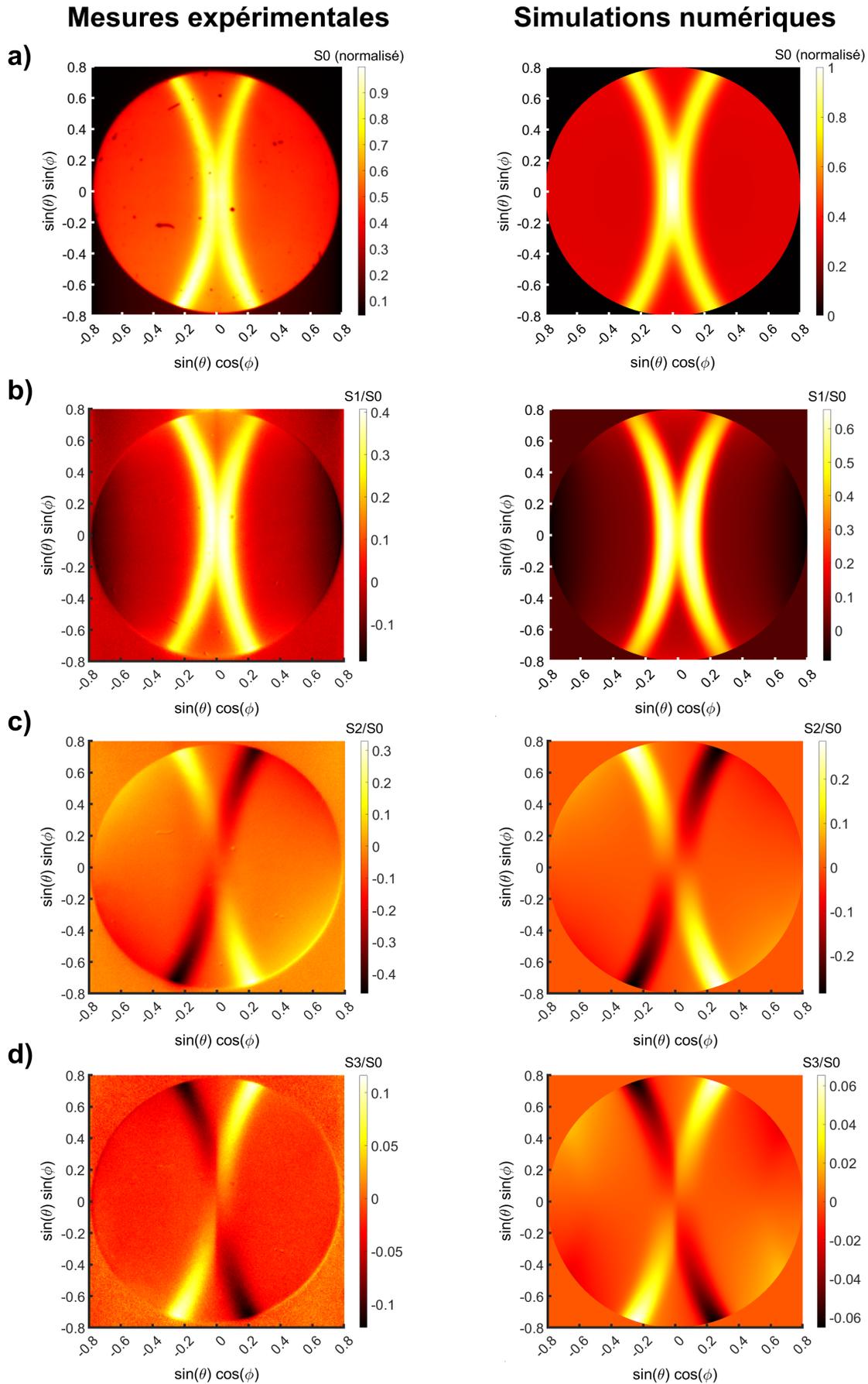
Dans cette section, nous procéderons tout d'abord à une modélisation qualitative des résultats expérimentaux. Nous verrons que toutes les caractéristiques de l'émission peuvent être expliquées simplement. Dans une seconde partie, nous procéderons à une modélisation quantitative des résultats expérimentaux en utilisant la loi de Kirchhoff.

### 2.4.1 . Modélisation qualitative

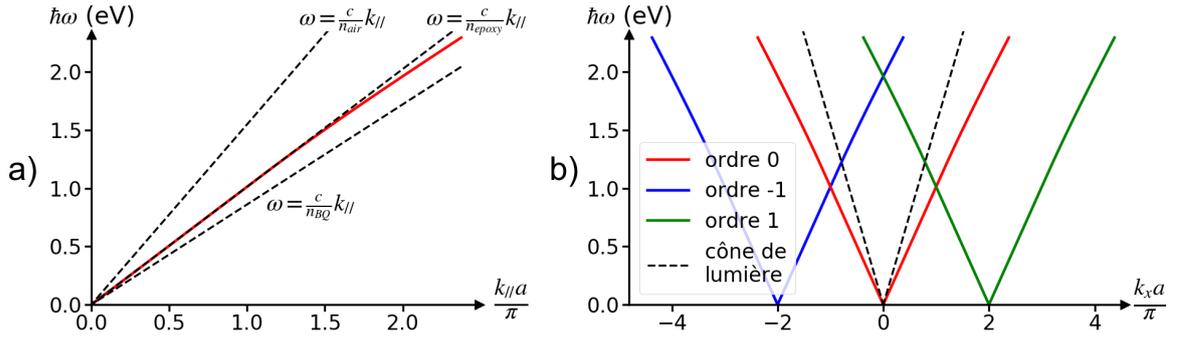
Une caractéristique majeure des données montrées sur la figure 2.2 (a) est la finesse de chaque branche de la croix. La figure 2.9 (b) montre une coupe à une longueur d'onde donnée de ce motif. On voit que la largeur de chaque pic est faible, de l'ordre de  $\Delta\theta \approx 2^\circ$  (largeur totale à mi-hauteur). C'est la signature que la source est cohérente spatialement. Dans le cas présent, les émetteurs sont des BQs indépendantes, donc des émetteurs incohérents. L'observation de la cohérence spatiale se fait donc nécessairement par le couplage des BQs à un mode intermédiaire lui-même spatialement cohérent (c'est-à-dire délocalisé), qui va ensuite se coupler aux modes du vide.

#### Modes guidés et cartes $I(\theta, \lambda)$

Pour comprendre quels sont ces modes intermédiaires, concentrons-nous à présent sur les diverses couches de notre système. En dépit de sa granularité, il est possible de considérer la sous-couche continue de BQs comme homogène avec un



**Figure 2.3** – Paramètres de Stokes : (a)  $S_0$ , (b)  $S_1/S_0$ , (c)  $S_2/S_0$  et (d)  $S_3/S_0$  en fonction des vecteurs d'onde normalisés  $k_x/|k| = \sin(\theta) \cos(\phi)$  et  $k_y/|k| = \sin(\theta) \sin(\phi)$ . La colonne de gauche correspond aux mesures expérimentales, celle de droites aux simulations numériques avec la loi de Kirchhoff discutée dans la section 2.4.2. Le pas du réseau est  $a = 400$  nm.



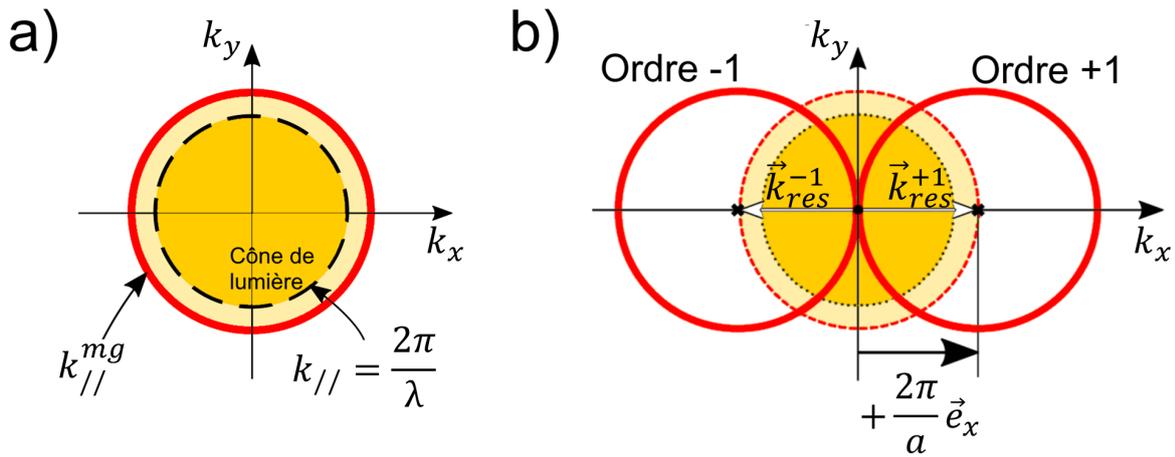
**Figure 2.4** – Relation de dispersion du guide d’onde : (a) sans réseau, (b) avec un réseau de pas  $a = 400$  nm. La relation de dispersion est tracée pour un guide d’onde asymétrique avec un coeur d’épaisseur 160 nm (la structuration de la couche de BQ est négligée) et d’indice  $n_{BQ} = 1.8$ , et deux couches semi-infinies d’indice  $n_{air} = 1$  et  $n_{epoxy} = 1.53$ . Sur le panneau (a),  $k_{||}$  est la norme du vecteur d’onde  $\vec{k}_{||} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y$ . Sur le panneau (b), le cône de lumière correspond aux droites définies par  $\omega = \frac{c}{n_{air}} |k_x|$ . Figures tracées avec le code de la référence [36] p. 404.

indice effectif<sup>2</sup>. Des mesures par ellipsométrie (voir figure 2.7) faites sur une couche non-structurée de BQs par le groupe de David Norris ont montré que  $n_{BQ} \approx 1.8$ . En dessous, la couche d’époxy a un indice  $n_{epoxy} = 1.53$ . Enfin au-dessus il y a une couche d’air. Nous négligerons dans ce paragraphe la structuration de la sous-couche discontinue de BQs, qui sera considérée continue pour simplifier. On voit que la couche de BQs a un indice plus élevé que ses voisines. Elle peut donc supporter des modes guidés. Compte tenu de sa faible épaisseur par rapport à la longueur d’onde (respectivement 160 nm contre  $\sim 600$  nm), ce guide est a priori monomode transverse et ses modes sont polarisés TE (i.e. le champ électrique est dans le plan  $(x, y)$ ). La dispersion des modes transverses fondamentaux de l’empilement de couches planes (i.e. sans structuration) est montrée sur la figure 2.4 (a). Dans la mesure où le coeur du guide d’onde est formé par les BQs elle-mêmes (et que les modes transverses fondamentaux sont fortement localisés dans le coeur), le couplage entre les BQs et les modes guidés est assez efficace. Cela devient un canal de désexcitation non-négligeable pour les BQs, en compétition avec l’émission dans les modes du vide<sup>3</sup> et les canaux non-radiatifs. Enfin, notons qu’à ce stade les modes guidés ne peuvent pas se coupler aux modes du vide. En effet, comme le montre la relation de dispersion, les modes guidés sont sous le cône de lumière (ligne en tirets noirs  $\omega = (c/n_{air})k_{||}$ ).

Pour expliquer plus en détails les motifs des figures 2.2 et 2.3, il est nécessaire de prendre en compte l’influence du réseau. Ses ordres de diffraction sont centrés sur les vecteurs d’ondes  $\vec{k}_{res}^m = m \times (2\pi/a)\vec{e}_x$ , où  $m$  est le numéro de l’ordre. La relation de dispersion correspondante est montrée sur la figure 2.4 (b). Les ordres  $m \neq 0$  sont à présent repliés dans le cône de lumière. Ils peuvent donc se coupler aux modes du vide. Par ailleurs, les dispersions qui se croisent en  $k_x = 0$  correspondent à des ordres de numéro opposé par rapport à 0. Il est possible d’estimer la longueur d’onde où ce croisement a lieu en utilisant l’approximation  $\omega \approx (c/n_{epoxy})|k_x|$ , dont

2. Dans l’annexe A du chapitre 5 de la référence [59], il est montré avec le modèle de Maxwell-Garnett [60] que l’homogénéisation est justifiée sur un cas très similaire au nôtre.

3. Sur la figure 2.2 (a), l’intégrale de l’intensité émise dans le motif en croix sur l’intégrale de l’intensité totale émise (dans le motif et de manière isotrope) donne par exemple 8% à 645 nm ou 15% à 660 nm.



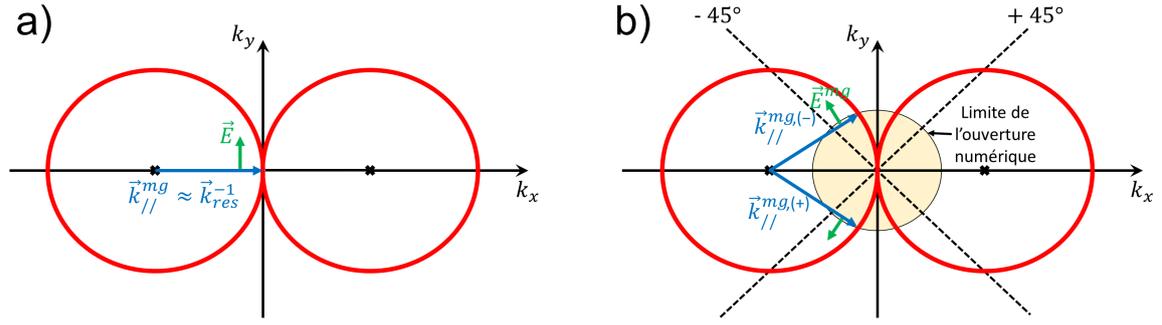
**Figure 2.5** – Schéma des modes guidés dans le plan  $(k_x, k_y)$ . Panneau (a) : modes guidés sans réseau (cercle rouge). Dans cette représentation, le cône de lumière est un disque de rayon  $2\pi/\lambda$  centré en 0 (disque jaune foncé délimité par la ligne en tiret noirs). La composante dans le plan  $(k_x, k_y)$  du vecteur d'onde est notée  $\vec{k}_{//}$  et son amplitude  $k_{//}$ . Panneau (b) : modes guidés avec réseau. Les ordres  $\pm 1$  sont représentés (cercles pleins rouges). Ils correspondent à la réplique de l'ordre 0 (cercle en tirets rouges) centrés en  $\vec{k}_{res}^{\pm 1} = \pm(2\pi/a)\vec{e}_x$ . Les modes sont tracés pour la longueur d'onde  $\lambda$  particulière où les cercles des ordres  $\pm 1$  sont tangents en  $k_x = k_y = 0$ .

la précision peut être appréciée sur la figure 2.4 (a). On trouve que le croisement a lieu pour  $\lambda \approx 612/|m|$  nm. On en déduit que la croix principale sur la figure 2.2 (a) correspond aux ordres diffractés  $m = \pm 1$ . Enfin, notons qu'à un croisement entre deux ordres, il y a 2 modes se propageant en sens opposé dégénérés en énergie. Un dernier effet du réseau est de lever cette dégénérescence. En effet, la modulation périodique de l'indice de réfraction agit comme un potentiel de perturbation pour les deux modes dégénérés. Il y a alors l'ouverture d'un gap au niveau du croisement [39]. La coupe en  $k_x = 0$  sur la figure 2.9 (a) montre en effet un petit gap centré à 642 nm et de largeur  $\sim 4$  nm.

La discussion menée jusqu'ici explique bien la présence de la croix principale. Nous n'avons pas trouvé d'explication théorique pour la croix secondaire. Les possibilités les plus simples sont écartées : (i) l'observation de lumière émise en incidence normale ne permet pas d'invoquer des modes transverses magnétiques. (ii) les modes transverses électriques d'ordres supérieurs ne sont pas polarisés selon  $x$  pour  $k_x \approx 0$ . Enfin une recherche de modes sur la structure exacte du réseau (non montré) n'a rien trouvé. Nous reviendrons plus loin sur l'origine de cette croix secondaire, tout du moins dans la polarisation  $p = y$ .

### Directivité des paramètres de Stokes

L'interprétation des motifs directionnels sur les paramètres de Stokes, montrés sur la figure 2.3, se fait sur les mêmes bases que pour la croix principale. Comme montré sur la figure 2.5 (a), les modes guidés d'une structure sans réseau décrivent un cercle dans le plan  $(k_x, k_y)$ , car l'indice des BQs est isotrope. Par ailleurs, ce cercle est en dehors du cône de lumière, ce dernier formant un disque de rayon  $|\vec{k}| = 2\pi n_{air}/\lambda$  dans cette représentation. Notons également que le rayon du cercle dépend de la longueur d'onde. Comme montré sur la figure 2.5 (b), en présence du



**Figure 2.6** – Schéma de la polarisation du champ électrique associé à des modes guidés. Panneau (a) : cas de l'émission perpendiculaire à la surface du réseau par les modes guidés. Le champ du mode guidé  $\vec{k}_{//}^{mg} \approx \vec{k}_{res}^{-1}$  responsable de l'émission est selon l'axe  $k_y$ . Panneau (b) : cas de l'émission par les modes guidés dans une direction proche de l'ouverture numérique. Dans tous les panneaux, les flèches bleues sont les vecteurs d'onde des modes, désignées par  $\vec{k}_{//}^{mg}$  pour les modes guidés. Les flèches vertes sont les champs électriques associés au mode guidé. L'ouverture numérique du système de mesure est le trait noir cerclant le disque jaune. Les cercles rouges sont les modes guidés d'ordre  $\pm 1$ .

réseau les ordres diffractés forment aussi des cercles, de même rayon, et centrés en  $\vec{k}_{res}^m$ . Le panneau (b) montre la longueur d'onde particulière pour laquelle les ordres  $m \pm 1$  sont tangents en  $k_x = k_y = 0$ . Remarquablement, dans le disque correspondant à l'ouverture numérique du système de détection (N.A.=0.8, soit un disque de rayon  $|\vec{k}_{//}|/|\vec{k}| = 0.8$ , voir figure 2.6 (b)), le motif mesuré sur la figure 2.3 est retrouvé. Cela s'explique d'une part par le fait que cette longueur d'onde particulière correspond au centre de la croix sur la figure 2.2 (a), soit  $\lambda = 640$  nm. D'autre part, cette longueur d'onde étant proche du maximum du spectre d'émission des BQs, elle domine le motif d'émission total en dépit de l'intégration sur toutes les longueurs d'ondes.

### Polarisation des paramètres de Stokes

Analysons à présent les motifs en polarisation des paramètres de Stokes. Pour commencer, focalisons-nous sur l'émission proche de l'incidence normale, ce qui correspond à  $k_x \approx 0$ ,  $k_y \approx 0$ . Dans ce cas, les modes guidés étant transverses électriques, le champ émis issu d'un mode guidé est polarisé selon l'axe y, comme schématisé sur la figure 2.6 (a). Cela explique que le paramètre de Stokes  $S_1$  soit similaire au paramètre  $S_0$  dans cette zone (car  $I_x = 0$ ). La projection du champ sur un axe à  $45^\circ$  de l'axe  $k_x$  est quant à elle égale à la projection sur un axe à  $-45^\circ$ . Cela explique que le paramètre de Stokes  $S_2$  soit nul au centre. Pour finir, notons qu'en  $k_x = k_y = 0$  le champ total en champ lointain est en toute rigueur la somme du champ issu du mode guidé  $\vec{k}^{mg} = k_{res}^{-1} \vec{e}_x$  et du mode guidé  $\vec{k}^{mg} = -k_{res}^{+1} \vec{e}_x$ . Cependant ces champs sont incohérents<sup>4</sup> de sorte que leurs intensités s'additionnent et que l'argument développé dans ce paragraphe reste valide.

Focalisons-nous maintenant sur l'émission proche de la limite de l'ouverture numérique. Comme illustré sur la figure 2.6 (b), la projection du champ électrique d'un mode guidé selon l'axe y reste dominante, bien qu'à présent la projection selon l'axe

4. Cela est dû au fait que les différentes boîtes quantiques à différentes positions sont incohérentes entre elles.

$x$  soit non négligeable. Cela explique la diminution de l'amplitude sur le paramètre de Stokes  $S_1$  dans cette zone-là comparé au centre (ceci est particulièrement visible sur la simulation présentée sur le panneau de droite de la figure 2.3 (b)). Par ailleurs, la projection sur un axe à  $\pm 45^\circ$  est forte dans cette zone, ce qui explique le motif vu sur le paramètre  $S_2$ . En particulier, le mode guidé  $\vec{k}_{\parallel}^{mg,(-)}$  a une projection forte sur l'axe à  $-45^\circ$  de l'axe  $k_x$ , alors que le mode  $\vec{k}_{\parallel}^{mg,(+)}$  a une projection forte sur l'axe à  $+45^\circ$ . Cela explique le changement de signe du paramètre  $S_2$  observé expérimentalement.

L'interprétation du paramètre  $S_3$  est quant à elle plus subtile. Elle ne sera pas traitée ici.

### 2.4.2 . Modélisation quantitative avec la loi de Kirchhoff

Dans cette section, nous allons procéder à une modélisation quantitative des données expérimentales avec la loi de Kirchhoff. Par quantitative, nous entendons que nous allons retrouver le spectre, la directivité et la polarisation de l'émission. En revanche, la valeur absolue de l'émission ne sera pas calculée car elle n'a pas été mesurée expérimentalement.

#### Validité de la loi de Kirchhoff

Avant d'utiliser la loi de Kirchhoff, il convient de vérifier que les hypothèses sur lesquelles elle repose sont vérifiées pour notre dispositif.

La métasurface utilisée ici satisfait le théorème de réciprocité, car les tenseurs des indices de réfractations de tous les matériaux mis en jeu sont diagonaux. Il est en revanche moins évident que les porteurs des BQs soient en équilibre thermodynamique local. En effet, prise individuellement, une BQ est un système avec des niveaux d'énergie électroniques discrets assez espacés en énergie. A première vue, cela réduit le taux d'interaction électron-phonon [61, 62] et empêche le système de se thermaliser<sup>5</sup>. Une façon de justifier la validité de la loi de Kirchhoff est d'autoriser la conduction des électrons d'une BQ à une autre. Ce mécanisme est possible quand la longueur des ligands entre les BQs est inférieure au nanomètre [63]. Il est alors approximativement possible de considérer que les porteurs peuvent circuler entre les boîtes de manière quasi-libre comme ils le feraient dans un semiconducteur massif. Ils peuvent dès lors se thermaliser comme dans un semiconducteur massif, leur distribution suivant en conséquence une statistique de Fermi-Dirac avec des quasi-niveaux de Fermi bien définis. Dans ce cas, seule la densité d'états électronique est modifiée par rapport au matériau massif. Ce régime de thermalisation entre BQs a été observé expérimentalement dans la référence [64] pour des BQs en Sulfure de Plomb (PbS) et avec de très petits ligands. Il s'agit toutefois d'une hypothèse assez forte qui n'est pas forcément vérifiée pour le système étudié (aucune mesure de conduction n'a été réalisée). Néanmoins, pour des ligands plus longs, il a été montré [65] qu'un autre régime existe dans lequel il peut y avoir thermalisation des BQs pour une transition particulière, différentes transitions n'étant pas en équilibre entre elles. Ce cas de figure est étudié théoriquement dans l'annexe 2.A. Nous y montrons qu'il est alors possible de continuer à utiliser la loi de Kirchhoff.

5. L'interaction électron-électron dans une bande étant impossible à faible pompage, un seul électron étant excité à la fois.

### Hypothèses simplificatrices

Rappelons l'expression de la loi de Kirchhoff généralisée. D'après l'équation (1.21), la luminance  $L_e(\lambda, \theta, p)$  à la longueur d'onde  $\lambda$ , dans la direction  $\theta$  et la polarisation  $p \in (x, y)$  est donnée par :

$$L_e(\lambda, \theta, p) = A_{abs}(\lambda, \theta, p, T, \mu) \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left[\frac{hc}{k_B T \lambda} - \frac{\mu}{k_B T}\right] - 1}, \quad (2.1)$$

où le terme  $A_{abs}(\lambda, \theta, p, T, \mu)$  est l'absorptivité de la couche de BQs (supposée infinie) sous illumination par une onde plane de longueur d'onde  $\lambda$ , d'angle  $\theta$  et de polarisation  $p$ . Rappelons que cette expression repose sur l'hypothèse que la température et le potentiel chimique sont homogènes spatialement. Cette hypothèse se justifiera a posteriori par l'accord trouvé entre les simulations et l'expérience. De plus, la structure opère ici dans un régime d'émission spontanée associée à un pompage de faible intensité. Cela permet d'affirmer que  $\mu \ll hc/\lambda$  sur toute la gamme de longueurs d'ondes expérimentale, avec deux conséquences majeures : (i) la distribution de Bose-Einstein peut être remplacée par une distribution de Maxwell-Boltzmann<sup>6</sup>. (ii) l'absorptivité ne dépend plus de  $\mu$ <sup>7</sup>. Ces hypothèses permettent de simplifier encore l'expression de la luminance. A une constante de normalisation près, celle-ci devient :

$$L_e(\lambda, \theta, p) \propto A_{abs}(\lambda, \theta, p, T) \frac{hc^2}{\lambda^5} \exp\left[-\frac{hc}{k_B T \lambda}\right]. \quad (2.2)$$

De cette manière, le calcul de la luminance se réduit au calcul de l'absorption d'une onde plane incidente, et à l'estimation du paramètre libre qu'est la température.

### Calcul de l'absorption

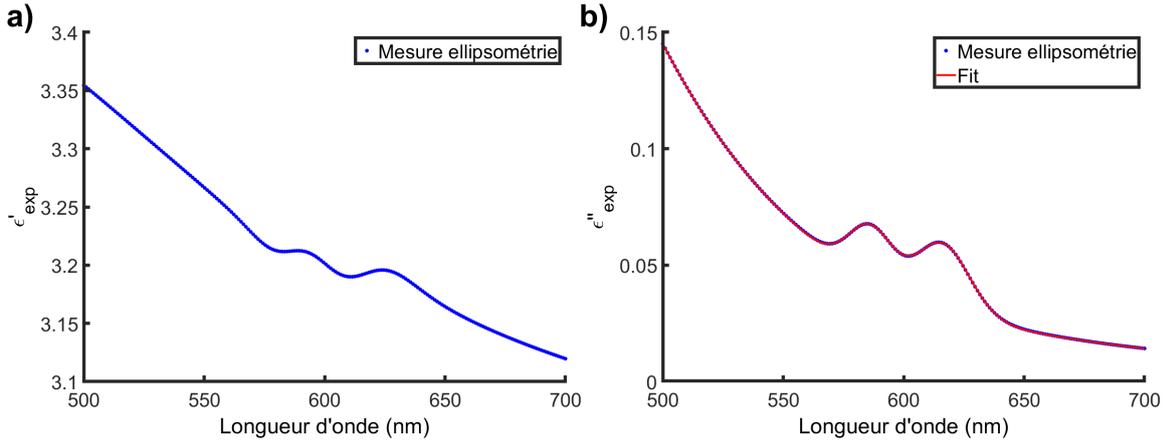
Le calcul numérique de l'absorption est fait en utilisant la méthode "Rigorous coupled-wave analysis" (RCWA). La méthode retourne l'amplitude du champ transmis et réfléchi par la métasurface supposée infinie, pour une onde plane incidente TE ou TM d'angle et de longueur d'onde arbitraire. L'énergie réfléchie et transmise est donc connue. Dans la mesure où seules les BQs absorbent, leur absorption est déduite par conservation de l'énergie. Le code utilisé pour ces calculs a été développé et fourni par Jean-Paul Hugonin [66].

Pour mettre en oeuvre cette méthode, il faut renseigner la géométrie et l'indice de réfraction de chaque couche. Ces paramètres sont connus relativement précisément, sauf pour l'indice de la couche de BQs. Cette dernière quantité a été mesurée par ellipsométrie par le groupe de l'ETH Zürich. Les parties réelle  $\epsilon'_{exp}$  et imaginaire  $\epsilon''_{exp}$  de la permittivité correspondante sont montrées sur la figure 2.7 (points bleus) :

(i) La partie réelle de la permittivité mesurée (panneau (a)) a été reprise telle quelle dans les simulations. Dans la mesure où la partie réelle est beaucoup plus

6. Sachant de plus que dans nos conditions d'observation  $hc/\lambda \gg k_B T$ .

7. En effet, nous verrons dans le chapitre 4 que la condition  $\mu = hc/\lambda$  correspond à la transparence de la transition impliquée dans l'émission. La condition  $\mu \ll hc/\lambda$  implique donc de se placer loin en dessous de la transparence, de sorte que les effets de remplissage de bande sur l'absorption sont négligeables.

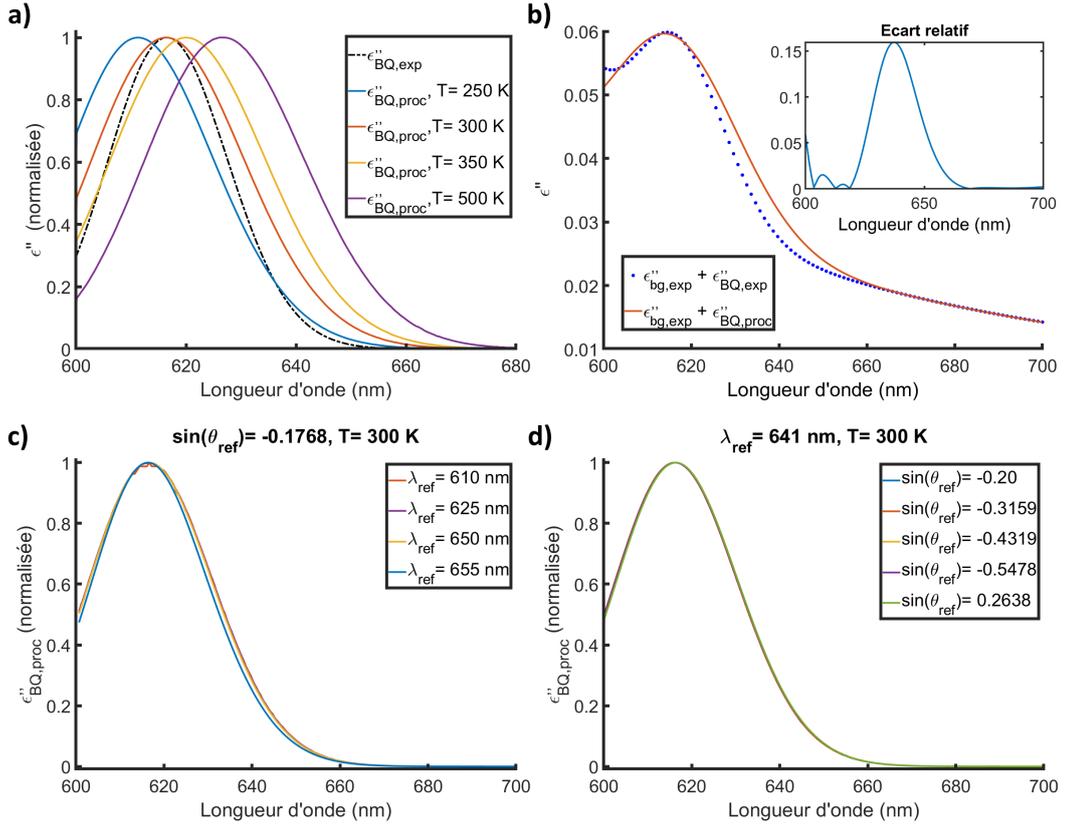


**Figure 2.7** - Partie réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité d'une couche de BQs mesurée par ellipsométrie. Sur le panneau (b), la ligne rouge est un fit avec un fond continu et deux gaussiennes, une pour chaque pic. La fonction utilisée pour le fit est :  $f_{FIT}(\lambda) = a_0 + a_1\lambda^1 + a_2\lambda^2 + a_3\lambda^3 + a_4\lambda^4 + b_1e^{-c_1^2(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{d_1})^2} + b_2e^{-c_2^2(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{d_2})^2}$ . Les paramètres du fit sont :  $a_0 = 12.2966$ ,  $a_1 = -0.0686299 \text{ nm}^{-1}$ ,  $a_2 = 0.0001448329 \text{ nm}^{-1}$ ,  $a_3 = -1.366235 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-3}$ ,  $a_4 = 4.85310 \times 10^{-11} \text{ nm}^{-1}$ ,  $b_1 = 0.0283$ ,  $b_2 = 0.0227$ ,  $c_1 = 2.4705 \times 10^4 \text{ nm}$ ,  $c_2 = 2.6109 \times 10^4 \text{ nm}$ ,  $d_1 = 616.4792 \text{ nm}$ ,  $d_2 = 586.6490 \text{ nm}$ .

grande que la partie imaginaire, l'indice de réfraction s'approxime par  $n \approx \sqrt{\epsilon'} + i\epsilon''/2\sqrt{\epsilon'}$ . Par conséquent, la racine de la partie réelle de la permittivité donne directement la partie réelle de l'indice de réfraction. Comme nous l'avons vu plus haut, c'est la partie réelle de l'indice de réfraction qui est responsable de la dispersion des modes guidés, et ainsi de la position des motifs observés (ici la contribution de la partie imaginaire est négligeable). Le bon accord entre les simulations et les mesures pour la position de ces motifs montré dans la suite justifiera a posteriori cet usage.

(ii) La partie imaginaire de la permittivité (panneau (b)) reflète l'absorption dans la couche de BQs. Le pic vers 615 nm est attribué aux transitions  $1S - 1S$  et celui vers 585 nm aux transitions  $1P - 1P$  des BQs. Dans la mesure où l'assemblée de BQs est relativement inhomogène, la largeur des pics est liée à la distribution des tailles des BQs. La contribution de ces pics à la partie imaginaire de la permittivité totale est notée  $\epsilon''_{BQ}$ . Par ailleurs, ces pics émergent d'un fond régulier définissant la contribution  $\epsilon''_{bg}$ . Dans nos simulations, nous ne cherchons que l'absorption par les BQs<sup>8</sup>, car ce sont les émetteurs. A cette fin, les contributions  $\epsilon''_{BQ,exp}$  et  $\epsilon''_{bg,exp}$  sont extraites de la mesure expérimentale en ajustant chaque pic par une gaussienne et le fond par un polynôme d'ordre 4. L'ajustement total est la ligne rouge sur la figure 2.7 (b) et ses paramètres sont compilés dans la description de la figure. Toutefois, l'usage direct de cette mesure de  $\epsilon''_{BQ,exp}$  dans nos simulations conduit à des résultats erronés. Nous verrons plus bas pourquoi. Pour contourner ce problème, la partie imaginaire de la permittivité des BQs a plutôt été déterminée à partir des données d'émissions elles-mêmes, dans une démarche auto-cohérente décrite ci-dessous. Cette démarche a été initialement mise au point par l'ancien doctorant du groupe Hector Monin [67]. J'ai par la suite réalisé l'optimisation de la procédure qui a abouti aux résultats présentés plus bas.

8. Pour cela, on ne garde que la partie liée à  $\epsilon''_{BQ}$  dans le calcul de l'absorption totale  $\int_V (\epsilon''_{BQ} + \epsilon''_{bg}) |\vec{\mathcal{E}}|^2(\vec{r}) d^3\vec{r}$  où  $\vec{\mathcal{E}}$  est le champ électrique dans la structure. Cette procédure assure que le champ électrique au niveau d'une BQ est bien calculé en présence de tout l'environnement.



**Figure 2.8** – Panneau (a) : comparaison de la partie imaginaire de la permittivité des boîtes quantiques  $\epsilon''_{BQ}$  mesurée par ellipsométrie (ligne noire en tirets) ou calculée avec la procédure auto-cohérente (lignes pleines) pour différentes températures. Les courbes sont normalisées à 1 pour faciliter la comparaison. Panneau (b) : comparaison entre la partie imaginaire de la permittivité totale mesurée par ellipsométrie  $\epsilon''_{exp} = \epsilon''_{BQ,exp} + \epsilon''_{bg,exp}$  (points bleus) et calculée par la procédure auto-cohérente  $\epsilon''_{proc} = \epsilon''_{BQ,proc} + \epsilon''_{bg,exp}$  (ligne rouge). L'écart relatif entre les deux courbes est montré dans l'inset. Panneaux (c) et (d) : partie imaginaire de la permittivité de la couche de BQs obtenue avec la procédure auto-cohérente en variant les paramètres de références. Panneau (c) : variations de la longueur d'onde de référence  $\lambda_{ref}$ , à  $\sin(\theta_{ref}) = -0.1768$  et  $T = 300$  K fixés. Panneau (d) : variations de l'angle de référence  $\theta_{ref}$ , à  $\lambda_{ref} = 641$  nm et  $T = 300$  K fixés. Les courbes des panneaux (c) et (d) sont normalisées à leur maximum.

La partie du spectre d'émission aux grands angles  $\theta$  sur la figure 2.2 est intéressante car elle ne contient que l'information sur la partie isotrope de l'émission. Nous l'avons utilisée pour déterminer la partie imaginaire de la permittivité à partir des mesures spectrales de l'émission. L'idée est de trouver la valeur  $\epsilon''_{BQ}(\lambda)$  qui permet le meilleur ajustement de l'émission à un angle de référence  $\theta_{ref}$ . Pour cela on définit la fonction de coût :

$$\begin{aligned}
 & C_{T,\lambda,\lambda_{ref},\theta_{ref},\epsilon''_{BQ,ref},p}(\epsilon''_{BQ}) \\
 &= \left| \frac{I_i^{exp}(\theta_{ref}, \lambda, p)}{I_i^{exp}(\theta_{ref}, \lambda_{ref}, p)} - \frac{A_{abs}(\lambda, \theta_{ref}, p, \epsilon''_{BQ})}{A_{abs}(\lambda_{ref}, \theta_{ref}, p, \epsilon''_{BQ,ref})} \left( \frac{\lambda_{ref}}{\lambda} \right)^5 \exp \left[ \frac{hc}{k_B T} \left( \frac{1}{\lambda_{ref}} - \frac{1}{\lambda} \right) \right] \right|
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

où  $\lambda_{ref}$  et  $\epsilon''_{BQ,ref}$  sont respectivement une longueur d'onde et une partie imaginaire de permittivité de référence.  $I_{exp}(\theta, \lambda, p)$  est une carte d'émission expérimentale.

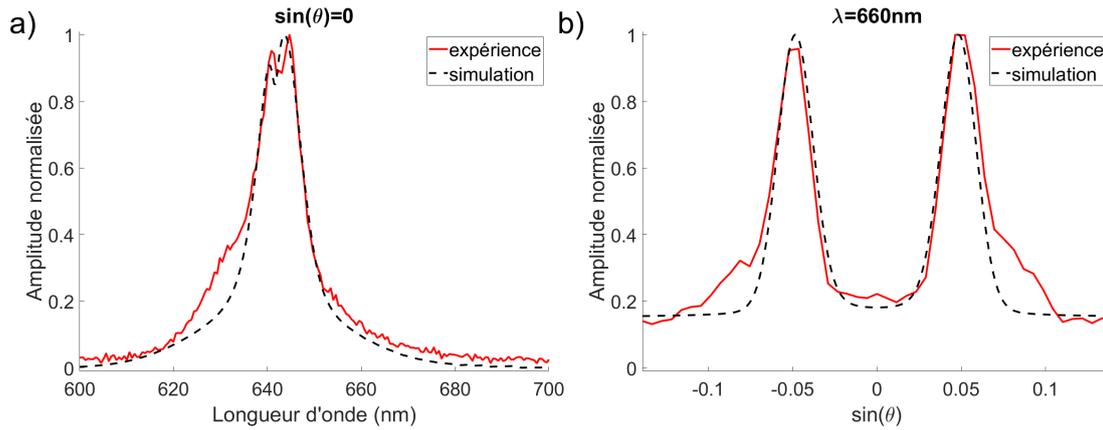
tale, de laquelle le bruit de fond a été soustrait pour permettre la comparaison avec les simulations.  $A_{abs}$  est calculée numériquement avec la permittivité test  $\epsilon''_{BQ}$  (à laquelle on ajoute la permittivité du fond régulier extraite du fit). La normalisation à la fréquence  $\lambda_{ref}$  permet d'éliminer l'unité arbitraire de détection expérimentale. Faute de mieux, la partie imaginaire de la permittivité de référence est choisie à partir des données d'ellipsométrie,  $\epsilon''_{BQ,ref} = \epsilon''_{BQ,exp}(\lambda_{ref})$ . Notons qu'avec cette procédure la partie imaginaire de la permittivité trouvée est définie à un facteur d'échelle près. Nous garderons l'amplitude du pic mesurée par ellipsométrie pour garder la cohérence avec l'amplitude du fond. Enfin notons que la permittivité ainsi calculée dépend de la température, que nous avons gardé comme paramètre libre.

Le résultat de cette procédure est montré sur la figure 2.8 (a) pour différentes températures. On voit que le pic de la partie imaginaire de la permittivité  $\epsilon''_{proc}$  calculée avec notre procédure auto-cohérente se décale vers le rouge quand la température augmente. La température pour laquelle la longueur d'onde du pic simulé est égale à celle du pic d'ellipsométrie est 300 K. Cela donne ainsi une mesure indirecte de la température des porteurs dans l'ensemble de BQs, et fixe ce paramètre libre. Cela signifie d'une part que la thermalisation des porteurs avec le réseau est efficace, et d'autre part que le réseau chauffe peu sous l'illumination. Ce constat est raisonnable étant donné le faible pompage. On observe par ailleurs que la largeur du pic trouvé par notre méthode auto-cohérente est plus grande que celle déterminée par ellipsométrie. La figure 2.8 (b) montre une comparaison entre la partie imaginaire de la permittivité mesurée par ellipsométrie et la somme de la partie imaginaire de la permittivité du fond régulier et de celle déterminée par la procédure auto-cohérente pour les BQs. L'écart entre ces deux quantités reste faible, avec un écart relatif maximum de 15 % (voir inset). Cet écart peut ainsi être simplement dû à l'imprécision de la mesure. Le fait qu'une faible imprécision sur la valeur de la partie imaginaire de la permittivité puisse générer de grandes erreurs sur l'émission simulée est en pratique une difficulté majeure du modèle de Kirchhoff généralisé. Comme étudié en détails par d'autres membres du groupe [68], cette forte sensibilité est due à la multiplication de l'absorptivité par le terme exponentiel dans l'équation (2.2)<sup>9</sup>. Il est possible de contourner cette difficulté en exploitant les mesures d'émission pour obtenir une précision suffisante sur la permittivité. Pour finir, il est montré sur les panneaux (c) et (d) de la figure 2.8 que ces résultats ne changent pas en fonction de l'angle de référence et de la longueur d'onde de référence.

## Résultats

Maintenant que la permittivité de la couche de BQs est connue, il est possible de calculer l'absorption aux angles correspondants au motif en croix. L'intensité émise par le système suit l'équation (2.2). Pour pouvoir effectuer une comparaison directe avec les mesures expérimentales, il est nécessaire de prendre en compte la contribution des instruments de mesures. En particulier, il y a un élargissement spectral et spatial des données mesurées par rapport à l'émission réelle. Ces élargissements sont pris en compte numériquement en remplaçant chaque point par une gaus-

9. A titre d'exemple, l'exponentielle varie d'un facteur  $e^4 \sim 50$  sur un intervalle spectral de 100 meV (soit  $\sim 30$  nm pour une longueur d'onde centrale  $\sim 650$  nm et à température ambiante). Toute imprécision sur la partie imaginaire de la permittivité est donc amplifiée de manière importante.



**Figure 2.9** – Coupes des cartes  $I(\theta, \lambda)$  et comparaison entre les données expérimentales et les simulations par la loi de Kirchhoff généralisée. Panneau (a) : coupe de l'intensité en fonction de la longueur d'onde à  $\theta = 0$ . Pour permettre une comparaison quantitative de l'expérience et de la simulation, le léger décalage de l'axe de symétrie de la croix par rapport à  $\theta = 0$  sur la figure 2.2 (a) a été compensé. Panneau (b) : coupe de l'intensité en fonction de  $k_x/|\vec{k}| = \sin(\theta)$  à  $\lambda = 660$  nm. Toutes les courbes sont normalisées par leur maximum d'intensité.

sienne centrée sur le point initial et de largeur contrôlée <sup>10</sup>.

Le panneau (c) de la figure 2.2 montre une simulation de la carte  $I(\theta, \lambda, p = y)$  correspondant au panneau (a). La position du motif principal est très bien reproduite. Cela légitime l'hypothèse faite au niveau de la partie réelle de la permittivité. L'accord est également bon au niveau de l'intensité émise dans le motif. En particulier, il apparaît clairement en observant le centre de la croix que l'asymétrie d'intensité en fonction de la longueur d'onde est bien reproduite. Plus quantitativement, la figure 2.9 montre une comparaison de coupes en fonction de la longueur d'onde (a) et de l'angle (b). On observe que la largeur des pics d'émission est fidèlement reproduite. Sur le panneau (a), le gap est également bien reproduit. Il en est de même pour l'écartement entre les deux branches de la croix sur le panneau (b). Enfin, notons qu'un épaulement est observé sur les courbes expérimentales, vers 630 nm sur le panneau (a) et en  $\sin(\theta) \sim \pm 0.08$  sur le panneau (b). Ces épaulements sont dus à la présence de la croix secondaire. Celle-ci n'est pas reproduite par la simulation en polarisation selon l'axe y, mais est trouvée dans la simulation en polarisation selon l'axe x. Il est ainsi probable que sa présence sur les données expérimentales en polarisation selon l'axe y provienne d'un léger défaut d'alignement du polariseur lors de la mesure.

Le panneau (d) de la figure 2.2 montre le résultat de la simulation de la carte  $I(\theta, \lambda, p = x)$  correspondant au panneau (b). On voit un motif correspondant à la croix secondaire émerger faiblement de la bande d'émission isotrope. Notons qu'il est remarquable que la loi de Kirchhoff puisse le reproduire, alors qu'une recherche de mode n'avait pas permis d'identifier l'origine de ce motif. Enfin, les panneaux de droites de la figure 2.3 montrent les simulations correspondant aux paramètres de Stokes mesurés sur les panneaux de gauche. L'accord entre simulations et expériences est excellent, ne laissant que quelques différences quantitatives au niveau des maxima d'émission.

10. La variance est la même dans la direction verticale et horizontale pour les cartes  $I(\theta, \phi)$  et différente pour les cartes  $I(\theta, \lambda)$ .

## 2.5 . Résumé

Une assemblée de boîtes quantiques permet de créer de la lumière ayant un spectre bien défini. En revanche, il est difficile de contrôler la polarisation et la directivité de la lumière émise par une assemblée de particules isotropes et incohérentes. De plus, une telle assemblée se comporte comme un milieu d'indice effectif élevé ce qui favorise la réflexion totale interne et crée un problème d'extraction de lumière. Pour résoudre ces difficultés, il est possible de texturer la couche de BQs créant ainsi une métasurface. Une optimisation des propriétés de cette métasurface requiert alors un modèle théorique. Le modèle prévalent à l'heure actuelle est celui de l'émission par un dipôle. Ce modèle est assez lourd à mettre en oeuvre et présente plusieurs limites : il ne prend pas en compte l'effet de la température et ne donne pas accès à la puissance émise pour une puissance de pompe fixée. Dans ce chapitre, nous utilisons des données expérimentales du groupe de David Norris à l'ETH Zürich pour tester une méthode de modélisation originale basée sur la loi de Kirchhoff généralisée. La structure étudiée est un réseau unidimensionnel gravé dans une couche de boîtes quantiques qui se comporte à la fois comme un guide d'ondes structuré et comme un ensemble d'émetteurs. Les mesures expérimentales sont présentées, et montrent un contrôle important de la directivité et du spectre d'émission. L'échantillon montre également des motifs de polarisation particulier, que ce soit au niveau linéaire et de manière moins attendue au niveau circulaire. Une première modélisation qualitative est proposée, en terme d'émission dans des modes guidés qui sont eux-mêmes couplés aux modes du vide par le réseau. Une modélisation plus quantitative utilisant la loi de Kirchhoff généralisée est ensuite présentée. En me basant sur des travaux de l'ancien doctorant du groupe Hector Monin, et sur les codes fournis par Jean-Paul Hugonin, j'ai optimisé la partie imaginaire de l'indice à utiliser dans les simulations. Cela m'a permis de simuler l'absorption par la structure et par suite son émission. Les résultats d'Hector Monin [67] ont été retrouvés et optimisés. Ils montrent un bon accord entre les mesures et les simulations pour toutes les quantités étudiées.

### Diffusion :

Le travail présenté dans ce chapitre a conduit à la publication d'un article :

Hector Monin, **Aurelian Loirette-Pelous**, Eva De Leo, Aurelio A Rossinelli, Ferry Prins, David J Norris, Elise Bailly, Jean-Paul Hugonin, Benjamin Vest, and Jean-Jacques Grefet. Controlling light emission by a thermalized ensemble of colloidal quantum dots with a metasurface. *Optics Express*, 31(3) :4851–4861, 2023

# Annexe

## 2.A . Loi de Kirchhoff pour une assemblée de boîtes quantiques en présence de ligands longs

Dans cette annexe, nous montrerons que le théorème de Fluctuation-Dissipation est respecté sous certaines approximations pour une assemblée de BQs sans interactions (ce qui est la situation rencontrée en présence de ligands longs) tant que l'on ne s'intéresse qu'à la transition de plus basse énergie.

### 2.A.1 . Thermalisation d'une boîte quantique unique

Pour commencer, montrons que les porteurs d'une BQ unique peuvent être traités comme des systèmes en équilibre thermodynamique local dans l'ensemble canonique. La distribution des porteurs correspondante est établie.

Comme mentionné dans le corps du texte, quand l'écart entre les niveaux électroniques dans une bande est supérieur à l'énergie thermique ( $\sim 25$  meV à température ambiante), la relaxation électronique est à première vue compromise par l'inefficacité des interactions électron-phonon (*phonon bottleneck*) [61, 62]. Tout d'abord, cela ne tient que pour les électrons excités dans la bande de conduction. En effet, la bande de valence d'une BQ est issue de la discrétisation de la bande de trous lourds. Dans le matériau massif, cette bande a une dispersion très plate car la masse effective des trous est élevée. L'effet du confinement spatial dans une BQ est alors limité, de sorte que les trous évoluent dans un quasi-continuum d'états [69]. La thermalisation usuelle via interaction trou-phonon a lieu. Dans la bande de conduction, un *phonon bottleneck* est possible, car la masse effective des électrons est plus réduite. Toutefois une relaxation très rapide ( $\lesssim 1$  ps) est observée [70, 71]. Un mécanisme proposé pour l'expliquer est l'effet Auger, i.e. une interaction électron-trou [69]. Un électron à haute énergie relaxe en donnant son énergie à un trou, qui relaxe à son tour par interaction trou-phonon. D'autres mécanismes ont été proposés, comme la relaxation via les ligands [72]. La référence [73] présente une revue des mécanismes possibles. En résumé, un électron dans la bande de conduction interagit de manière rapide avec son environnement, de sorte que sa thermalisation est probable.

Dans l'hypothèse que les porteurs parviennent à un équilibre thermodynamique local, cet équilibre thermodynamique doit être traité dans l'ensemble canonique. En effet, les échanges trou-phonon et électron-trou sont purement énergétiques, de sorte que le nombre de porteurs est conservé. La possibilité qu'un porteur soit piégé dans un défaut sera négligée. Étant donné que le nombre moyen de porteur dans chaque bande est vraisemblablement inférieur à 1 dans nos conditions de pompage, nous sommes loin de la limite thermodynamique. Les quantités calculées dans l'ensemble canonique et grand-canonique ne sont donc pas identiques. Dans l'ensemble

canonique, la distribution de  $N \geq 1$  porteurs dans une bande s'écrit [74] :

$$f_{l,N} = \frac{1}{\exp[(E_l - \mu_{l,N})/(k_B T)] + 1}, \quad (2.4)$$

où  $\mu_{l,N} = \log\left(\frac{Z_{l,T}[N-1]}{Z_{l,T}[N]}\right)$  avec  $Z_{l,T}[N]$  la fonction de partition de la bande dans laquelle se trouve le niveau  $l$ , calculée en excluant ce niveau  $l$ .  $N$  est le nombre entier d'électrons ou trous et  $T$  la température.

### 2.A.2. Théorème de Fluctuation-Dissipation pour une boîte quantique unique

En anticipant la démonstration donnée dans la section 2 du chapitre 5, la densité spectrale de puissance et la partie imaginaire de la permittivité (supposée isotrope) pour une BQ unique s'écrivent respectivement :

$$W_{j^\dagger j}(\omega) = \frac{e^2}{m^2 V} \sum_{l,s} |\langle \phi_l | \hat{p} | \phi_s \rangle|^2 2\pi \delta(\omega - \omega_{ls}) f_l [1 - f_s], \quad (2.5)$$

et

$$\text{Im}[\epsilon](\omega) = -\frac{e^2}{2\epsilon_0 \omega^2 m^2 V} \sum_{l,s} |\langle \phi_l | \hat{p} | \phi_s \rangle|^2 2\pi \delta(\omega - \omega_{ls}) [f_s - f_l], \quad (2.6)$$

où  $e$  est la charge d'un électron,  $m$  sa masse,  $V$  le volume d'une BQ,  $\phi_l$  la fonction d'onde d'un électron dans l'état électronique  $l$  de la BQ,  $\delta$  est la fonction de Dirac et  $f_l$  est la distribution électronique dans l'état  $l$ .

Ici, nous considérons une BQ unique. Les sommes  $\sum_l$  ont donc lieu sur les états discrets de la bande de valence et de conduction. L'intégration dans le calcul de  $\langle \phi_l | \hat{p} | \phi_s \rangle$  a lieu sur le volume de la BQ. Dans l'intervalle spectral de notre étude, soit 600 – 700 nm, il n'y a qu'une seule transition. Il s'agit de la transition  $1S - 1S$  entre le niveau le plus bas de la bande de conduction et le plus haut de la bande de valence, notés respectivement  $1S_c$  et  $1S_v$ . Les sommes dans les équations ci-dessus disparaissent et la validité du théorème de Fluctuation-Dissipation pour une BQ unique est équivalente à celle de la relation :

$$\frac{f_{1S_c} [1 - f_{1S_v}]}{f_{1S_v} - f_{1S_c}} = \frac{1}{\exp[(\hbar\omega_{1S-1S} - \mu)/(k_B T)] - 1}. \quad (2.7)$$

Un calcul simple montre que cette relation est en effet satisfaite avec la distribution (2.4) quels que soient les nombres  $N_c$  et  $N_v$  de porteurs dans chaque bande. Le potentiel chimique s'écrit alors comme la différence des quasi-niveaux de Fermi associés aux niveaux  $1S$ , soit  $\mu \equiv \mu_{1S-1S, N_c, N_v} = \mu_{1S_c, N_c} - \mu_{1S_v, N_v}$ .

Pour finir, notons que le nombre de porteurs dans une BQ unique n'est pas constant au cours du temps. Supposons que le nombre d'électrons dans la bande de conduction soit égal à celui du nombre de trous dans la bande de valence. Dans le régime stationnaire, il est possible de définir la probabilité  $P_N$  qu'il y ait  $N$  porteurs dans chaque bande de la BQ. Il faut alors faire la moyenne de la densité spectrale

de puissance avec cette pondération. Toutefois, la probabilité qu'il y ait plus qu'un électron excité est négligeable en pratique. La moyenne de la densité spectrale de puissance est donc directement égale au produit de la densité spectrale de puissance pour  $N = 1$  et de la probabilité  $P_{N=1}$ .

Le théorème de Fluctuation-Dissipation est donc approximativement respecté pour une BQ unique.

### 2.A.3 . Théorème de Fluctuation-Dissipation pour une assemblée de boîtes quantiques sans interactions

Une dernière étape est de prendre en compte l'effet d'un ensemble inhomogène de BQs.

Plaçons-nous dans l'hypothèse où la principale source d'inhomogénéité des BQs est leur taille. Notons par  $P_R$  la densité de probabilité qu'une BQ ait un rayon total  $R$ . La densité spectrale de puissance moyenne  $\bar{W}_{j\dagger j}$  s'écrit :

$$\begin{aligned}\bar{W}_{j\dagger j}(\omega) &= P_{N=1} \int |\langle \phi_{1S_v}^R | \hat{p} | \phi_{1S_c}^R \rangle|^2 2\pi \delta[\omega - \omega_{1S-1S}^R] f_{1S_c, N=1}^R (1 - f_{1S_v, N=1}^R) P_R dR \\ &= \int \frac{\text{Im}[\epsilon^R](\omega)}{\exp[(\hbar\omega - \mu_{1S-1S, N=1}^R)/(k_B T)] - 1} P_R dR \\ &\approx \exp[-\hbar\omega/(k_B T)] \times \int \text{Im}[\epsilon^R](\omega) \exp[\mu_{1S-1S, N=1}^R/(k_B T)] P_R dR,\end{aligned}\tag{2.8}$$

où la dernière égalité est obtenue dans l'approximation classique. La partie imaginaire de la permittivité est liée à la section efficace d'absorption d'une BQ. On s'attend à ce que son amplitude varie peu avec son rayon. A l'inverse, l'exponentielle dans l'intégrale est susceptible de varier fortement avec le rayon. Il est donc possible de remplacer la partie imaginaire de la permittivité par sa valeur moyenne  $\text{Im}[\bar{\epsilon}]$  et la sortir de l'intégrale. On obtient ainsi la relation désirée entre les fluctuations et la dissipation :

$$\bar{W}_{j\dagger j}(\omega) \propto \text{Im}[\bar{\epsilon}](\omega) \exp[-\hbar\omega/(k_B T)].\tag{2.9}$$

Cette dernière relation permet d'écrire une loi de Kirchhoff généralisée pour une assemblée de BQs. La loi est ici définie à une constante de proportionnalité près. Cette démonstration est valide pour une assemblée de BQs sans interactions et dont l'émission est faite par les transitions  $1S - 1S$  uniquement. Dans notre cas, seule la seconde condition est remplie avec certitude. Toutefois, le cas complémentaire étant celui d'une assemblée de BQs avec interactions, l'utilisation de la loi de Kirchhoff généralisée est justifiée. Enfin notons que le résultat de cette démonstration est en accord avec l'observation expérimentale de la référence [65]. Dans cette référence, il est observé que la loi de Kirchhoff est respectée seulement pour la transition  $1S - 1S$  quand les ligands entre les BQs sont longs (la conduction électronique est alors négligeable).



# Chapitre 3

## Loi de Kirchhoff et régime laser

### 3.1 . Introduction

En 1860, Gustav Kirchhoff a découvert que l'absorptivité et l'émissivité d'un corps à la même température sont égales. Cette relation, connu depuis sous le nom de loi de Kirchhoff, permet d'écrire simplement la luminance d'une surface comme le produit de son absorptivité et de la luminance d'un corps noir. Au cours du temps, la loi de Kirchhoff est devenue l'outil de base pour la modélisation de l'émission thermique à toutes les échelles [75].

Alors qu'il est généralement considéré que l'émission thermique est large bande, isotrope et non polarisée, il a été montré au tournant des années 2000 que l'émission thermique peut être rendue cohérente spatialement [76, 77] et/ou temporellement [29]. Cette cohérence est obtenue par la médiation de l'émission entre les émetteurs et le champ lointain par des ondes de surfaces. Remarquablement, il a été montré que la loi de Kirchhoff, initialement prouvée dans le cadre de l'optique géométrique, reste valide dans ces cas de figures [31, 30]. Elle a ainsi largement été utilisée pour analyser et concevoir de nouvelles sources thermiques micro- et nano-métriques, permettant, par exemple, le contrôle du spectre [78, 79, 80, 81, 82], de la directivité [83, 84, 85] et de la polarisation [86, 87, 88] de l'émission, ainsi que l'optimisation de l'efficacité [89, 90, 91].

Dans sa forme initiale, la loi de Kirchhoff ne s'applique qu'à des corps en équilibre thermodynamique isotherme. Cependant, plusieurs généralisations ont permis de montrer sa validité dans différentes situations hors-équilibre. Ainsi, des formes locales de la loi de Kirchhoff ont été montrées, permettant de traiter le cas des corps dont la température varie spatialement [31] et/ou temporellement [32]. Cette généralisation a par exemple été utilisée pour la conception d'une source thermique modulée temporellement [92]. Il a également été démontré théoriquement [33] et expérimentalement [93] que la loi de Kirchhoff se généralise au cas de l'émission spontanée d'une couche de semiconducteurs ou de molécules sous pompage optique (photoluminescence) ou électrique (électroluminescence). Dans ce cas, les porteurs de la bande de valence et de conduction n'ont pas à être en équilibre thermodynamique global tant que les porteurs de chaque bande sont chacun en équilibre thermodynamique local. Cette généralisation a permis de battre des records d'efficacité d'émission de diodes à base de silicium [34], ou encore d'évaluer la contribution des porteurs chauds dans la performance d'un panneau photovoltaïque [35].

Récemment, il a été prouvé théoriquement que la généralisation de la loi de Kirchhoff à l'émission spontanée d'émetteurs en équilibre thermodynamique local reste valide quand les émetteurs sont placés dans un environnement résonant [32]. Cela a depuis permis d'expliquer, par exemple, le spectre d'émission d'assemblées de nanocristaux de plomb [94, 65] ou de molécules [95] en interaction avec une des résonances plasmoniques, ou encore d'analyser [96] (article correspondant au chapitre précédent) et d'optimiser [97] la directivité et la polarisation de l'émission de métasurfaces émettrices. Remarquablement, les ingrédients utilisés dans ces dispositifs, à savoir un milieu pompé et un résonateur, sont a priori les mêmes que ceux nécessaires à l'obtention d'un laser. Cette remarque amène donc à se poser la question : Est-il possible d'utiliser la loi de Kirchhoff généralisée dans le régime laser ?

Afin de se faire une première idée sur cette possibilité, rappelons l'expression de la loi de Kirchhoff généralisée aux émetteurs en équilibre thermodynamique local. Celle-ci permet d'exprimer la puissance  $dP$  émise en champ lointain par un corps à une fréquence  $\omega$ , dans un angle solide  $d\Omega$  associé à la direction  $\vec{u}$ , et avec une polarisation  $p$  sous la forme :

$$\frac{dP}{d\Omega} = \sigma_{abs}(\omega, -\vec{u}, p, T, \mu) \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (3.1)$$

où  $\sigma_{abs}$  est la section efficace d'absorption du corps,  $c$  la célérité de la lumière,  $\hbar$  la constante de Planck réduite,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du corps. Le paramètre  $\mu$  est appelé "potentiel chimique de photons" [33]. Pour une LED,  $\mu$  correspond à la différence des quasi-niveaux de Fermi de la bande de conduction et de la bande de valence et est relié simplement à la tension  $U$  appliquée à la diode par  $\mu = e \times U$  où  $e$  est la charge de l'électron.  $\mu$  quantifie donc la force du pompage. Notons qu'à pompage nul ( $\mu = 0$ ), les bandes sont à l'équilibre thermodynamique et la loi de Kirchhoff habituelle pour l'émission thermique est retrouvée. A présent, notons que la possibilité de mettre le milieu actif dans un résonateur est incluse dans la section efficace d'absorption. En effet, la section efficace d'absorption n'est pas l'absorption par unité de volume d'un matériau mais l'absorption d'un système. Cela peut donc être, par exemple, l'absorption d'un film de matériau absorbant ou bien l'absorption du même film placé dans une cavité de Fabry-Pérot. Dans ce second cas, les modes de la cavité vont coïncider avec des résonances d'absorption.

Ce contexte posé, notons que l'équation (3.1) contient la distribution de Bose-Einstein (BE)  $\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1}$ . Curieusement, quand la valeur du potentiel chimique de photons atteint l'énergie correspondant au mode fondamental d'un résonateur, la distribution de BE diverge, de sorte que la puissance émise via ce mode explose pendant que celle émise par les modes d'énergie supérieure sature. Comme cela a été remarqué dans la référence [32], ce comportement suggère que la loi de Kirchhoff généralisée pourrait être utilisée pour l'étude du phénomène de condensation de Bose-Einstein de photons [24, 98, 25]. Cette proposition peut paraître surprenante puisque l'émission thermique et l'émission d'une LED sont dominées par l'émission spontanée. Pourtant, il faut noter que le terme "-1" au dénominateur de la distribution de BE dans l'équation (3.1) correspond à l'émission stimulée<sup>1</sup>, qui est en ef-

1. En effet, remarquons d'abord que le terme à droite de la section efficace d'absorption dans

fet à l'origine du phénomène de condensation de Bosons. Au final, cette première analyse de la loi de Kirchhoff généralisée pose deux questions qui viennent compléter et complexifier notre première interrogation : (i) Est-il possible d'utiliser la loi de Kirchhoff généralisée dans le régime de condensation de Bose-Einstein de photons? (ii) Quelle est la différence entre le régime de condensation de Bose-Einstein de photons et le régime laser?

Dans ce chapitre, nous démontrons que la loi de Kirchhoff généralisée est capable de modéliser l'effet laser d'un résonateur arbitraire avec un milieu actif en équilibre thermodynamique local. Pour cela, nous analyserons finement la dépendance de la section efficace d'absorption en fonction du pompage. Contre-intuitivement, cette analyse montre que la divergence de la distribution de Bose-Einstein n'est pas à l'origine de l'effet laser. Par ailleurs, nous montrerons que l'augmentation de la cohérence temporelle lors de la transition laser est correctement décrite par la loi de Kirchhoff généralisée. Remarquablement, la largeur de raie prédite par la loi de Kirchhoff retrouve la limite de Schawlow-Townes. La question de la différence entre le régime de condensation de Bose-Einstein de photons et le régime laser sera quant à elle laissée pour le chapitre suivant.

### 3.2 . Loi de Kirchhoff généralisée dans le point de vue de l'émission par un semiconducteur

Comme évoqué dans l'introduction, le rôle joué par le résonateur dans la loi de Kirchhoff n'apparaît pas explicitement. Dans la suite, nous analyserons en détails la section efficace d'absorption, et en particulier sa dépendance en fonction du pompage. Commençons par rappeler sa définition générale pour un milieu absorbant de volume fini  $V$  :

$$\sigma_{abs}(\omega, \vec{u}, p) = \frac{\omega}{c} \text{Im}[\epsilon(\omega)] \int_V \frac{|\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}', \omega, \vec{u}, p)|^2}{|\vec{\mathcal{E}}_{inc}(\omega, \vec{u}, p)|^2} d\vec{r}', \quad (3.2)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité du matériau dont la partie imaginaire est à l'origine de l'absorption,  $\vec{\mathcal{E}}_{inc}(\omega, \vec{u}, p)$  est le champ électrique associé à une onde plane de fréquence  $\omega$ , de direction  $\vec{u}$  et de polarisation  $p$ . Le champ électrique induit par l'onde plane  $\vec{\mathcal{E}}_{inc}$  dans le matériau absorbant est noté  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}', \omega, \vec{u}, p)$ , et dépend de la position  $\vec{r}'$  dans la structure.

Dans cette section, nous nous concentrerons sur la contribution de la partie imaginaire de la permittivité. Pour simplifier, adoptons un modèle de milieu actif à base de semiconducteur, pour lesquels des modèles simples et explicites de la partie imaginaire de la permittivité existent. D'après la référence [36], la partie imaginaire de la permittivité associée aux transitions interbandes d'un semiconducteur indifférem-

---

l'équation (3.1) correspond à la loi de Planck. Le fait que le terme "-1" correspond à l'émission stimulée s'obtient alors en répétant le bilan fait par Einstein pour proposer l'existence et calculer la probabilité des processus discrets d'absorption, d'émission spontanée et simulée (ce bilan est répété dans la section 2.2.2 du chapitre 4). Notons qu'à faible pompage et à température ambiante, ce terme "-1" est négligeable dans le visible de sorte à retrouver la distribution de Maxwell-Boltzmann, caractéristique de l'émission spontanée.

ment 1,2 ou 3D s'écrit :

$$\text{Im}[\epsilon(\omega)] \propto |d_{vc}(\omega)|^2 \rho_J(\omega) [f_v(E_v(\omega))[1 - f_c(E_c(\omega))] - f_c(E_c(\omega))[1 - f_v(E_v(\omega))]], \quad (3.3)$$

où  $d_{cv}$  est l'élément de matrice de transition entre la bande de conduction et celle de valence,  $\rho_J$  est la densité d'états jointe,  $f_{c/v}$  est la distribution électronique dans la bande de conduction/valence et  $E_{c/v}(\omega)$  l'énergie d'un électron dans la bande de conduction/valence associée à une transition verticale d'énergie  $\hbar\omega$  (de sorte que  $E_c(\omega) - E_v(\omega) = \hbar\omega$ ). Dans la partie droite de l'équation (3.3), le produit  $f_v[1 - f_c]$  décrit la probabilité des processus d'absorption, et le produit  $f_c[1 - f_v]$  la probabilité des processus d'émission stimulée. La différence de ces produits correspond à l'absorption nette et se simplifie en  $[f_v - f_c]$ .

L'hypothèse principale sur laquelle repose la généralisation de la loi de Kirchhoff est que la bande de valence et celle de conduction sont chacune en équilibre thermodynamique local. Cet équilibre local est caractérisé par une température  $T$ , supposée la même pour les deux bandes, et des quasi-niveaux de Fermi  $\mu_{c/v}$ . Par conséquent, la distribution des électrons dans chaque bande est une distribution de Fermi-Dirac  $f_{c/v}(E_{c/v}, T, \mu_{c/v}) = 1 / [\exp[(E_{c/v} - \mu_{c/v}) / (k_B T)] + 1]$ . A partir de ces définitions, un calcul simple permet de retrouver la relation de Van Roosbroeck-Shockley [99] :

$$\frac{f_v(E_v(\omega), T, \mu_v) - f_c(E_c(\omega), T, \mu_c)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1} = f_c(E_c(\omega), T, \mu_c)[1 - f_v(E_v(\omega), T, \mu_v)], \quad (3.4)$$

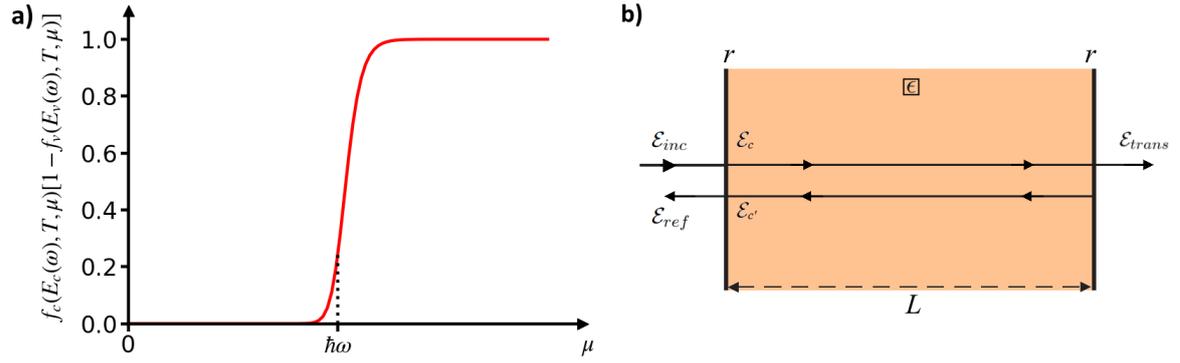
où le potentiel chimique de photon défini par  $\mu = \mu_c - \mu_v$  [33] a été introduit.

Au final, en injectant les équations (3.2),(3.3) dans l'équation (3.1), puis en utilisant la relation (3.4), la loi de Kirchhoff généralisée se réécrit comme :

$$\frac{dP}{d\Omega} \propto |d_{vc}(\omega)|^2 \rho_J(\omega) f_c(E_c(\omega), T, \mu_c)[1 - f_v(E_v(\omega), T, \mu_v)]. \quad (3.5)$$

Le terme  $f_c[1 - f_v]$  dans cette équation est tracé en fonction du pompage  $\mu$  sur la figure 3.1 (a). Remarquablement, la divergence présente dans le point de vue de l'équation (3.1) quand  $\mu$  s'approche d'un mode d'énergie  $\hbar\omega$  a disparu. En fait, la relation de Van Roosbroeck-Shockley (3.4) montre que cette divergence est compensée par l'annulation simultanée de l'absorption nette, ou, autrement dit, que la divergence coïncide avec le point de transparence du semiconducteur. On a alors  $\mu_{c/v} \rightarrow E_{c/v}(\omega)$ . Par ailleurs, au-dessus de la transparence, la distribution de Bose-Einstein devient négative, ce qui est compensé par le fait que l'absorption nette le devient également. Contre-intuitivement, cela implique qu'en régime de gain la section efficace d'absorption du milieu actif est négative. Ainsi, la relation de Kirchhoff reste parfaitement opérationnelle en régime de gain.

Pour finir, remarquons que le produit des probabilités d'occupation  $f_c[1 - f_v]$  dans l'équation (3.5) reflète l'image quantique d'une recombinaison électron-trou comme origine du rayonnement. Rappelons que dans le chapitre 1, nous avons écrit la puissance émise à partir de la corrélation des courants fluctuants. Ces courants fluctuant temporellement reflètent au contraire l'image classique de dipôles électriques oscillants comme origine du rayonnement. C'est l'utilisation conjointe du théorème de Fluctuation-Dissipation et de la relation de Van Roosbroeck-Shockley qui permet de relier ces deux images habituelles du rayonnement.



**Figure 3.1** – Panneau (a) : variations de la fonction  $f_c(E_c(\omega), T, \mu)[1 - f_v(E_v(\omega), T, \mu)]$  en fonction du pompage  $\mu = \mu_c - \mu_v$ . L'approximation parabolique avec masses effectives égales a été utilisée pour les bandes, soit  $E_{c/v}(\omega) = \pm(\hbar\omega \pm E_g)/2$  où  $E_g$  est le gap du semiconducteur. Dans cette hypothèse  $\mu_{c/v} = (E_g \pm \mu)/2$ . La fréquence a été fixée de sorte que  $\hbar\omega > E_g$  et la température a été fixée à  $T = 300$  K. Panneau (b) : schéma de la cavité Fabry-Pérot utilisée. La réflectivité des miroirs est notée  $r$ . La longueur de la cavité est notée  $L$ . La cavité est remplie d'un matériau semiconducteur homogène de permittivité  $\epsilon$  (zone orange clair). Seul le cas de l'incidence normale est considéré.

En résumé, l'équation (3.5) montre que la prise en compte de l'absorption nette dans la partie imaginaire de la permittivité du matériau actif fait disparaître la divergence de la distribution de Bose-Einstein qui suggérait l'apparition de la condensation de Bose-Einstein de photon. Par ailleurs, l'étude conduite dans cette section met en évidence la possibilité d'utiliser la loi de Kirchhoff généralisée au-dessus de la transparence du matériau, i.e. en régime de gain. En revanche, il n'est pas possible à ce stade de dire si la loi de Kirchhoff contient le régime laser.

### 3.3 . Régime laser d'une cavité Fabry-Pérot

Dans cette section, nous considérons le cas simple d'une cavité planaire contenant un milieu à gain afin de chercher si la loi de Kirchhoff contient le régime laser. L'idée est la suivante : dans une cavité Fabry-Pérot avec un milieu actif en régime de gain, une onde plane incidente est amplifiée à chaque traversée de la cavité ; le régime laser est atteint quand l'amplification compense les pertes des miroirs. Quantitativement, l'information sur l'amplification de l'onde incidente est contenue dans l'exaltation du champ  $\vec{\mathcal{E}}$  à l'intérieur du milieu actif par rapport au champ incident. L'effet laser est donc a priori à chercher dans ce terme.

Pour évaluer l'influence du gain sur le champ dans la cavité, nous procéderons à un calcul direct de l'absorption, ce qui est possible analytiquement et simplement dans le cas de la cavité Fabry-Pérot schématisée sur la figure 3.1 (b). Les miroirs sont modélisés par le même coefficient de réflexion  $r$  qui sera supposé réel. Le coefficient de transmission  $t$  correspondant satisfait donc  $r^2 + t^2 = 1$ . La distance entre les miroirs est notée  $L$ . Le milieu actif est considéré comme homogène et couvrant tout le volume de la cavité. Ce milieu actif est supposé être à base de semiconducteur en équilibre thermodynamique local, dont la partie imaginaire de la permittivité  $\epsilon$  est donnée par l'équation (3.3). La dispersion du semiconducteur est négligée, i.e. la partie réelle de la permittivité sera supposée indépendante de la fréquence. Enfin, seul le cas de l'absorption d'une onde plane en incidence normale est considéré.

Dans cet exemple, le fait que le milieu actif soit infini dans deux directions de l'espace mène à calculer l'absorptivité de la couche active plutôt que la section efficace d'absorption. Pour cela, il suffit de calculer la transmittance  $T = |\mathcal{E}_{trans}|^2/|\mathcal{E}_{inc}|^2$  et la réflectance  $R = |\mathcal{E}_{ref}|^2/|\mathcal{E}_{inc}|^2$  de la cavité, l'absorptivité s'écrivant  $A_{abs} = 1 - R - T$ . Les détails du calculs sont donnés dans l'annexe 3.A. On obtient :

$$A_{abs}(\omega, \mu) \approx \frac{\omega}{c} \text{Im}[\epsilon(\omega, \mu)] \frac{2[1 - r^2]L/n_R}{|1 - r^2 e^{-2\omega n_I(\omega, \mu)L/c} e^{2i\omega n_R L/c}|^2}, \quad (3.6)$$

où  $n_{R/I}$  est la partie réelle/imaginaire de l'indice de réfraction, définis comme  $n = \sqrt{\epsilon} = n_R + i n_I$ . Notons que pour obtenir cette expression nous avons utilisé le fait que pour la plupart des semiconducteurs,  $\text{Re}[\epsilon] \gg \text{Im}[\epsilon]$ , de sorte que  $n_R \approx \sqrt{\text{Re}[\epsilon]}$  et  $n_I \approx \text{Im}[\epsilon]/(2n_R)$ .

A présent, introduisons deux quantités bien connues en physique des lasers [36], le taux de pertes d'un miroir  $\kappa = -(v_g/L) \log(r)$  et le taux de gain  $g(\omega, \mu) = -\omega(v_g/c) \times n_I(\omega, \mu)$ , où  $v_g = c/n_R$  est la vitesse de groupe d'une onde plane dans la cavité. Par ailleurs, il est connu que la fréquence des modes d'une cavité Fabry-Pérot s'écrit  $\omega^l = l \times \pi c/(n_R L)$ , où  $l$  est un nombre entier. En se plaçant au voisinage de la fréquence d'un mode  $l$ , soit  $|\omega - \omega^l|/\omega^l \ll 1$ , et en supposant que le gain est proche des pertes, soit  $2|g(\omega, \mu) - \kappa|L/c \ll 1$ , l'absorptivité (3.6) se développe comme :

$$A_{abs}(\omega, \mu) \approx \frac{\omega}{c} \text{Im}[\epsilon(\omega, \mu)] \left[ \frac{v_g}{2L} \right]^2 \frac{2[1 - r^2]L/n_R}{[\omega - \omega^l]^2 + [g(\omega^l, \mu) - \kappa]^2}. \quad (3.7)$$

Sous cette forme, il apparaît clairement que l'absorptivité et donc la puissance émise divergent lorsque les deux conditions suivantes sont satisfaites : (i)  $\omega = \omega^l$ , et (ii)  $g(\omega^l, \mu) = \kappa$ . **En particulier, le deuxième point retrouve la condition usuelle d'égalité entre le gain et les pertes pour déclencher l'effet laser.** Ce calcul simple démontre donc que le régime laser est inclus dans la loi de Kirchhoff généralisée. De plus, la comparaison entre l'équation (3.2) et l'équation (3.7) montre explicitement que c'est dans l'exaltation du champ dans la cavité avec gain que se cache le régime laser.

### 3.4 . Généralisation à une cavité arbitraire

Dans la section précédente, nous avons montré que le régime laser est contenu dans la loi de Kirchhoff généralisée sur un exemple simple de cavité Fabry-Pérot avec un gain homogène réparti dans toute la cavité. Dans cette section, nous étendons ce résultat à tout type de résonateur et toute forme de zone active.

Plaçons-nous dans le cas d'un résonateur arbitraire comprenant une zone active. Une onde plane incidente peut s'écrire comme le champ lointain émis par un dipôle  $\vec{d}_{inc}(\omega)$  à un point source  $\vec{r}$  loin de la structure (voir équation (1.16)). Par linéarité des équations de Maxwell, le champ électrique à un point arbitraire  $\vec{r}'$  s'écrit à l'aide du tenseur de Green du système  $\vec{G}$  comme  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}', \omega) = \mu_0 \omega^2 \vec{G}(\vec{r}', \vec{r}, \omega) \vec{d}_{inc}(\omega)$ . L'exaltation du champ dans la cavité est donc proportionnelle au carré du tenseur de Green, soit  $|\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}', \omega, \vec{u}_r, p)|^2/|\vec{\mathcal{E}}_{inc}(\omega, \vec{u}_r, p)|^2 \propto |\vec{G}(\vec{r}', \vec{r}, \omega)|^2$ . Par conséquent, l'équation (3.2) donnant la section efficace d'absorption de la structure se développe en toute généralité comme (voir également l'équation (1.17)) :

$$\sigma_{abs}(\omega, \vec{u}_r, p) \propto \frac{\omega}{c} \text{Im}[\epsilon_v(\omega)] \int_V |e_q^{(p)} G_{qv}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)|^2 d\vec{r}', \quad (3.8)$$

où  $\vec{u}_r = \vec{r}/|\vec{r}|$  est la direction définie par le point source (ou d'observation par réciprocité)  $\vec{r}$ ,  $\vec{e}^{(p)}$  le vecteur unitaire codant la polarisation  $p$  et  $q, v$  désignent les composantes des vecteurs, une répétition indiquant une sommation implicite.

Pour aller plus loin, notons que le tenseur de Green peut être développé sur les modes quasi-normaux de la structure [100] :

$$G_{qv}(\vec{r}', \vec{r}, \omega) = -c^2 \sum_l \frac{\mathcal{E}_q^l(\vec{r}') \mathcal{E}_v^{l*}(\vec{r})}{[\omega - \tilde{\omega}^l][\omega + \tilde{\omega}^l]}, \quad (3.9)$$

où  $\mathcal{E}^l$  est le champ électrique et  $\tilde{\omega}^l$  la fréquence complexe du mode quasi-normal  $l$ . Cette fréquence complexe se décompose en  $\tilde{\omega}^l = \omega^l - i\Gamma^l/2$ , où la partie réelle  $\omega^l$  donne la fréquence de résonance et la partie imaginaire  $\Gamma^l$  donne le taux de décroissance du mode (i.e. l'inverse du temps de vie du mode). Notons que lorsque le résonateur contient un milieu actif, le gain vient diminuer les pertes intrinsèques du résonateur. Par conséquent, quand le milieu à gain est localement thermalisé, le taux de décroissance est une fonction de la différence des quasi-niveaux de Fermi, soit  $\Gamma(\mu)$ .

Comme dans la section précédente, plaçons-nous à présent au voisinage d'un mode  $l$ , de sorte à pouvoir négliger l'influence des autres modes. Dans cette hypothèse, en insérant la partie en  $\omega - \tilde{\omega}^l$  de l'équation (3.9) dans l'équation (3.8), la section efficace d'absorption s'écrit :

$$\sigma_{abs}(\omega, \vec{u}_r, p, \mu) \propto \frac{\omega}{c} \text{Im}[\epsilon(\omega, \mu)] \frac{1}{[\omega - \omega^l]^2 + [\Gamma^l(\mu)/2]^2}. \quad (3.10)$$

Cette équation généralise l'équation (3.7) de la partie précédente à tout résonateur. Remarquablement, il apparaît à nouveau dans ce cadre plus général que la section efficace d'absorption diverge quand : (i) la fréquence  $\omega$  correspond à la fréquence de résonance  $\omega^l$  du mode  $l$ ; (ii) le taux de décroissance  $\Gamma^l(\mu)$  du mode s'annule. Le taux  $\Gamma^l(\mu)/2$  généralise donc la différence  $\kappa^l - g(\omega^l, \mu)$  qui apparaît dans le cas d'une cavité Fabry-Pérot à tout type de résonateur, et par conséquent à tout type de pertes, radiatives ou non-radiatives. Au final, la divergence de la section efficace d'absorption, et par suite de la puissance rayonnée quand le taux de pertes du mode s'annule démontrent que le régime laser d'une assemblée d'émetteurs localement thermalisés dans un résonateur quelconque est inclus dans la loi de Kirchhoff généralisée.

### 3.5 . Largeur de raie de l'émission en régime laser

Une des caractéristiques principales de la transition laser est la diminution drastique de la largeur de la raie d'émission qui l'accompagne. Plus précisément, au-dessus du seuil<sup>2</sup> la largeur totale à mi-hauteur de la raie d'un laser est limitée par la

2. Notons que le "seuil" d'un laser est un point de fonctionnement défini de manière arbitraire, comme nous le verrons dans la section 4.2.6 du chapitre suivant. Il convient de le différencier de la

célèbre largeur de raie de Schawlow–Townes [102] :

$$\Delta\omega_{ST} = \frac{R_{em}}{N}, \quad (3.11)$$

où  $R_{em}$  est le taux d'émission spontanée et  $N$  le nombre de photons dans le mode qui lase. Dans cette section, notre but est de comparer la largeur de raie donnée par la loi de Kirchhoff généralisée à la largeur de Schawlow–Townes.

Pour mener cette étude, focalisons-nous sur le mode  $l$  qui lase. L'équation (3.10) montre que le spectre d'émission obtenu avec la loi de Kirchhoff a une variation lorentzienne en fréquence, avec la largeur totale à mi-hauteur :

$$\Delta\omega_{Kir} = \frac{\Gamma^l(\mu)}{2}. \quad (3.12)$$

De manière similaire à la largeur de Schawlow–Townes, ce premier résultat montre que la largeur de raie calculée avec la loi de Kirchhoff généralisée diminue à mesure que le pompage augmente (car le gain compense les pertes du mode), en conjonction avec la forte augmentation de la puissance émise dans le mode laser. En d'autres termes, on retrouve que dans le régime laser l'émission devient cohérente temporellement.

Dans la zone bien au-dessus du seuil laser, il est possible d'aller un cran plus loin en explicitant le taux de pertes nettes  $\Gamma^l$ . Pour simplifier, revenons à l'exemple d'une cavité Fabry-Pérot. Le bilan des entrées et des sorties de photons dans le mode laser  $l$  en régime stationnaire s'écrit :

$$(1 + N^l)R_{em}^l = N^l(\kappa^l + R_{abs}^l), \quad (3.13)$$

où  $R_{abs}^l$  est le taux d'absorption d'un photon du mode  $l$  par le milieu actif, et  $R_{em}^l$  le taux d'émission spontanée correspondant. Par définition, la différence de ces deux taux correspond au taux de gain du mode  $l$ , soit  $g^l = R_{em}^l - R_{abs}^l$ . En intégrant cette identification dans l'équation (3.13), on obtient le nombre de photons dans le mode  $l$  en régime stationnaire :

$$N^l = \frac{R_{em}^l}{\kappa^l - g^l}. \quad (3.14)$$

Dans la mesure où pour une cavité Fabry-Pérot, le taux de décroissance d'un mode  $l$  s'écrit  $\Gamma^l/2 = \kappa^l - g^l$ , l'utilisation de l'expression (3.14) dans l'équation (3.12) montre directement l'égalité entre la largeur de raie calculée avec la loi de Kirchhoff généralisée et la largeur de raie de Schawlow–Townes :

$$\Delta\omega_{Kir} = \frac{R_{em}^l}{N^l} = \Delta\omega_{ST}. \quad (3.15)$$

Soulignons qu'au delà de cet exemple basé sur une cavité Fabry-Pérot, ce résultat se généralise simplement avec les mêmes arguments à tout résonateur incluant des pertes non seulement radiatives mais également non-radiatives, et avec une répartition spatiale arbitraire du gain. Pour finir, notons que le bilan stationnaire des

---

"condition" laser gain = pertes, point de fonctionnement asymptotique jamais atteint en pratique, mais dont l'approche est la définition même d'un laser [101].

entrées-sorties de photons dans le mode montre que l'origine de la largeur de raie non-nulle est la contribution de l'émission spontanée, comme cela est habituellement reconnu. Toutefois, le calcul effectué dans cette partie, tout comme celui historique de Schawlow et Townes [102], repose sur des arguments semi-classiques. On peut remarquer qu'une approche basée sur l'étude des fluctuations de phase dues à l'émission spontanée conduit à une largeur de raie donnée par  $\Delta\omega = \Delta\omega_{ST}/2$  [103, 104]. La comparaison des deux résultats est discutée dans la référence [105].

En résumé, la loi de Kirchhoff généralisée est capable de décrire la transition vers la cohérence temporelle d'un laser. Au-dessus du seuil, la largeur de raie calculée par la loi retrouve la limite de Schawlow-Townes.

### 3.6 . Résumé

Depuis sa découverte en 1860, la loi de Kirchhoff est devenue un outil de base pour la modélisation du rayonnement thermique. Récemment, une loi de Kirchhoff généralisée a permis d'en étendre le domaine d'utilisation à la fluorescence de semi-conducteurs ou de molécules via un résonateur. Remarquablement, les dispositifs utilisés dans ce dernier cas sont susceptibles d'entrer dans le régime laser au-delà d'un certain niveau de pompage. Cela pose la question de savoir si la loi de Kirchhoff généralisée peut être utilisée dans le régime laser. Cependant, à première vue, l'expression de la loi de Kirchhoff généralisée suggère que celle-ci est plutôt susceptible de décrire le régime de condensation de Bose-Einstein de photons.

Dans ce chapitre, nous avons montré que le régime laser est contenu dans la loi de Kirchhoff généralisée. Pour cela, nous avons procédé à une étude détaillée de la section efficace d'absorption sous pompage, qui contient deux termes principaux : la partie imaginaire de la permittivité du matériau actif et l'intégrale de l'exaltation du champ incident sur le volume actif. Dans la seconde partie, nous avons montré que la prise en compte de l'absorption nette dans la partie imaginaire de la permittivité du matériau actif fait disparaître la divergence de la distribution de Bose-Einstein qui suggérait l'apparition de la condensation de Bose-Einstein de photons. Dans la troisième partie, en utilisant un modèle simple de cavité Fabry-Pérot, nous avons montré que l'intégrale de l'exaltation du champ incident sur le volume actif contient le régime laser. En effet, nous avons retrouvé dans le terme d'exaltation la divergence du nombre de photons émis dans le mode laser quand le gain compense les pertes du mode. Pour finir, nous avons montré dans la quatrième partie que la loi de Kirchhoff généralisée est capable de décrire la transition vers la cohérence temporelle d'un laser. Au-dessus du seuil, la largeur de raie calculée par la loi de Kirchhoff retrouve la limite de Schawlow-Townes.

Enfin, nous avons soulevé dans ce chapitre la question de la différence entre le régime de condensation de Bose-Einstein de photons et le régime laser. Cette question est toutefois restée en suspens. Ce sera le sujet du chapitre suivant.

#### **Diffusion :**

Le travail présenté dans ce chapitre est l'objet d'un article en cours de rédaction :

**Aurelian Loirette-Pelous** and Jean-Jacques Greffet. On the validity of the Kirchhoff's law in the laser regime. *In preparation*, 2023

# Annexe

## 3.A . Calcul de l'absorptivité

La transmittance et la réflectance d'une cavité Fabry-Pérot sont bien connues dans la littérature [106]. En prenant en compte la présence d'un milieu actif avec un indice optique complexe  $n = n_R + in_I$ , l'expression de la transmittance  $T$  se généralise en :

$$T \equiv \frac{|\mathcal{E}_{trans}|^2}{|\mathcal{E}_{inc}|^2} = \frac{(1 - r^2)^2 |e^{2ikL}|^2}{|1 - r^2 e^{2ikL}|^2} = \frac{(1 - r^2)^2 e^{-4k_I L}}{1 + r^4 e^{-4k_I L} - 2r^2 e^{-2k_I L} \cos(2k_R L)}, \quad (3.16)$$

et celle de la réflectance  $R$  se généralise en :

$$R \equiv \frac{|\mathcal{E}_{ref}|^2}{|\mathcal{E}_{inc}|^2} = \frac{r^2 |1 - e^{2ikL}|^2}{|1 - r^2 e^{2ikL}|^2} = r^2 \frac{1 + e^{-4k_I L} - 2e^{-2k_I L} \cos(2k_R L)}{1 + r^4 e^{-4k_I L} - 2r^2 e^{-2k_I L} \cos(2k_R L)}, \quad (3.17)$$

où on a défini les vecteurs d'ondes  $k = \omega n/c$ ,  $k_R = \omega n_R/c$  et  $k_I = \omega n_I/c$ . Le calcul de l'absorptivité  $A_{abs} = 1 - R - T$  donne :

$$A_{abs} = \frac{(1 - r^2)(1 - e^{-4k_I L})}{|1 - r^2 e^{2ikL}|^2}. \quad (3.18)$$

La fréquence des modes de la cavité s'écrit  $\omega^l = l \times \pi c / (n_R L)$  où  $l$  est un nombre entier. Par conséquent, à la fréquence d'un mode  $l$ , le terme  $4k_I L$  dans l'exponentielle au numérateur de la dernière équation se réécrit comme  $4\pi l (n_I / n_R)$ . Pour la plupart des semiconducteurs, la partie réelle de l'indice (ou permittivité) est beaucoup plus grande que la partie imaginaire, soit  $n_I \ll n_R$ . Par conséquent, à des fréquences correspondant à des modes d'indice  $l$  peu élevé,  $4k_I L \ll 1$ . En utilisant le fait que l'hypothèse  $n_I \ll n_R$  implique également que  $n_I \approx \text{Im}[\epsilon] / (2n_R)$ , et en développant le dénominateur de la précédente équation, on obtient l'expression de l'absorptivité reportée dans le corps du texte :

$$A_{abs}(\omega, \mu) \approx \frac{\omega}{c} \text{Im}[\epsilon(\omega, \mu)] \frac{2(1 - r^2)L/n_R}{|1 - r^2 e^{-2k_I L} e^{2ik_R L}|^2}. \quad (3.19)$$

# Chapitre 4

## Condensation de Bose-Einstein de photons et effet laser dans une cavité avec gain à base de semiconducteur

### 4.1 . Introduction

En 2010, des expériences menées par Klaers et al. [107, 24] ont permis d'identifier et d'observer un nouveau régime d'émission de lumière dans lequel les photons forment un condensat de Bose-Einstein. Alors que ce régime partage avec le régime laser l'occupation macroscopique d'un unique mode, ici les photons dans la cavité sont proches de l'équilibre thermodynamique. En conséquence, l'occupation des modes de la cavité suit une distribution de Bose-Einstein (BE) et la condensation se produit dans le mode fondamental de la cavité.

A première vue, il paraît impossible d'atteindre le régime de Condensation de Bose-Einstein (CnBE) avec des photons. D'une part, il est souvent considéré que les lasers fonctionnent loin de l'équilibre thermodynamique à cause de la présence de pertes et de l'absence de mécanisme de thermalisation comme l'interaction entre photons. D'autre part, dans le rayonnement du corps noir, l'équilibre thermodynamique entre les photons est atteint grâce aux parois qui servent de thermostat, mais le potentiel chimique est nul ce qui empêche la condensation. En fait, sous pompe, un matériau à gain adapté comme une solution de molécules de colorants ou un semiconducteur peut agir comme un réservoir de photons avec un potentiel chimique non nul [33]. La thermalisation d'un ensemble de photons avec ce réservoir est alors rendue possible en utilisant une cavité avec un facteur de qualité élevé, de sorte que le nombre de cycles d'absorption-émission fait par un photon avant qu'il ne s'échappe de la cavité soit élevé. De plus, la cavité introduit une bande interdite dans la relation de dispersion des photons, de sorte qu'un mode fondamental peut être défini pour une bande donnée. Au bout du compte, ces ingrédients sont suffisants pour permettre la CnBE de photons à température ambiante dans le régime de couplage faible [24].

Dans la dernière décennie, les expériences précurseuses de Klaers et al. [107, 24] dans une cavité remplie de molécules de colorant ont été à l'origine d'un grand

nombre d'études dans des systèmes similaires afin de comprendre ce nouveau régime et ses propriétés. Une question importante a été de clarifier les similarités et les différences avec le régime laser. Alors qu'il a été montré que la transition entre le régime laser hors-équilibre traditionnel et le régime de CnBE se fait de manière douce [108], quelques différences claires semblent être apparues. A l'équilibre, le spectre d'émission suit une distribution de BE, et la condensation se produit dans le mode de la cavité de plus basse énergie. Quand la thermalisation se dégrade, des altérations du spectre sont observées, allant de sa déformation à l'émission laser dans des modes d'énergie supérieure au fondamental de la cavité [107], voire à de la condensation dans plusieurs modes [109, 98, 110]. En parallèle, parmi les premières expériences il a été montré que le régime de CnBE est caractérisé par de grandes fluctuations d'intensité associées à une fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}(0) = 2$ , perdurant bien au-dessus du seuil de condensation [111]. Ce comportement typique de la lumière thermique suggère qu'un condensat de Bose-Einstein ressemble plus à un corps noir pompé qu'à un laser. Par conséquent, l'augmentation de la cohérence temporelle caractéristique d'un laser est aussi reléguée à un pompage excédant nettement le seuil [112]. Ces dernières années, la question de la différence entre le régime de CnBE et le régime laser est revenue sur le devant de la scène en raison de l'émergence de cavités à miroirs nanostructurés, permettant de réaliser des potentiels sophistiqués pour la lumière [113, 114, 115, 116, 117]. En, effet, dans ces systèmes, le contrôle de la thermalisation permet, par exemple, d'étudier la formation et l'annihilation de tourbillons [118, 119, 120], ou encore d'envisager de faire de la simulation analogique avec des réseaux synchronisés de condensats hors-équilibre [121, 122, 123]. Cependant, dans la quête de ces applications, il faut noter que plusieurs aspects de ce problème ont été peu étudiés jusqu'ici. Plusieurs d'entre eux sont listés dans les paragraphes suivants.

Premièrement, un constat est que la CnBE de photons a été observée dans des microcavités [24, 124, 98] et des réseaux de nanoparticules plasmoniques [25] remplis de molécules de colorant, et dans des cavités à fibre optique d'erbium-ytterbium [125]. Une alternative, qui consiste à utiliser des semiconducteurs comme milieu à gain, n'a été que peu étudiée. En particulier, la CnBE de photons dans des systèmes à semiconducteur n'est pas encore totalement établie. Cette observation est surprenante à plusieurs égards. D'un point de vue expérimental, les semiconducteurs sont très bien maîtrisés et constituent le milieu à gain le plus répandu. De plus, des signatures spectrales suggérant la thermalisation et la condensation de photons ont été observées très tôt avec un VCSEL construit pour l'étude de la condensation de polaritons [126, 127]. Plus récemment, des observations spectrales similaires ont été faites avec un VCSEL de large section [128]. Par ailleurs, dans un dispositif basé sur des puits quantiques intégrés dans un cristal photonique, une estimation du nombre de cycles d'absorption-émission fait par un photon avant de sortir du résonateur s'est révélée assez élevée [129], bien que cela n'ait pas été interprété de la sorte. Ces observations suggèrent que la CnBE dans des systèmes à semiconducteur est possible, et mènent à se demander si celle-ci n'est pas plus répandue qu'il n'est habituellement pensé. D'un point de vue théorique, la possibilité d'un potentiel chimique de photons non nul a été démontrée pour les semiconducteurs [33]. De plus, des modèles simples et explicites de gain et de laser sont disponibles pour les semiconducteurs, permettant une étude précise de la physique de la condensation

de Bose-Einstein de photons.

Deuxièmement, il n'est pas facile de trouver une signature claire de la thermalisation. Du côté expérimental, l'analyse du spectre d'émission consiste souvent à le comparer à une distribution de BE voire à une distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette comparaison reste qualitative et ne permet pas de mesurer un degré de thermalisation. Du côté théorique, un nombre sans dimension quantifiant la thermalisation a été introduit par certains auteurs. Une connexion simple entre ces deux approches reste à établir.

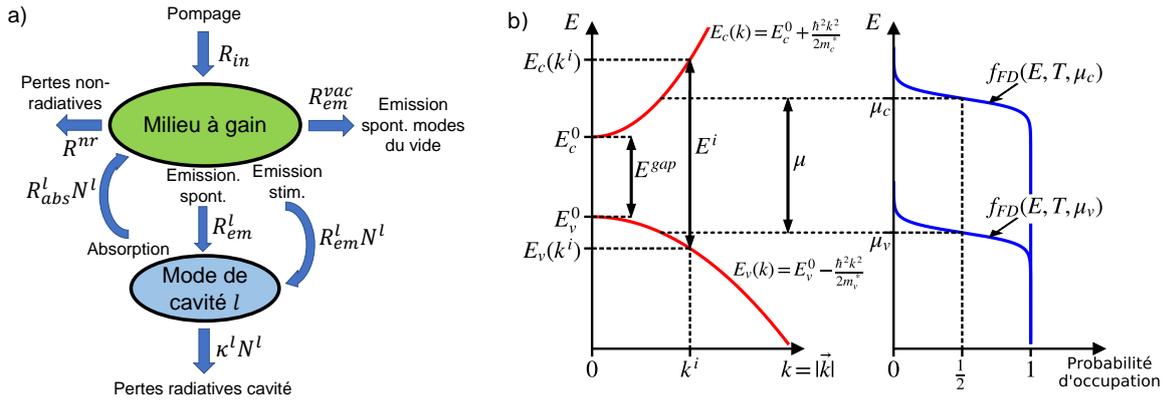
Troisièmement, la connexion entre le régime laser et le régime de CnBE n'est pas totalement comprise. Tandis qu'un effet de seuil est observé dans les deux cas, la position exacte du seuil varie selon l'approche utilisée, ce qui est susceptible de modifier l'interprétation des phénomènes observés. Il apparaît donc nécessaire de comparer la définition du seuil issue de la physique des lasers à celle qui est utilisée pour les condensats de Bose-Einstein à l'équilibre thermodynamique.

Quatrièmement, les corrélations d'intensité sont souvent utilisées pour faire la distinction entre la lumière cohérente et thermique. Il est donc naturel de se demander si l'étude des fluctuations permet de distinguer le régime laser du régime de condensat. Alors que plusieurs résultats ont été reportés, le rôle du degré de thermalisation et du facteur  $\beta$  de la cavité n'ont pas été examinés en détail, ce qui rend difficile l'obtention de conclusions fermes et définitives.

Dans ce chapitre, nous profitons du formalisme mature décrivant le gain des matériaux semiconducteurs pour nous attaquer à ces questions. Dans la partie suivante, nous présenterons une théorie simple et unifiée de la condensation de photons à l'équilibre et hors-équilibre thermodynamique dans un laser à semiconducteur. Alors que le modèle développé est similaire au modèle précurseur de Kirton et Killing [130, 131] pour des cavités remplies de molécules de colorant, nous montrerons que notre modèle permet une interprétation simple du potentiel chimique des photons, et des expressions analytiques des taux d'émission et d'absorption. Nous établirons ensuite une distribution de BE généralisée contenant explicitement le paramètre sans dimension quantifiant la thermalisation du système. Nous discuterons certaines de ses propriétés et clarifierons son lien avec d'autres nombres adimensionnels tels que le nombre de Knudsen, la coopérativité et l'épaisseur optique. Dans ce nouveau cadre, nous montrerons comment revisiter certaines caractéristiques du régime laser comme le verrouillage du gain (*gain clamping*) et l'inversion de population, et discuterons de la sélection du mode laser. Enfin, une extension hors-équilibre de la définition du seuil de condensation sera introduite et comparée avec la définition traditionnelle du seuil laser.

Dans la partie 3, nous discuterons la pertinence de plusieurs observables pour évaluer la thermalisation. Grâce à la forme explicite du degré de thermalisation établie dans la partie précédente, nous revisiterons les situations expérimentales typiques. En particulier, nous montrerons que la pratique la plus commune, consistant à étudier uniquement le spectre d'émission, doit être conduite avec précautions.

Finalement, nous nous concentrerons dans la partie 4 sur la cohérence temporelle de second ordre. Nous aborderons la question de la thermalisation en procédant à un calcul analytique de la fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}(0)$ . Les rôles respectifs de la thermalisation du système et du facteur  $\beta$  seront élucidés.



**Figure 4.1** – Schéma du système et notations. Panneau (a) : flux entre le milieu à gain, la cavité et l'environnement. Panneau (b) : structure de bandes du semiconducteur en fonction de la valeur absolue du vecteur d'onde (gauche), et distribution des électrons dans chaque bande (droite). Voir le corps du texte pour une description de chaque paramètre.

## 4.2 . Condensation équilibre et hors-équilibre d'un gaz de photons dans un laser à semiconducteur

Dans cette section, nous présenterons d'abord le modèle de semiconducteur utilisé dans le reste du chapitre et en particulier la forme explicite des taux d'émission et d'absorption. Nous utiliserons ensuite ce formalisme pour montrer que les photons dans une cavité sans pertes sont à l'équilibre thermodynamique. Nous comparerons finalement ce cas avec celui d'une cavité ouverte en régime forcé (*driven-dissipative regime*). Cette approche nous permettra de discuter clairement (i) le régime de thermalisation en introduisant le degré de thermalisation de manière systématique, (ii) la connexion entre le régime de condensation et laser et (iii) les définitions de leurs seuils respectifs.

### 4.2.1 . Modèle de milieu à gain à base de semiconducteur dans une cavité

Tout au long de ce chapitre, nous nous concentrerons sur un semiconducteur placé dans une cavité. La cavité est supposée de dimensions finies, de sorte que ses modes sont discrétisés spectralement. Ceux-ci seront indexés par les nombres  $l = 0, 1, 2, \dots, n_c$  correspondants à des énergies  $E_l$  croissantes. Les divers canaux d'échange entre le milieu à gain, les modes de cavité et l'environnement sont montrés sur la figure 4.1 (a). Dans la cavité, les photons dans le mode  $l$  peuvent être créés/détruits par le milieu à gain aux taux  $R_{em}^l$  pour l'émission spontanée,  $R_{em}^l N^l$  pour l'émission stimulée et  $R_{abs}^l$  pour l'absorption, où  $N^l$  est le nombre de photons dans le mode  $l$ . Les pertes radiatives de la cavité sont quant à elles quantifiées par le taux  $\kappa^l N^l$ . Dans le semiconducteur, des électrons de conduction sont injectés par pompage (indistinctement optique ou électrique) au taux  $R_{in}$ , et relaxent soit par émission dans les modes de la cavité, soit par émission spontanée dans les modes du vide au taux  $R_{em}^{vac}$ , ou encore par des canaux non-radiatifs (par exemple par effet Auger) au taux  $R^{nr}$ .

À la différence des molécules de colorant, des expressions explicites de  $R_{sp}^l, R_{st}^l$  et  $R_{abs}^l$  peuvent être écrites pour un semiconducteur. Ici, nous nous concentrons sur un semiconducteur intrinsèque à gap direct, indifféremment 2D ou 3D, et nous pro-

céderons à des approximations usuelles [101]. Comme schématisé sur la figure 4.1 (b), la bande de conduction et la bande des trous lourds (les autres bandes de trous sont négligées) sont décrites respectivement par les dispersions isotropes  $E_c(k)$  et  $E_v(k)$ , où  $k$  est le module du vecteur d'onde. En supposant que seules les transitions verticales sont permises, une transition impliquant un photon dans le mode  $l$  nécessite un électron et un trou avec le même vecteur d'onde  $\vec{k}^l$  satisfaisant la condition  $E_c(k^l) - E_v(k^l) = E^l$ . L'énergie du mode fondamental de la cavité sera supposée plus grande que celle du gap  $E^0 > E^{gap}$ .

Les électrons et les trous proches du bord des bandes sont généralement bien décrits comme des particules libres avec une masse effective  $m_{c/v}^*$  [101]. Cela permet d'utiliser le modèle simple des bandes paraboliques  $E_{c/v}(k) = E_{c/v}^0 \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{c/v}^*}$  où  $E_{c/v}^0$  est l'énergie du minimum/maximum de la bande de conduction/valence et  $\hbar$  est la constante de Planck. Une expression analytique de  $E^l(\vec{k})$  peut ainsi être écrite, de même que pour les densités d'états électroniques de chaque bande  $\rho_{c/v}(k)$  et la densité d'états jointe  $\rho_J(k)$  associée aux transitions verticales [101].

En pratique, pour les applications numériques et les figures, nous nous baserons dans la suite de ce chapitre sur le VCSEL à base de puits quantiques en InGaAs utilisé dans la référence [128]. Une estimation de la valeur des paramètres dans ce dispositif est  $E^0 = 1.271$  eV,  $E^{gap} = 1.215$  eV,  $m_c^* = 0.059 \times m_e$ ,  $m_v^* = 0.37 \times m_e$  où  $m_e$  est la masse de l'électron [101].

Ensuite, nous ferons l'hypothèse que les électrons dans chaque bande sont en équilibre thermodynamique local, caractérisé par la température commune  $T = 300$  K et les quasi-niveaux de Fermi respectifs  $\mu_c$  et  $\mu_v$ . Dans ce contexte, les taux d'émission spontanée, d'émission stimulée et d'absorption pour le mode  $l$  peuvent être écrits respectivement comme [101] :

$$R_{em}^l = g^l f_{FD}(E_c(k^l), T, \mu_c) [1 - f_{FD}(E_v(k^l), T, \mu_v)] \quad (4.1)$$

et

$$R_{abs}^l = g^l f_{FD}(E_v(k^l), T, \mu_v) [1 - f_{FD}(E_c(k^l), T, \mu_c)], \quad (4.2)$$

où  $f_{FD}(E, T, \mu) = 1/[\exp(E - \mu)/(k_B T) + 1]$  est la distribution de Fermi-Dirac et  $g^l$  est un taux de transition indépendant du pompage. Une expression microscopique de  $g^l$  est donnée dans l'annexe 4.A. Dans l'équation (4.1), le produit impliquant les distributions rend compte du fait que l'émission est proportionnelle à la probabilité de trouver un électron dans la bande de conduction et conjointement un trou dans la bande de valence (et inversement pour l'absorption dans l'équation (4.2)).

Finalement, le facteur  $\beta$  généralisé quantifiant la fraction de l'émission spontanée allant dans le mode  $l$  est défini par :

$$\beta^l = \frac{R_{em}^l}{R_{em}^{vac} + \sum_l R_{em}^l}. \quad (4.3)$$

Pour une cavité avec un seul mode, ce nombre sans dimension caractérise le régime d'émission. Un laser macroscopique correspond à  $\beta \rightarrow 0$  et un nanolaser à  $\beta \rightarrow 1$ . En effet, étant donné son grand volume modal, un laser macroscopique est

caractérisé par un facteur de Purcell petit, de sorte que l'émission spontanée dans les nombreux modes du vide domine (et à l'inverse, pour un nanolaser c'est l'émission dans l'unique mode de la cavité qui domine). Dans une cavité multimode, réduire le volume diminue également le nombre de modes. Toutefois l'écart d'énergie entre les modes et leur nombre peuvent être ajustés, par exemple, en modifiant la courbure des miroirs dans une cavité Fabry-Pérot. Ainsi les termes  $R_{em}^{vac}$  et  $\sum_l R_{em}^l$  peuvent être ajustés au moins partiellement indépendamment.

#### 4.2.2 . Condensat de Bose-Einstein de photons dans une cavité parfaite dotée de gain

La CnBE est une propriété particulière d'un ensemble de Bosons à l'équilibre thermodynamique. Quantitativement, cet équilibre implique que l'occupation d'un niveau d'énergie  $E$  suit une distribution de Bose-Einstein  $1/[\exp(E - \mu)/(k_B T) - 1]$  où  $\mu$  est le potentiel chimique. Le phénomène de condensation a lieu lorsque le potentiel chimique approche l'énergie du mode fondamental de la cavité, soit  $\mu \rightarrow E^0$ .

Dans le rayonnement du corps noir, les photons atteignent l'équilibre thermodynamique grâce aux parois qui servent de réservoir. Cependant cet équilibre thermodynamique est caractérisé par un potentiel chimique de photon nul. Remarquablement, il a été montré par Würfel qu'il est possible d'introduire un potentiel chimique pour les photons quand le réservoir est un milieu pompé [33]. Nous reproduisons ici son raisonnement. La cavité utilisée est supposée parfaite, soit  $\kappa^l = 0$ . Dans l'état stationnaire, l'équation-bilan entre les processus d'émission et l'absorption pour le mode  $l$  s'écrit :

$$R_{em}^l + R_{em}^l N^l = R_{abs}^l N^l, \quad (4.4)$$

où  $N^l$  est le nombre de photons dans le mode  $l$ . Il est alors clair que le nombre de photons dépend seulement du ratio entre les taux d'absorption et d'émission  $R_{abs}^l/R_{em}^l$ . En utilisant les équations (4.1),(4.2) qui supposent que le milieu à gain est en équilibre thermodynamique local, la relation de Van Roosbroeck-Shockley [99] est retrouvée :

$$\frac{R_{abs}^l}{R_{em}^l} = \exp\left(\frac{E^l - \mu}{k_B T}\right), \quad (4.5)$$

où  $\mu = \mu_c - \mu_v$ . En combinant cette dernière équation avec l'équation (4.4), on obtient l'expression du nombre de photons dans le mode  $l$  :

$$N^l = \frac{1}{\exp\left(\frac{E^l - \mu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (4.6)$$

c'est-à-dire une distribution de Bose-Einstein à la température du réseau  $T$  et avec un potentiel chimique défini par la différence entre les quasi-niveaux de Fermi. En l'absence de pompage, le potentiel chimique est nul de sorte à retrouver la distribution apparaissant dans le rayonnement du corps noir avec la température d'équilibre du semiconducteur.

Finalement, au-delà du modèle de milieu à gain à base de semiconducteur utilisé ici, soulignons le rôle clé de l'équilibre thermodynamique local dans chaque bande pour arriver à ce résultat. En effet, cette propriété apparaît comme une condition

suffisante sur le milieu à gain pour atteindre la CnBE de photons. En particulier, cela explique pourquoi l'équation (4.5) peut être écrite de manière similaire pour des molécules de colorant (impliquant alors le ratio des sections efficaces d'absorption et d'émission), une formule connue sous le nom de relation de Kennard-Stepanov [132, 133, 134] (parfois aussi appelée relation de Neporent-McCumber [135]). En résumé, le nombre de photons dans une cavité sans pertes dotée d'un milieu à gain en équilibre thermodynamique local suit une distribution de Bose-Einstein avec un potentiel chimique de photons non nul.

### 4.2.3 . Cavité ouverte dotée de gain en régime forcé : Laser ou condensat de Bose-Einstein ?

Considérons à présent une cavité couplée à l'environnement via le taux de pertes  $\kappa^l > 0$ . Un tel système formé d'un milieu à gain et d'une cavité avec des pertes radiatives est en général vu comme un laser. Il est donc naturel de se poser la question : quelle est la différence entre un condensat de Bose-Einstein et un laser ?

Répetons ici l'analyse de la section précédente en utilisant les mêmes hypothèses et notations, à part pour le taux de pertes radiatives maintenant non nul. Le système correspond ainsi à une cavité ouverte dotée de gain en régime forcé. L'équation-bilan (4.4) devient  $R_{em}^l + R_{em}^l N^l = (R_{abs}^l + \kappa^l) N^l$ . Le nombre de photons dans le mode  $l$  en régime stationnaire s'écrit alors comme [101] :

$$N^l = \frac{R_{em}^l}{\kappa^l - (R_{em}^l - R_{abs}^l)}. \quad (4.7)$$

Dans cette dernière équation, la quantité  $R_{em}^l - R_{abs}^l$  correspond au gain net du mode  $l$ . Ce modèle simple retrouve donc le fait que le mode  $l$  lase quand le gain net compense les pertes radiatives. En effet, le nombre de photons dans le mode  $l$  diverge quand l'égalité est satisfaite.

Jusqu'ici, un mode a été isolé et son occupation a été calculée en écrivant le bilan entre le gain et les pertes. C'est le modèle habituel du laser. Pour faire le lien avec la vision condensat, nous allons réécrire l'équation laser sous une forme proche de l'équation (4.6). En factorisant l'équation laser (4.7) par  $R_{em}^l$  et en y insérant la relation (4.5), on aboutit à l'expression alternative [136] :

$$N^l = \frac{1}{\exp\left(\frac{E^l - \mu}{k_B T}\right) [1 + K_n^l(T, \mu)] - 1}, \quad (4.8)$$

où

$$K_n^l(T, \mu) = \frac{\kappa^l}{R_{abs}^l(T, \mu)} \quad (4.9)$$

est un nombre sans dimension appelé nombre de Knudsen dans le contexte des phénomènes de transport et de l'équation de Boltzmann. Le nombre de Knudsen correspond au ratio entre le temps typique d'absorption,  $1/R_{abs}^l$ , et le temps de résidence d'un photon du mode  $l$  dans la cavité,  $1/\kappa^l$ . Ainsi, dans le régime où un photon effectue de nombreux cycles d'absorption-réémission durant son temps de résidence, le nombre de Knudsen est petit et la distribution (4.8) tend vers celle de Bose-Einstein, i.e. vers celle d'une cavité sans pertes. Autrement dit, le grand nombre

de cycles d'absorption-réémission permet aux photons de se thermaliser avec le semiconducteur qui sert de réservoir. Le nombre de Knudsen apparaît donc comme le paramètre naturel quantifiant la thermalisation de chaque mode. Sur ce point, il est important de noter qu'un nombre de Knudsen est associé à chaque mode, ce n'est pas une quantité globale. En particulier, certains modes sont susceptibles d'être thermalisés pendant que d'autres ne le sont pas.

En conclusion de cette section, l'équation (4.8), qui n'est autre qu'une réécriture de l'équation laser (4.7), montre clairement que la condensation de Bose-Einstein de photons est un régime particulier du régime laser, dans lequel (i) l'équation (4.5) est vérifiée pour le milieu à gain et (ii) le nombre de Knudsen est petit pour tous les modes afin d'assurer qu'ils sont tous thermalisés. Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons le terme "laser" pour désigner indistinctement un condensat de Bose-Einstein ou un laser hors-équilibre. De plus, l'équation (4.8) donne un point de vue alternatif pour interpréter le régime laser. En effet, alors que l'équation (4.7) donne une bonne description d'un laser monomode avec des pertes, il est déjà possible d'anticiper que l'équation (4.8) sera plus adaptée à l'étude de systèmes multimodes proches du régime de thermalisation.

#### 4.2.4 . Nombre de Knudsen, degré de thermalisation, épaisseur optique, coopérativité et nombre de photons à la transparence

Dans la section précédente, nous avons introduit le nombre de Knudsen  $K_n^l$  d'un mode  $l$ , défini comme le temps d'absorption divisé par le temps de résidence dans la cavité. Celui-ci prend des valeurs petites quand le système est thermalisé. Son inverse, qui sera noté  $D^l$ , a été appelé le degré de thermalisation dans la référence [98] ou le coefficient de thermalisation dans la référence [137]. Historiquement, son rôle clé dans la CnBE a été rapidement suggéré [107] puis identifié [138]. Ici, nous avons montré qu'il apparaît naturellement à partir d'équations-bilan pour un laser écrites comme une distribution d'équilibre thermodynamique perturbée par des pertes de la cavité. Discutons maintenant plusieurs autres interprétations du degré de thermalisation. Premièrement, ce dernier peut aussi être vu comme le rapport entre la longueur effective de la cavité  $L^l = c/\kappa^l$  et le libre parcours moyen entre deux absorptions. Avec ce point de vue, qui est souvent utilisé pour faire la différence entre le régime de diffusion et le régime balistique dans les phénomènes de transport, le degré de thermalisation s'identifie à l'épaisseur optique  $L^l/l_{abs}^l = D^l$ . Deuxièmement, rappelons que l'épaisseur optique est proportionnelle à la coopérativité  $C(N_a)$  [139]. Cette quantité a été introduite initialement pour caractériser l'absorption d'un photon par un ensemble de  $N_a$  atomes dans une cavité, dans le contexte de l'optique non-linéaire en cavité [140]. De nos jours, elle est souvent utilisée comme une mesure de l'interaction lumière-matière en électrodynamique quantique en cavité [139]. Finalement, le degré de thermalisation a été interprété historiquement dans le contexte de la physique des lasers comme le nombre de photons dans un mode au point de transparence des transitions du matériau à gain de même énergie que le mode [141]. Ici, cela se voit sur l'équation (4.7) quand  $R_{em}^l = R_{abs}^l$ . Ce lien est intéressant, car il suggère que certaines expériences ayant mesuré un nombre élevé de photons à la transparence dans un laser monomode puissent être réinterprétées comme de la CnBE de photons, voir par exemple la référence [129] pour un laser à semiconducteur dans une cavité à cristal photonique.

#### 4.2.5 . Mode laser dans le point de vue de la condensation de Bose-Einstein

Dans les sections précédentes, nous avons montré que l'équation laser (4.8) donnant le nombre de photons par mode peut se mettre sous la forme d'une distribution de Bose-Einstein augmentée de la correction  $1 + K_n^l$ . Ainsi, il est possible de revisiter la transition laser en terme de distribution de BE.

Pour commencer, partons du point de vue laser donné par l'équation (4.7). L'effet laser se produit quand le taux de gain sature en s'approchant du taux de pertes, soit  $(R_{em}^l - R_{abs}^l) \rightarrow \kappa^l$ . On dit alors que le gain est verrouillé (*gain clamping*). Par ailleurs, un taux fini de pertes nécessite un gain positif, c'est-à-dire l'inversion de population de la transition correspondante <sup>1</sup>.

Utilisons maintenant le point de vue de la distribution de BE généralisée. Pour commencer, réécrivons l'équation (4.8) dans la forme légèrement différente [136] :

$$N^l = \frac{1}{\exp\left(\frac{E^l - \mu_{eff}^l(T, \mu)}{k_B T}\right) - 1}, \quad (4.10)$$

où le potentiel chimique effectif  $\mu_{eff}^l(T, \mu) = \mu - k_B T \ln[1 + K_n^l(T, \mu)]$  a été introduit. Soulignons le fait que cette dernière forme permet d'utiliser la distribution de Bose-Einstein, qui est un concept d'équilibre thermodynamique, dans un contexte hors-équilibre. Ici, le potentiel chimique effectif est composé d'un terme  $\mu$  qui tient compte du gain et d'un terme  $-k_B T \ln[1 + K_n]$  qui tient compte des pertes. Dans ce contexte, la condition habituelle pour la condensation de Bose-Einstein dans un mode  $l$  est directement généralisée comme :

$$\mu_{eff}^l(T, \mu) \rightarrow E^l. \quad (4.11)$$

Par conséquent,  $\mu$  sature vers la borne supérieure  $\mu_{ver}$  définie comme la solution de l'équation implicite :

$$\mu_{ver} - k_B T \ln[1 + K_n^l(T, \mu_{ver})] = E^l. \quad (4.12)$$

Dans le point de vue de la distribution de BE généralisée, cette saturation correspond au verrouillage du gain. Par ailleurs, dans cette dernière équation, le terme de correction rendant compte de l'imperfection de la thermalisation est toujours négatif. La différence des quasi-niveaux de Fermi doit donc être supérieure à l'énergie de la transition  $E^l$  pour déclencher l'effet laser. Cela correspond à l'inversion de population. De plus, cela illustre l'importance de faire la distinction entre la différence des quasi-niveaux de Fermi et le potentiel chimique effectif, puisque hors équilibre ce dernier est le seul qui puisse être interprété comme le potentiel chimique des photons.

Passons à présent à un système multimode. Les livres sur les lasers dépeignent généralement le scénario suivant [101, 142, 143] : la courbe de gain est concave en fonction de la longueur d'onde, pendant que la dépendance en longueur d'onde des pertes des miroirs de la cavité est négligée. Le mode de cavité qui lase est donc celui

1. Notons qu'à la différence d'un système à 2 niveaux, la somme de l'occupation du niveau de la bande de conduction et de valence à un même vecteur d'onde n'est pas nécessairement égale à 1, i.e.  $f_{FD}(E_c(k), T, \mu_c) + f_{FD}(E_v(k), T, \mu_v) \in [0, 2]$ . Cela vient du fait que les masses effectives dans les deux bandes ne sont en général pas égales. A la transparence l'égalité  $f_{FD}(E_c(k), T, \mu_c) = f_{FD}(E_v(k), T, \mu_v) = 1/2$  n'est donc pas nécessairement satisfaite.

au sommet de la courbe de gain. Cette description est en contradiction avec celle de la condensation de Bose-Einstein à l'équilibre thermodynamique, pour laquelle la condensation se produit dans le mode de cavité de plus basse fréquence.

Ce problème peut être revisité en utilisant le point de vue de CnBE généralisée donné par l'équation (4.12). Dans un système multimode, chaque mode  $l$  définit une valeur de verrouillage de la différence des quasi-niveaux de Fermi différente, notée  $\mu_{ver}^l$ . L'effet laser a lieu dans le mode avec le plus petit  $\mu_{ver}^l$ . Pour simplifier notre analyse, supposons de plus que  $K_n^l(\mu_{ver}^l) \approx K_n^l(E^l)$ . La valeur de chaque  $\mu_{ver}^l$  est alors simplement donnée par :

$$\mu_{ver}^l \approx E^l + k_B T \ln[1 + K_n^l(T, E^l)]. \quad (4.13)$$

Cette dernière expression est composée de deux termes en compétition : d'une part, l'énergie du mode favorise l'effet laser dans les modes de faible énergie ; d'autre part, le nombre de Knudsen favorise l'effet laser dans les modes hautement thermalisés. Ainsi, sans la contribution des pertes de la cavité, la condensation dans le mode fondamental de la cavité serait retrouvée. En pratique, si le mode qui lase n'est pas le mode fondamental, c'est la signature que les modes du système sont thermalisés de manière fortement hétérogène, comme c'est le cas quand la courbe de gain est concave et le taux de perte constant. Cette discussion illustre remarquablement le fait que la thermalisation est d'abord une propriété de chaque mode et pas du système en entier. C'est la conséquence de la thermalisation de chaque mode avec un réservoir plutôt que directement entre les modes.

Finalement, notons que certains auteurs ont utilisé le fait de laser dans le mode fondamental ou un mode d'énergie supérieure comme un critère pour faire la différence entre la CnBE et le régime laser hors-équilibre [137, 144]. Nous venons en effet de discuter que le fait de laser dans un mode d'énergie supérieure est une signature d'un fonctionnement hors-équilibre. En revanche, le fait de laser dans le mode fondamental n'implique pas nécessairement d'être dans le régime de CnBE. En effet, l'équation (4.13) montre que la CnBE dans le mode fondamental est seulement la signature d'un nombre de Knudsen qui varie lentement d'un mode à l'autre, quelle que soit son amplitude absolue.

#### 4.2.6 . Comparaison du seuil laser et du seuil de condensation

Dans la section précédente, nous avons montré comment interpréter la sélection du mode laser avec le point de vue d'une distribution de Bose-Einstein généralisée, en insistant sur le fait que la condensation et l'effet laser sont les deux faces d'une même pièce. L'étape suivante naturelle est de comparer les définitions utilisées pour le seuil laser et pour celui de condensation.

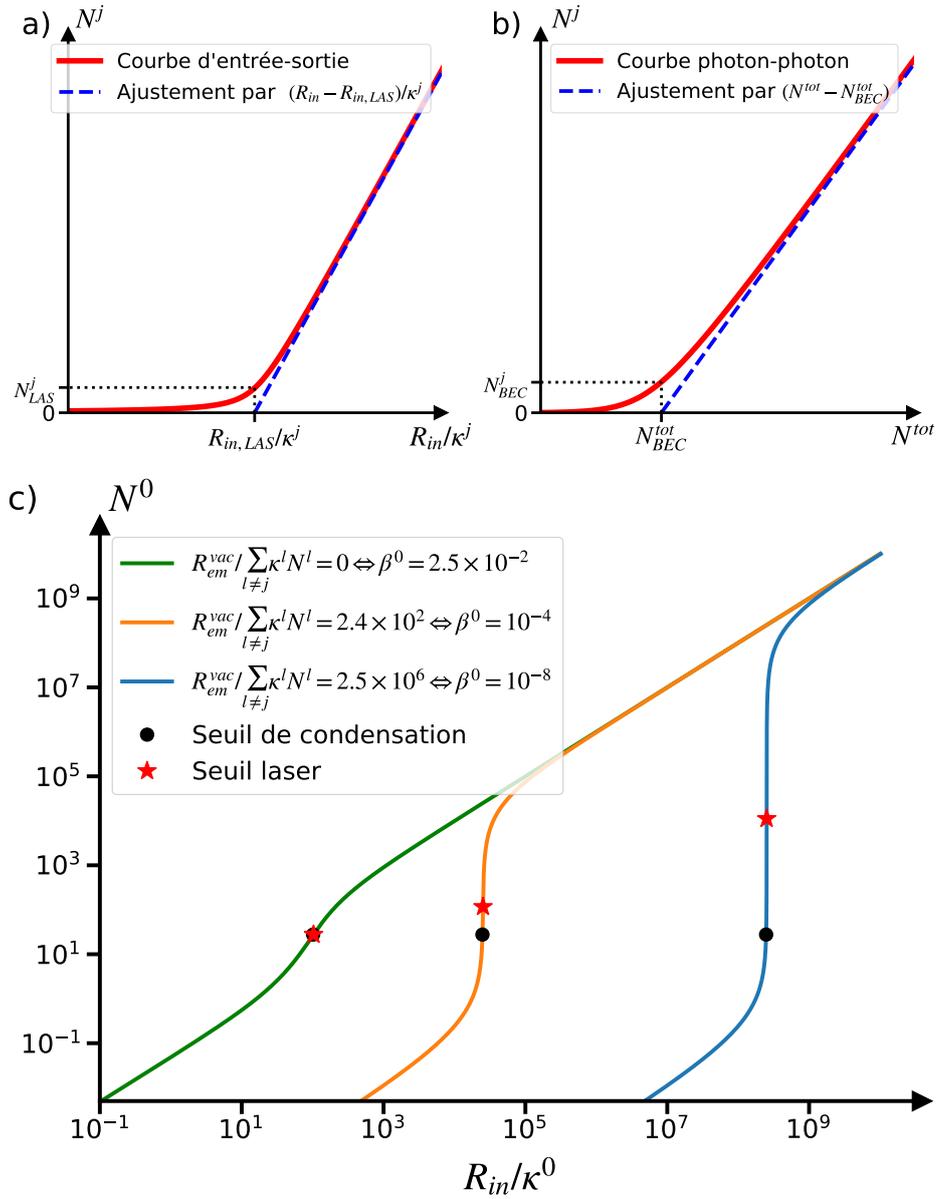
Commençons par rappeler la définition du seuil laser. Plusieurs critères différents peuvent être utilisés pour définir le seuil laser [145, 146]. Dans la suite, nous nous pencherons sur la définition la plus répandue basée sur la courbe d'entrée-sortie du laser. Sur la figure 4.2 (a), le nombre de photons  $N^j$  dans le mode laser est tracé en fonction du taux d'injection  $R_{in}$  d'électrons dans la bande de conduction du semiconducteur. En échelle linéaire, la courbe passe soudainement de sous-linéaire à linéaire sur une petite plage de pompage. Le seuil est défini comme le taux d'injection  $R_{in,LAS}$  atteint quand l'évolution linéaire du nombre de photons est prolongée vers  $N^j = 0$  (ligne en tirets bleus sur la figure). Le taux d'injection est alors égal à la

valeur totale des pertes, évaluées au verrouillage du gain. En effet, proche du verrouillage, l'émission stimulée dirige tous les photons créés dans le mode qui lase. Les pertes sont causées par différents mécanismes : via les pertes des modes de la cavité qui ne lasent pas, au taux  $\sum_{l \neq j} \kappa^l N^l(\mu_{ver}^j)$ , via l'émission spontanée dans les modes du vide, au taux  $R_{em}^{vac}(\mu_{ver}^j)$ , et via d'autres processus de recombinaison non-radiatifs, au taux  $R^{nr}(\mu_{ver}^j)$ . Au final, le seuil laser est défini par :

$$R_{in,LAS} = R^{nr}(\mu_{ver}^j) + R_{em}^{vac}(\mu_{ver}^j) + \sum_{l \neq j} \kappa^l N^l(\mu_{ver}^j). \quad (4.14)$$

Étudions maintenant la définition du seuil de condensation. Dans la littérature sur la CnBE à l'équilibre thermodynamique, le seuil de condensation est défini par l'égalité entre le nombre total de particules et la somme du nombre de particules dans les états d'énergie supérieure au fondamental dans la phase condensée [147]. Premièrement, notons que dans les expériences de CnBE de photons, le nombre  $N^l$  de photons dans un mode  $l$  ne peut pas être mesuré directement. Cependant, l'utilisation d'une cavité ouverte en régime forcé permet d'y accéder à partir de la mesure du flux  $\kappa^l N^l$  et de la connaissance du taux de pertes  $\kappa^l$ . Deuxièmement, il faut remarquer que cette définition repose sur la même idée que celle du seuil laser : au-delà du seuil, tous les photons supplémentaires sont dirigés vers le mode qui condense. Comme montré sur la figure 4.2 (b), le seuil de condensation peut être déterminé graphiquement de la même manière que pour le seuil laser quand le nombre de photons dans le mode qui condense est tracé en fonction du nombre total de photons dans la cavité. Le nombre total de photons dans la cavité au seuil est alors donné par la somme des occupations des modes qui ne condensent pas au verrouillage du gain, soit  $\sum_{l \neq j} N^l(\mu_{ver}^j) = N_{BEC}^{tot}$ . Cependant, cette procédure diffère de la définition du seuil laser dans la mesure où elle se base sur le nombre de photons dans la cavité et non pas sur une comparaison des flux entre électrons injectés et photons émis. En particulier, les pertes non-radiatives et les pertes radiatives dans les modes du vide ne sont pas prises en compte. Par conséquent, la définition du seuil de condensation mène à une valeur plus petite du seuil en terme de différence entre les quasi-niveaux de Fermi que le seuil laser. La différence n'est pas très grande quand le facteur  $\beta$  est proche de 1, mais est susceptible de l'être beaucoup plus quand l'émission dans les modes du vide domine. Ceci est illustré sur la figure 4.2 (c), qui montre que dans ce second cas la différence entre les seuils en terme de nombre de photons dans le mode qui lase peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

Pour conclure, le choix d'utiliser le seuil laser ou celui de condensation doit être fait avec attention, puisqu'ils peuvent prendre des valeurs très différentes. Pour guider ce choix, il convient de remarquer que pour déterminer le seuil laser, le taux d'injection et le taux d'émission du mode qui lase doivent être mesurés, alors que c'est le spectre d'émission qui est requis pour déterminer le seuil de condensation. Cela rejoint un constat déjà rencontré dans les sections précédentes, suggérant la représentation suivante : plutôt qu'une réelle différence entre condensation de Bose-Einstein et effet laser, le point de vue "condensation" est un cadre de pensée adapté à l'étude de l'aspect multimode d'un système, alors que le point de vue "laser" met l'accent sur l'aspect ouvert de la cavité qui doit être compensé par un forçage continu.



**Figure 4.2** – Panneau (a) : courbe d’entrée-sortie schématique d’un laser (ligne rouge) en échelle linéaire. La ligne en tirets bleus est un ajustement linéaire de la courbe laser. Son intersection avec l’axe  $N^j = 0$  définit le seuil laser, au taux d’injection  $R_{in,LAS}^j$  et au nombre de photons dans le mode laser  $N_{LAS}^j$ . Panneau (b) : courbe photon-photon schématique d’un condensat de Bose-Einstein dans une cavité ouverte en régime forcé, condensant dans le mode  $j$  (ligne rouge), en échelle linéaire.  $N^{tot} = \sum_l N^l$  est le nombre total de photons dans la cavité. La ligne en tirets bleus est un ajustement linéaire de la courbe photon-photon. Son intersection avec l’axe  $N^j = 0$  définit le seuil de condensation, au nombre total de photons  $N_{BEC}^{tot}$  et au nombre de photons dans le condensat  $N_{BEC}^j$ . Panneau (c) : comparaison du nombre de photons dans le mode laser au seuil laser et au seuil de condensation, sur des courbes d’entrée-sortie correspondant à différents taux d’émission dans les modes du vide. L’hypothèse que l’écart d’énergie entre les modes de cavité est constant a été faite, soit  $E^l = E^0(1 + 0.001 \times l)$ , avec  $E^0 = 1.271$  eV. Sont également supposés constants  $\kappa^l$  et  $g^l$ , avec comme ratio  $g^l/\kappa^l = 10$ . Cela force le système à laser dans le mode de plus basse énergie. Les pertes non-radiatives sont négligées, soit  $R^{nr} = 0$ . Afin d’aider l’interprétation de la valeur de  $R_{em}^{vac}(\mu_{ver}^j)/\sum_{l \neq j} \kappa^l N^l(\mu_{ver}^j)$ , la valeur correspondante du facteur  $\beta$  est donnée dans la légende.

### 4.3 . Évaluation expérimentale de la thermalisation

Dans la partie précédente, une distinction claire a été faite entre la CnBE et le régime laser en utilisant le degré de thermalisation des modes. Cependant, le degré de thermalisation ne peut pas être mesuré directement. En effet, il est proportionnel au taux d'absorption  $R_{abs}^l$ , alors qu'une mesure en transmission de la cavité donne uniquement le taux d'absorption net  $R_{abs}^l - R_{em}^l$ . Dans cette partie, notre but est de trouver des observables dépendant fortement du degré de thermalisation, de sorte à pouvoir le mesurer. Nous analyserons d'abord le spectre d'émission sous pompage homogène, qui est la quantité expérimentale la plus souvent étudiée, et nous montrerons que ce n'est pas toujours une pratique très fiable. Nous discuterons ensuite la pertinence de mesures spectrales et spatiales sous pompage inhomogène. Enfin, nous analyserons l'influence de l'effet de remplissage de bande sur le degré de thermalisation.

#### 4.3.1 . Analyse du spectre

Dans un système en équilibre thermodynamique, nous avons vu que l'occupation des modes suit une distribution de Bose-Einstein  $N^l = 1/[\exp(E^l - \mu)/(k_B T) - 1]$ . Lorsque l'occupation est faible, on retrouve le régime classique, i.e. la distribution de BE se simplifie en une distribution de Maxwell-Boltzmann  $N^l \approx \exp(-\frac{E^l - \mu}{k_B T})$ . Par conséquent, pour prouver la thermalisation du système, il est courant de chercher une décroissance linéaire du spectre préalablement tracé en échelle semilogarithmique [126, 128, 148, 149]. Dans le prochain paragraphe, cette approche est comparée avec celle basée sur le nombre de Knudsen.

Dans le régime classique, la distribution de BE généralisée (4.8) devient :

$$N^l \approx \frac{\exp(-\frac{E^l - \mu}{k_B T})}{1 + K_n^l}. \quad (4.15)$$

On constate directement qu'une décroissance exponentielle du spectre est observée dans deux cas : (i) le nombre de Knudsen de tous les modes est petit devant 1, et (ii) le nombre de Knudsen est constant pour tous les modes, quelle que soit sa valeur. Dans le second cas, en dépit d'une décroissance du nombre de photons avec l'énergie, le nombre de Knudsen peut prendre des valeurs élevées  $K_n \gtrsim 1$  indiquant un système non thermalisé. Dans ce cas, la dépendance linéaire de  $\ln(N^l)$  en fonction de l'énergie suggère à tort que le système est thermalisé.

Au-delà du régime classique, ce problème persiste dans le régime de dégénérescence quantique. En effet, l'équation (4.10) montre que la distribution de BE généralisée avec un nombre de Knudsen constant se simplifie en une distribution de BE d'équilibre avec un potentiel chimique effectif  $\mu_{eff} = \mu - k_B T \ln[1 + K_n]$  [136]. Au final, cela signifie que l'analyse du spectre sous pompage homogène pour quantifier la thermalisation n'est probablement pas une méthode très fiable. En particulier, nous montrons dans l'annexe 4.B que les dispositifs présentant une cavité large, plane et pompée de manière homogène sont particulièrement susceptibles d'avoir un nombre de Knudsen constant. Cela pourrait expliquer les spectres ressemblant à une distribution de BE observés avec des VCSELs pompés optiquement [126, 127] ou électriquement [128]. Des études plus poussées de la thermalisation devraient ainsi être menées afin de savoir si le régime de CnBE est atteint dans ces systèmes.

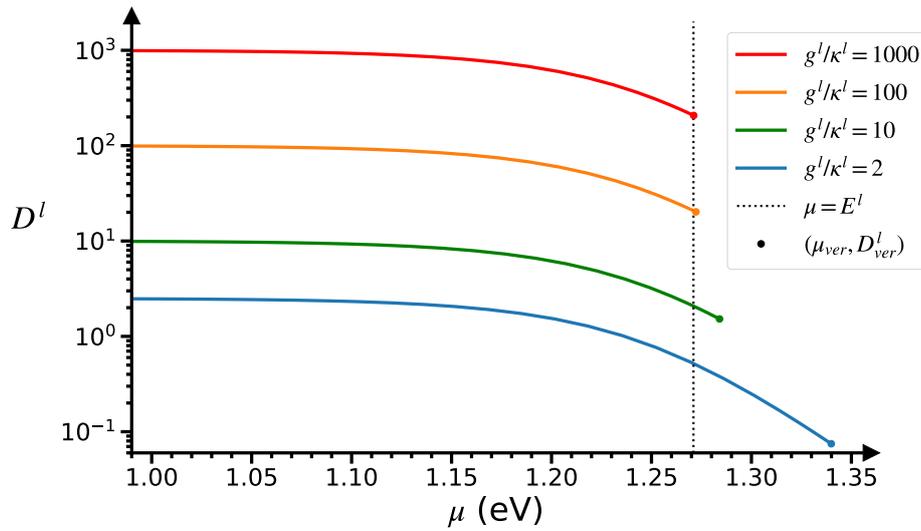
### 4.3.2 . Pompage inhomogène

Une signature intéressante de la thermalisation peut être observée en utilisant un pompage inhomogène, c'est-à-dire avec un faisceau ou une surface d'injection nettement moins large que la cavité. En effet, la partie pompée du milieu à gain émet des photons de manière isotrope par émission spontanée, qui peuvent être réabsorbés efficacement en tout point de la cavité quand le système est thermalisé. Par conséquent, le gain s'homogénéise dans la cavité en dépit du pompage localisé. Pour décrire cet effet, il est nécessaire de définir les taux d'absorption et d'émission de manière locale [138, 137, 150]. Alors qu'une étude détaillée de ce cas de figure dépasse largement le cadre de ce chapitre, le but de cette section est seulement de donner un aperçu de sa complexité et des opportunités qu'il ouvre. Comme dans la seconde partie, cherchons à réécrire le nombre de photons dans les modes. Pour cela, l'équation-bilan (4.4) (avec ajout des pertes  $\kappa^l$ ) doit être intégrée sur tout le volume du milieu à gain (aussi appelé volume actif)  $V_{act}$ , ce qui donne  $[N^l + 1] \int_{V_{act}} d^3\vec{r} R_{em}^l(\vec{r}) = N^l \int_{V_{act}} d^3\vec{r} [R_{abs}^l(\vec{r}) + \kappa^l/V_{act}]$  où les taux sont maintenant définis localement. En particulier, le nombre de Knudsen local est  $K_n^l(\vec{r}) = \kappa^l/[R_{abs}^l(\vec{r})V_{act}]$ . Le nombre de photons dans le mode  $l$  devient :

$$N^l = 1 / \left[ \frac{\exp(\frac{E^l}{k_B T})}{\langle \exp(\frac{\mu(\vec{r})}{k_B T}) \rangle^l} \left[ 1 + \langle K_n^l(\vec{r}) \rangle^l \right] - 1 \right], \quad (4.16)$$

où  $\langle A(\vec{r}) \rangle^l = \int_{V_{act}} d^3\vec{r} R_{abs}^l(\vec{r}) A(\vec{r}) / \int_{V_{act}} d^3\vec{r} R_{abs}^l(\vec{r})$  est une moyenne spatiale pondérée et normalisée par le taux d'absorption. Alors que globalement cette distribution a la forme d'une distribution de BE généralisée, une grande complexité naît de la présence de la moyenne spatiale. En particulier, la pondération par le taux d'absorption local donne maintenant une dépendance modale à la généralisation de la différence des quasi-niveaux de Fermi  $\langle \exp(\frac{\mu(\vec{r})}{k_B T}) \rangle^l$ . Ainsi, une plus grande sensibilité du spectre à une thermalisation imparfaite est attendue. Expérimentalement, une distorsion (comparativement à une distribution de BE d'équilibre) de la partie à haute énergie du spectre a été observée dans la référence [107] quand le degré de thermalisation est abaissé. Étant donné le petit diamètre du faisceau du laser de pompage comparé à la grande extension spatiale des modes de haute énergie, cette observation est en bon accord avec nos considérations. Une observation similaire a été faite dans la référence [25] pour des plasmon-polaritons.

Au-delà de l'analyse spectrale, deux mesures révélant de manière convaincante la thermalisation du système et reposant sur un pompage inhomogène méritent d'être mentionnées. La première consiste à mesurer la taille du condensat en fonction du diamètre du faisceau du laser de pompage (pour un pompage optique). Quand le système est thermalisé, la taille du condensat devient invariante, alors qu'elle suit la taille du faisceau dans le cas contraire. Ce type de mesure a été reporté dans la référence [151]. De manière similaire, la position spatiale du centre d'un condensat dans un puits de potentiel peut être comparée à la position du faisceau de pompage. Quand le faisceau est décentré par rapport au centre du puits, le condensat reste au centre du puits si le système est thermalisé, ou suit le faisceau dans le cas contraire. Ce type de mesure a été reporté dans les références [107, 108].



**Figure 4.3** – Variation du degré de thermalisation  $D^l$  d'un mode  $l$  en fonction de la différence entre les quasi-niveaux de Fermi  $\mu$ , pour différentes valeurs du ratio  $g^l/\kappa^l$ . Les points en bout de courbe indiquent le verrouillage du gain à la différence des quasi-niveaux de Fermi  $\mu_{ver}$  et au degré de thermalisation  $D^l_{ver} = D^l(\mu_{ver})$ . La ligne verticale en tirets noirs indique la transparence, soit  $\mu = E^l$ . L'énergie du mode est  $E^l = 1.271$  eV.

### 4.3.3 . Pompage et saturation de l'absorption

Dans les sections précédentes, la discussion a porté sur la possibilité de mesurer la thermalisation d'un système. Il est notable que ces discussions ont été menées comme si le degré de thermalisation d'un mode était une quantité invariante avec le pompage. Dans cette section, notre but est de montrer comment la thermalisation évolue quand le système est poussé vers le régime de dégénérescence quantique. L'enjeu est simple : la thermalisation est assurée par l'absorption et la réémission des photons de la cavité ; si le milieu à gain est fortement pompé et saturé, alors l'absorption est réduite et par suite la thermalisation.

En insérant l'équation (4.2) dans l'équation (4.9), la dépendance du degré de thermalisation en fonction de la différence entre les quasi-niveaux de Fermi (i.e. du pompage) s'écrit :

$$D^l = \frac{g^l}{\kappa^l} f_{FD}(E_v(k^l), T, \mu_v) [1 - f_{FD}(E_c(k^l), T, \mu_c)]. \quad (4.17)$$

Sur la figure 4.3, l'évolution du degré de thermalisation d'un mode  $l$  est tracée en fonction de la différence entre les quasi-niveaux de Fermi <sup>2</sup>, pour différents ratios  $g^l/\kappa^l$ . A faible pompage (soit  $\mu \ll E^l$ ), la saturation de la bande de conduction est négligeable (et par conséquent la déplétion de la bande de valence), de sorte que  $D^l = g^l/\kappa^l$ . En augmentant la différence entre les quasi-niveaux de Fermi, le degré de thermalisation décroît significativement. Au verrouillage du gain (représenté par le point sur la figure), la chute correspond à un facteur multiplicatif d'environ 1/5 pour  $g^l/\kappa^l$  grand, et de plus de 1/10 pour  $g^l/\kappa^l$  petit. Dans le premier cas, correspondant à un mode très bien thermalisé, la valeur trouvée est liée au fait que le

2. A noter que dans un semiconducteur intrinsèque,  $\mu_c$  et  $\mu_v$  sont reliés par le fait que le nombre d'électrons excités et de trous sont égaux. Ainsi,  $\mu$  peut directement être utilisé comme paramètre de contrôle du pompage.

verrouillage a lieu juste au-dessus de la transparence (représentée par la ligne en pointillés noirs). En effet, pour un système à deux niveaux, la transparence correspond à une probabilité d'occupation de chaque niveau égale à  $1/2$ , de sorte que le produit de l'occupation des niveaux est  $1/4$ . Ici, la valeur est légèrement différente à cause de l'asymétrie des dispersions des bandes, dont l'origine est la différence des masses effectives utilisées. Dans le cas où la thermalisation du mode est faible, l'effet laser a lieu bien au-dessus de la transparence. La probabilité d'occupation du niveau de la bande de conduction est alors bien supérieure à  $1/2$  et inversement pour la bande de valence. Le degré de thermalisation s'en trouve fortement diminué par rapport au cas d'équilibre.

En résumé, à cause de la dépendance du degré de thermalisation en fonction du pompage, la mesure de la thermalisation du système devrait préférentiellement être faite dans le régime de dégénérescence quantique pour être fiable.

#### 4.4 . Les fluctuations d'intensité : donnent-elles une signature du régime de condensation de Bose-Einstein ?

Dans la partie précédente, nous avons montré que le spectre est une quantité pouvant révéler la thermalisation du système, mais qu'il doit être mesuré et analysé avec précaution. Dans cette partie, nous nous demandons si les fluctuations d'intensité peuvent être un marqueur alternatif permettant de différencier le régime de condensation du régime laser.

##### 4.4.1 . Contexte

Pour un laser standard opérant hors équilibre thermodynamique, il est généralement considéré que l'émission devient cohérente au seuil laser [101]. Au-dessus du seuil, les fluctuations d'intensité sont caractérisées par une statistique Poissonienne, ce qui résulte en une fonction d'autocorrélation à temps nul  $g^{(2)}(0) = 1$ . Au contraire, les premiers travaux sur les fluctuations d'intensité en régime de CnBE ont prédit [152] puis montré [111] que la lumière émise au-dessus du seuil est caractérisée par une statistique super-Poissonienne. Plus précisément, il a été prouvé que ce régime de fluctuations, caractérisé par  $g^{(2)}(0) = 2$ , se poursuit très loin dans la phase laser avant que la transition habituelle vers une statistique Poissonienne se produise. Cela pose la question de savoir si la présence de grandes fluctuations d'intensité est une signature de la CnBE.

Alors que la description du dernier paragraphe suggère d'étudier les fluctuations en fonction du degré de thermalisation, d'autres paramètres doivent être pris en compte. Les références [152, 111] ont mis en évidence que la taille du réservoir a une influence importante sur les fluctuations. Quand le nombre d'électrons de conduction est grand par rapport au nombre de photons en cavité, le milieu à gain est vu par ces derniers comme un réservoir infini. Les conditions typiques de l'ensemble grand-canonique sont ainsi retrouvées. Les fluctuations d'intensité dont l'écart type est comparable à la moyenne sont alors identifiées au phénomène dit de la "catastrophe des fluctuations grand-canonique" [153]. Au contraire, les fluctuations d'in-

tensité sont limitées quand le nombre d'électrons excités est faible par rapport au nombre de photons.

Au-delà du rôle joué par le volume, il a été montré pour des micro- et nano-lasers que le facteur  $\beta$  a une influence majeure sur les fluctuations d'intensité [154, 155]. Alors qu'un laser macroscopique avec un petit facteur  $\beta$  présente, comme attendu, une transition brutale entre lumière thermique et Poissonienne au seuil laser, pour les lasers avec  $\beta \rightarrow 1$  la transition est lente et a lieu bien au-dessus du seuil. Dans la mesure où dans l'approche d'équilibre thermodynamique de la référence [152] une cavité avec  $\beta = 1$  a aussi été supposée, les résultats observés pourraient en fait être expliqués par ce même phénomène. Si cela s'avérait être le cas, alors les fluctuations d'intensité pourraient être à l'inverse indépendantes de la thermalisation du système, du moins dans la limite d'un nanolaser.

Au final, l'évaluation du rôle de la thermalisation sur les fluctuations nécessite d'étudier conjointement le rôle du degré de thermalisation, de la taille du réservoir et du facteur  $\beta$ . Avec autant de degrés de libertés, cette étude théorique est ardue (même de manière uniquement numérique) avec les méthodes usuelles pour calculer la distribution du nombre de photons émis, comme l'utilisation d'équations maîtresses pour le nombre de photons dans le mode laser [156, 104, 152, 131] ou d'équations de taux stochastiques (ce qui est équivalent à une simulation de trajectoire par une méthode de Monte-Carlo) [157, 158, 159, 160]. Ici, nous procéderons à une étude plus simple, en ne cherchant à calculer que la fonction d'autocorrélation en intensité à temps nul  $g^{(2)}(0)$ . Cette quantité est calculée en étudiant la dynamique des petites déviations du nombre de photons autour de l'état stationnaire dans l'approche de Langevin. Au passage, il est intéressant de noter qu'il a été montré que pour cette observable, cette approche donne des résultats en bon accord avec un modèle plus rigoureux reposant sur des équations entièrement stochastiques [157]. Au final, cette approche présente le double avantage de donner des expressions analytiques et précises pour une quantité relativement accessible expérimentalement.

#### 4.4.2 . Fonction d'autocorrélation en intensité

Dans cette partie, notre étude sera basée sur l'équation d'évolution temporelle du nombre de photons  $N^j(t)$  dans le mode qui lase d'indice  $j$ . Pour simplifier, nous négligerons l'influence des autres modes de la cavité et des pertes non-radiatives sur la dynamique du système. Dans la suite, l'indexation par le mode  $j$  sera omise, soit  $N^j = N$ . En suivant les notations de la figure 4.1 pour les différents canaux d'échange entre la cavité, le milieu à gain et l'environnement, l'équation d'évolution temporelle de  $N^j$  est donnée par :

$$\frac{dN}{dt} = -\kappa N + [R_{em}(N_e) - R_{abs}(N_e)]N + R_{em}(N_e), \quad (4.18)$$

où  $N_e(t)$  est le nombre d'électrons de conduction dans le milieu à gain. Ici, nous avons procédé au changement de variable  $\mu_c, \mu_v \rightarrow N_e$  pour simplifier. Dans les milieux à gain à base de semiconducteurs, la dynamique des électrons est en général comparable avec celle des photons dans la cavité [101]. L'équation d'évolution temporelle pour  $N_e(t)$  doit donc être prise en compte. En suivant la figure 4.1, cette

équation s'écrit comme :

$$\frac{dN_e}{dt} = R_{in} - [R_{em}(N_e) - R_{abs}(N_e)]N - \frac{R_{em}(N_e)}{\beta}, \quad (4.19)$$

où nous avons utilisé la relation  $R_{em}^{vac} = (1/\beta - 1)R_{em}$  issue de l'équation (4.3). Dans la suite, nous ferons l'approximation que  $\beta$  est indépendant du pompage, comme cela est habituel pour les lasers [101]. Au bout du compte, ce système de 2 équations couplées correspond à un modèle de laser de classe B, utilisé pour décrire la dynamique de la plupart des lasers à semiconducteur [101].

Dans la suite, nous noterons les solutions stationnaires des équations (4.18),(4.19) respectivement  $N_{ss}$ ,  $N_{e,ss}$ . Introduisons également les petites déviations autour de cet état stationnaire  $\delta N(t)$ ,  $\delta N_e(t)$ , avec  $|\delta N| \ll N_{ss}$  et  $|\delta N_e| \ll N_{e,ss}$ . Ensuite, linéarisons les équations (4.18),(4.19) au premier ordre en fonction de ces déviations. Enfin, ajoutons aux équations linéarisées le bruit généré par la quantification des processus d'émission, d'absorption, de pompage et de perte, via les termes stochastiques respectifs  $F_p$ ,  $F_e$ . Des équations de Langevin couplées sont ainsi obtenues :

$$\frac{d\delta N}{dt} = -\gamma_{pp}\delta N + \gamma_{pe}\delta N_e + F_p \quad (4.20)$$

et

$$\frac{d\delta N_e}{dt} = -\gamma_{ep}\delta N - \gamma_{ee}\delta N_e + F_e, \quad (4.21)$$

où on a défini les abréviations  $\gamma_{pp} = -[R_{em}(N_{e,ss}) - R_{abs}(N_{e,ss})] + \kappa$ ,  $\gamma_{pe} = N_{ss}\partial_{N_e}[R_{em} - R_{abs}](N_{e,ss}) + \partial_{N_e}R_{em}(N_{e,ss})$ ,  $\gamma_{ep} = [R_{em}(N_{e,ss}) - R_{abs}(N_{e,ss})]$ ,  $\gamma_{ee} = N_{ss}\partial_{N_e}[R_{em} - R_{abs}](N_{e,ss}) + (1/\beta)\partial_{N_e}R_{em}(N_{e,ss})$ . De plus, les termes stochastiques vérifient les corrélations habituelles  $\langle F_x(t_1)F_y(t_2) \rangle = 2S_{xy}\delta(t_1 - t_2)$  où  $x, y \in (p, e)$  [101], avec  $2S_{ee} = 2S_{pp} = 2R_{em}[N_{ss} + 1]$  et  $2S_{ep} = -R_{em}[2N_{ss} + 1] + N_{ss}[R_{em} - R_{abs}]$ .

Dans cette approche, la fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}(0) \equiv \langle N(0)[N(0) - 1] \rangle / N_{ss}^2$  est donnée par :

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{N_{ss}} + \frac{\langle \delta N(0)^2 \rangle}{N_{ss}^2}. \quad (4.22)$$

Une expression explicite en fonction des  $\gamma_{xy}$  et des  $S_{xy}$  est obtenue en faisant la transformée de Fourier des équations (4.20),(4.21), de sorte à reformuler le problème dans une forme matricielle qu'il suffit alors d'inverser. Le résultat total, bien connu dans la littérature [101, 157, 161], est donné dans l'annexe 4.C. Des expressions asymptotiques simples peuvent être écrites dans les limites  $\beta \rightarrow 0$  et  $\beta \rightarrow 1$ . Ce sera l'objet de la section suivante.

### 4.4.3 . Résultats

Commençons par étudier la limite d'un laser macroscopique, caractérisée par  $\beta \rightarrow 0$ . Dans cette limite, l'expression complète de l'annexe 4.C se simplifie en :

$$g^{(2)}(0) = 1 + \frac{1}{1 + \left[ \frac{N_{ss}}{N_{LAS}} \right]^2}, \quad (4.23)$$

où  $N_{LAS}$  est le nombre de photons au seuil laser, comme défini dans la section 4.2.6. Le seuil de cohérence est défini par  $g^{(2)}(0) = 1.5$ , ce qui correspond ici à  $N_{ss} = N_{LAS}$ . La réponse à notre question initiale est simple : ici le fait que le seuil de cohérence soit égal au seuil laser ne permet pas de différencier le régime laser hors-équilibre et le régime de CnBE. En effet, la transition entre une statistique thermique et une Poissonnienne a toujours lieu au seuil laser, quel que soit le degré de thermalisation.

Analysons à présent la limite opposée, caractérisée par  $\beta \rightarrow 1$ . La fonction d'autocorrélation en intensité à temps nul se réduit alors en [152, 159, 154, 155, 161] :

$$g^{(2)}(0) = 1 + \frac{1}{1 + \left[ \frac{N_{ss}}{N_{CO}} \right]^2}, \quad (4.24)$$

où le nombre de photons au seuil cohérence est maintenant donné par  $N_{CO} \approx \left[ \frac{R_{em}(N_{ss}=\infty)}{\partial_{N_e}[R_{em}-R_{abs}](N_{ss}=\infty)} \right]^{1/2}$ . A nouveau, ce seuil ne dépend pas du degré de thermalisation. La conclusion est donc que l'étude des fluctuations d'intensité via la fonction d'autocorrélation en intensité ne donne aucun moyen de différencier la CnBE et le régime laser standard.

Pour finir, discutons l'interprétation de ce résultat en terme de catastrophe des fluctuations grand-canonique. Ici, à l'inverse de la limite macroscopique, le seuil de cohérence n'est pas relié au seuil laser/condensation (on rappelle que dans cette limite ils sont égaux). En particulier, il a été montré avec des paramètres expérimentaux réalistes que le seuil de cohérence est atteint pour un pompage nettement supérieur au seuil laser [154, 155, 161], soit  $N_{CO} \gg N_{LAS}$ . Ainsi, il y a un régime laser/BEC présentant de grandes fluctuations d'intensité entre ces deux seuils. On peut identifier ce régime à des fluctuations grand-canoniques. En effet, il a été montré que la quantité  $N_{CO}^2$  correspond à un nombre effectif d'électrons excités dans le milieu à gain [111]. Dans la région entre le seuil de condensation et celui de cohérence, le milieu à gain est donc grand par rapport à l'ensemble des photons en cavité et peut être considéré comme un réservoir infini. Remarquablement, ici nous avons montré que ce concept n'est pas réservé à l'équilibre thermodynamique mais se généralise hors-équilibre. Ainsi, cela procure une explication alternative intéressante à l'observation de cohérence retardée au-delà du seuil laser faite avec certains micro ou nano-lasers [154, 129, 162], et étend aussi le champ des dispositifs expérimentaux pour tester des phénomènes de physique hors-équilibre.

## 4.5 . Résumé

Le régime de condensation de Bose-Einstein de photons est un régime d'émission de lumière en cavité, caractérisé par l'occupation des modes de la cavité suivant une distribution de Bose-Einstein et, au-dessus d'un certain seuil, l'occupation macroscopique du mode de plus basse énergie. Dans ce régime, les photons en cavité sont à l'équilibre thermodynamique, à la différence d'un laser pour lequel l'ensemble des photons en cavité est fortement hors-équilibre. Toutefois, en dépit de nombreuses études, les implications de cette distinction entre un condensat de Bose-Einstein de photons et un laser hors-équilibre ne sont pas encore clairement établies. Dans ce

chapitre, nous avons utilisé un modèle simple de cavité équipée d'un milieu à gain à base de semiconducteur en équilibre thermodynamique local pour revisiter cette question.

Dans la seconde partie, une réécriture des équations de taux lasers a permis d'exprimer l'occupation des modes de la cavité comme une distribution de Bose-Einstein généralisée. Comparé à la distribution d'équilibre, un paramètre supplémentaire, identifié comme le nombre de Knudsen, quantifie la thermalisation de chaque mode avec le milieu à gain faisant office de réservoir. Les notions de verrouillage du gain et d'inversion de population, ainsi que le processus de sélection du mode qui lase ont été revisités avec cette distribution. La condition de seuil de condensation a également été généralisée et comparée à la condition de seuil laser. Au cours de cette partie, il est apparu que la distribution de Bose-Einstein généralisée est un cadre de pensée particulièrement adaptée à l'étude de systèmes multimodes, que ce soit en équilibre ou hors-équilibre.

Dans un troisième temps, la pertinence de l'étude du spectre pour juger de la thermalisation du système a été discutée. Nous avons montré que l'analyse du spectre sous pompage homogène doit être conduite de manière précautionneuse, et discuté de l'utilisation d'un pompage inhomogène comme une meilleure alternative. Enfin nous avons étudié le phénomène de diminution de la thermalisation en fonction du pompage.

Dans la dernière partie, nous avons discuté la pertinence de l'étude de la cohérence de second ordre pour évaluer la thermalisation. Nous avons procédé à un calcul analytique de la fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}(0)$ , et analysé les résultats en fonction du degré de thermalisation et du facteur  $\beta$ . En particulier, nous avons montré que la cohérence de second ordre est seulement pilotée par le facteur  $\beta$ , et ne dépend donc pas de la thermalisation du système. Par conséquent le phénomène de catastrophe des fluctuations grand-canonique apparaît également hors de l'équilibre thermodynamique.

### **Diffusion :**

Le travail présenté dans ce chapitre est l'objet d'un article en cours de publication :

**Aurelian Loirette-Pelous** and Jean-Jacques Greffet. Photon Bose-Einstein condensation and lasing in semiconductor cavities. *arXiv preprint arXiv :2301.13073*, 2023

Il a également été présenté sous forme de poster en 2021 à la conférence WAVE-COMPLEXITY organisée par l'Université Côte d'Azur et au Congrès OPTIQUE Dijon de la SFO.

# Annexes

## 4.A . Expression microscopique de $g^l$

D'après la règle d'or de Fermi,  $g^l$  s'exprime comme [101] :

$$g^l = \frac{2\pi}{\hbar} [\hbar\Omega^l]^2 \rho_J^l V_{act} \Gamma^l, \quad (4.25)$$

où  $\hbar\Omega^l$  est la projection de l'Hamiltonien de couplage lumière-matière entre une transition verticale et une onde plane,  $V_{act}$  est le volume du milieu à gain (aussi appelé volume actif) et le nombre sans dimension  $\Gamma^l$  est l'intégrale de recouvrement entre le mode et le milieu à gain. La structure spatiale du champ électrique du mode est donc totalement contenue dans  $\Gamma^l$ .

## 4.B . Degré de thermalisation pour des dispositifs à cavité large, planaire et sous pompage homogène

D'après l'équation (4.26) le degré de thermalisation se développe comme :

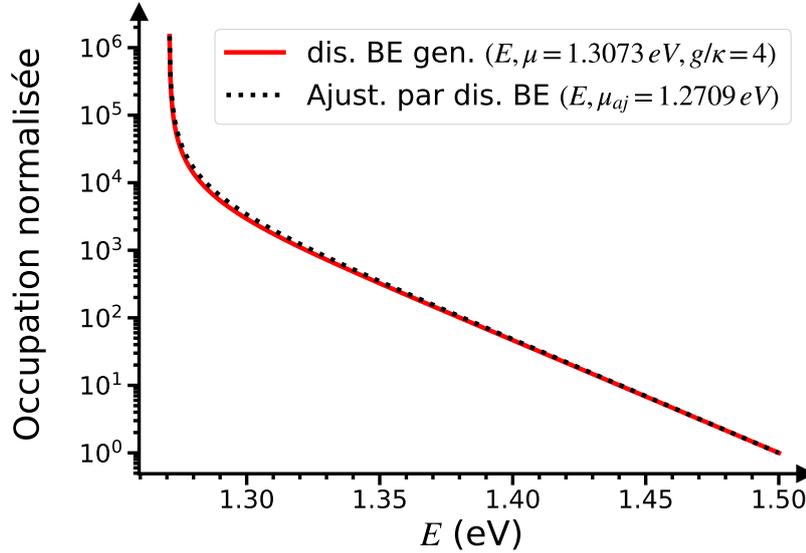
$$D^l = \frac{g^l}{\kappa^l} f_{FD}(E_v(k^l), T, \mu_v) [1 - f_{FD}(E_c(k^l), T, \mu_c)], \quad (4.26)$$

c'est-à-dire avec un terme indépendant du pompage,  $g^l/\kappa^l$ , et un autre dépendant du pompage, correspondant au produit de deux distributions de Fermi-Dirac.

En suivant l'annexe 4.A, le terme indépendant du pompage s'écrit  $g^l/\kappa^l = \frac{2\pi}{\hbar} [\hbar\Omega^l]^2 \rho_J^l V_{act} \Gamma^l / \kappa^l$ . Pour des dispositifs à semiconducteur avec une cavité large et planaire, le spectre mesurable s'étend typiquement sur  $\sim 40$  meV à cause de l'angle de détection qui est limité par le grand indice de réfraction du matériau composant la cavité [128]. Par ailleurs, la variation de l'élément de matrice de transition  $\Omega^l$ , de la densité d'états jointe  $\rho_J^l$  et des pertes des miroirs  $\kappa^l$  sont négligeables sur cet intervalle [101]. Enfin, dans la mesure où la fonction d'onde d'un mode est en bonne approximation une onde plane dans le plan de la cavité, l'intégrale de recouvrement  $\Gamma^l$  est constante.

Étudions maintenant le terme dépendant du pompage, qui décrit la saturation de l'absorption en fonction du pompage (voir la section 4.3.3). En toute rigueur, ce terme a toujours une certaine dépendance envers chaque mode, puisque la saturation de l'absorption est plus forte pour les modes de basse énergie. Cependant, la figure 4.4 montre que l'impact de cette dépendance est quasiment imperceptible sur le spectre d'émission pour des valeurs de  $g/\kappa$  aussi basses que  $\sim 4$ . En tenant compte

du fait que l'effet laser est impossible si  $g/\kappa < 1^3$ , la gamme sur laquelle la saturation de l'absorption a une importance significative est assez étroite. En conclusion, il est attendu que les dispositifs avec une cavité large, planaire et pompée de manière homogène soient bien décrits par un nombre de Knudsen constant.



**Figure 4.4** – Meilleur ajustement d'une distribution de BE généralisée (équation (4.8); ligne rouge) par une distribution de BE d'équilibre (ligne en tirets noirs). Le paramètre d'ajustement est la différence entre les quasi-niveaux de Fermi  $\mu_{aj}$ . Les paramètres  $g^l$  et  $\kappa^l$  sont supposés constants pour tous les modes avec  $g/\kappa = 4$ . Toutes les courbes sont normalisées à 1 à  $E = 1.50$  eV.

#### 4.C . Expression complète de la fonction d'autocorrélation en intensité $g^{(2)}(0)$

En reprenant les notations de la section 4.4.2, l'expression complète de la fonction d'autocorrélation en intensité s'écrit [101, 157, 161] :

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{N_{ss}} + \frac{\gamma_{pe}^2 S_{ee} + \gamma_{pe} \gamma_{ee} (2S_{pe}) + (\gamma_{pe} \gamma_{ep} + \gamma_{pp} \gamma_{ee} + \gamma_{ee}^2) S_{pp}}{(\gamma_{pp} + \gamma_{ee})(\gamma_{pe} \gamma_{ep} + \gamma_{pp} \gamma_{ee}) N_{ss}^2}, \quad (4.27)$$

où rappelons que  $\gamma_{pp} = -[R_{em}(N_{e,ss}) - R_{abs}(N_{e,ss})] + \kappa$ ,  $\gamma_{pe} = N_{ss} \partial_{N_e} [R_{em} - R_{abs}](N_{e,ss}) + \partial_{N_e} R_{em}(N_{e,ss})$ ,  $\gamma_{ep} = [R_{em}(N_{e,ss}) - R_{abs}(N_{e,ss})]$ ,  $\gamma_{ee} = N_{ss} \partial_{N_e} [R_{em} - R_{abs}](N_{e,ss}) + (1/\beta) \partial_{N_e} R_{em}(N_{e,ss})$ , et  $2S_{ee} = 2S_{pp} = 2R_{em}[N_{ss} + 1]$  et  $2S_{ep} = -R_{em}[2N_{ss} + 1] + N_{ss}[R_{em} - R_{abs}]$ .

3. Cela vient de la condition de verrouillage du gain  $[R_{em}^l(\mu_{ver}) - R_{abs}^l(\mu_{ver})] = \kappa^l$ . La partie gauche de cette expression est limitée par la valeur du gain à l'inversion totale  $[R_{em}^l(\mu_{ver} \rightarrow \infty) - R_{abs}^l(\mu_{ver} \rightarrow \infty)] = g^l$ . Des pertes supérieures à cette borne empêchent le verrouillage du gain, et ainsi l'effet laser. De ce fait, la condition pour que l'effet laser ait lieu se résume par  $g^l/\kappa^l > 1$ .

Cette expression peut être réécrite plus explicitement comme :

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{N_{ss}} + \left[ \frac{1}{1 + N_{ss}/N_{\beta} + N_{ss}^2/N_{CO}^2} \right] \times \left[ \frac{1}{1 + N_{ss}^2/N_{LAS}^2} \right] \times \left[ 1 + \frac{N_{ss}^2}{N_{LAS}^2} + \frac{N_{ss}}{N_{\beta}} + \left( \frac{N_{ss}}{N_{CO}} \right)^2 \left( \frac{\partial_{N_e} R_{em}}{\partial_{N_e} [R_{em} - R_{abs}]} + \frac{N_{ss}}{N_{LAS}^2} + \frac{R_{em}}{D_{ns}} \right) \right], \quad (4.28)$$

$$\text{où } N_{\beta} = \left[ \frac{1}{\beta} - 1 \right]^{-1} \frac{R_{em}(N_{ss}=\infty)}{\partial_{N_e} R_{em}(N_{ss}=\infty)} \text{ et } N_{CO} \approx \left[ \frac{R_{em}(N_{ss}=\infty)}{\partial_{N_e} [R_{em} - R_{abs}](N_{ss}=\infty)} \right]^{1/2}.$$

Dans la limite  $\beta \rightarrow 1$  (resp.  $\beta \rightarrow 0$ ), le premier (resp. second) terme entre crochets domine alors le produit des autres termes  $\approx 1$ . Comme montré sur la figure 4.2, le terme en  $1/N_{ss}$  est toujours négligeable au-dessus du seuil.



# Chapitre 5

## Théorie de la photoluminescence par un métal

### 5.1 . Introduction

La photoluminescence, c'est-à-dire le processus d'émission de lumière qui suit l'absorption d'une radiation incidente par un matériau, est un des processus majeurs de génération de lumière en physique. Elle est facilement observable et alors appelée fluorescence pour les matériaux ayant une bande interdite telle que les semi-conducteurs ou des molécules de colorants. Dans les métaux, l'observation de photoluminescence dans le spectre visible a été décrite pour la première fois par Mooradian en 1969 [26], pour de fines couches d'or ou de cuivre excitées par un laser de manière continue à des longueurs d'ondes entre 300 et 500 nm. Par la suite, ce phénomène a essentiellement été cantonné au rang de curiosité, en partie à cause de son très faible rendement de l'ordre de  $\sim 10^{-10}$ . Dans les années 1980, l'utilisation de surfaces métalliques rugueuses pour l'exaltation de la diffusion Raman de molécules l'a quelque peu remis en lumière [163]. En effet, l'exaltation du champ électrique par les rugosités améliore son rendement, ce qui en fait un bruit de fond nuisible pour les mesures d'effet Raman. Cela a motivé quelques études plus détaillées de ce phénomène [164, 165]. Au tournant des années 2000, des records de rendement ont été atteints ( $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ ) en utilisant des amas ou des ensembles de nanoparticules [166, 167, 168].

Un cap décisif a été franchi quand il est devenu possible de fabriquer et de caractériser des particules métalliques uniques de taille nanométrique. La photoluminescence correspondante a été observée pour la première fois en 2003 pour une nanosphère d'or excitée par une impulsion laser [169], et en 2011 pour une nanosphère [170] ou un nanobâtonnet [171] d'or excités par une laser continu. De la même manière que les surfaces rugueuses ou les amas, elle bénéficie de rendements élevés ( $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ ) grâce à la présence de plasmons localisés. Depuis lors, la photoluminescence des métaux dans le visible ou proche infrarouge s'est trouvée au centre de nouvelles applications prometteuses, en particulier dans le régime de pompage continu. Par exemple, les nanoparticules métalliques ont l'avantage de ne pas blanchir et sont biocompatibles, leur photoluminescence pouvant être exploitée pour imager et suivre le mouvement d'échantillons biologiques (cellules, vésicules...) [172, 173]. Dans ces cas de figures, le faible rendement de la particule métallique est

en partie compensé par sa grande section efficace d'absorption qui favorise l'émission sur une bande spectrale large, comme nous le verrons plus bas. La photoluminescence sous pompage continu a aussi montré un potentiel pour évaluer le bilan [174, 175] ou encore suivre l'évolution temporelle [176] d'une réaction chimique. Enfin, il a été montré que la partie anti-Stokes du spectre d'émission permet d'accéder à la température du métal [177, 178, 27, 179, 180, 181, 182]. Cela permet une estimation précise de la température d'une structure à l'échelle de la dizaine de nanomètres, une mesure réputée difficile [183].

Dans la quête de ces nouvelles applications, une compréhension théorique de l'origine de cette photoluminescence et des modèles prédictifs permettant la conception de nanostructures apparaissent comme fortement nécessaires. Historiquement, cette luminescence dans le visible a été attribuée à des processus de recombinaison interbande entre la bande de conduction et la bande  $d$  du métal. En effet, les processus de recombinaison intrabande radiatifs sont lents, et donc a priori court-circuités par les processus de relaxation non-radiatifs comme la diffusion électron-phonon ou électron-électron. En particulier, proche de la température ambiante, le rendement de l'incandescence dans le visible est complètement négligeable devant celui de cette photoluminescence. Cependant, dans les 20 dernières années, un grand nombre d'études ont mis en évidence l'existence de photoluminescence à des longueurs d'ondes au-dessus du seuil de recombinaison interbande [169, 177, 184, 185, 186, 187, 188, 189]. Ces résultats montrent que d'autres processus doivent être pris en compte pour expliquer cette photoluminescence. Sur ce point, une proposition notable en terme de diffusion Raman électronique, similaire à la diffusion Raman par des molécules, a été avancée [185, 187], sans toutefois déboucher sur une théorie utilisable.

Récemment, un mécanisme réhabilitant les transitions intrabandes a été avancé [190]. Celui-ci se base sur l'existence d'une distribution des électrons de conduction maintenue hors-équilibre par l'illumination continue [191]. En particulier, cela crée une forte population d'électrons "chauds" (c'est-à-dire au-dessus du niveau de Fermi), de sorte que le taux d'émission par recombinaison intrabande est fortement renforcé dans le visible comparé à l'équilibre thermodynamique. Remarquablement, ce modèle permet de retrouver certaines caractéristiques majeures de l'émission comme la dépendance en fonction du pompage ou de la température. Cependant, ce modèle est encore loin de pouvoir expliquer de manière quantitative le spectre d'émission. En particulier, la présence de résonances plasmoniques, dont la contribution au spectre a été clairement démontrée [192, 193], n'est pas prise en compte. De même, la dépendance en angle et en polarisation du spectre, ainsi que son amplitude absolue ne sont pas accessibles. Autrement dit, la connexion entre l'aspect "matière condensée" et l'aspect électromagnétique du problème reste à établir.

Dans ce chapitre, nous effectuerons un premier pas vers la construction d'un cadre théorique général permettant de décrire la photoluminescence de structures métalliques de manière quantitative. Pour cela, nous utiliserons le cadre de l'électrodynamique fluctuatoire. Celui-ci fait le lien entre une description statistique d'un gaz d'électrons, incluant la distribution des électrons sur les niveaux électroniques, et les densités de courant associés à ce gaz, décrites comme des variables aléatoires. Ces courants fluctuants sont ensuite naturellement intégrés dans le formalisme de l'électromagnétisme, en tant que termes sources des équations de Maxwell. Par

ailleurs, nous avons vu dans les chapitres précédents que la condition d'équilibre thermodynamique du gaz d'électrons permet une connexion remarquable entre la corrélation des densités du courant et l'absorption du gaz : le théorème de Fluctuation-Dissipation. Dans un contexte hors-équilibre, il apparaît naturel de se demander sous quelles conditions une telle relation peut être établie. En effet, une telle relation permettrait une description de la photoluminescence des métaux sous la forme d'une loi de Kirchhoff, dont nous avons montré la précision et la simplicité de mise en oeuvre dans le chapitre 2.

Dans la partie suivante, nous calculerons la fonction de corrélation des courants associée aux transitions intrabandes d'un gaz d'électrons de conduction de distribution arbitraire. Cette fonction permet d'établir une expression générale de la puissance absolue rayonnée à une fréquence donnée, dans une direction et une polarisation donnée. Nous procéderons ensuite à une simplification de la fonction de corrélation des courants permettant d'établir une relation de Fluctuation-Dissipation généralisée, et par suite une loi de Kirchhoff généralisée pour la puissance rayonnée.

Dans la 3ème partie, nous nous focaliserons sur le cas de la photoluminescence de nanoparticules uniques sous pompage continu. En utilisant les résultats des références [191, 190] pour la distribution hors-équilibre, nous obtiendrons une expression analytique de la loi de Kirchhoff généralisée. Enfin, nous confronterons cette loi à des données expérimentales de la littérature sur les principaux points caractéristiques de cette photoluminescence, ce qui permettra de déterminer son domaine de validité.

## 5.2 . Modèles théoriques pour la photoluminescence d'un métal par des transitions intrabande

Dans cette partie, nous utilisons la relation générale (1.10) établie dans le chapitre 1 reliant la puissance émise à la densité spectrale de puissance des fluctuations du courant. Nous établissons ensuite deux modèles théoriques reliant la densité spectrale de puissance à la distribution des électrons. Le premier est général et ne fait aucune approximation. Le second est une simplification du premier qui permet d'écrire une généralisation du théorème de fluctuation-dissipation et par suite, une généralisation de la loi de Kirchhoff généralisée.

### 5.2.1 . Lien entre la densité spectrale de puissance et la distribution des électrons

#### Fonction de corrélation des densités de courant

Le point de départ de notre calcul est l'expression de l'opérateur densité de courant électronique  $\vec{j}(\vec{r})$  à la position  $\vec{r}$  du métal dans la représentation de Schrödinger [194] :

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{e\hbar}{2im} \left[ \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla} \hat{\psi}(\vec{r}) - \hat{\psi}(\vec{r}) \vec{\nabla} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \right], \quad (5.1)$$

où  $e$  est la charge et  $m$  la masse d'un électron,  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $\vec{\nabla}$  le gradient spatial et  $\hat{\psi}$  l'opérateur champ d'un électron, dont l'expression est explicitée dans le paragraphe suivant.

Les états électroniques de la bande de conduction sont indexés par l'indice  $n$  et leur énergie est notée  $\hbar\omega_n$ . La fonction d'onde associée à chaque niveau, solution de l'équation de Schrödinger à un électron sur le volume du métal (dans un potentiel moyen décrivant le réseau), est notée en toute généralité  $\phi_n(\vec{r})$ . Considérons maintenant le système contenant tous les électrons de conduction. Ces derniers sont traités en seconde quantification comme un gaz de Fermi hors-équilibre thermodynamique [194]. Par conséquent, leur Hamiltonien est celui de particules sans interactions  $\hat{\mathcal{H}} = \sum_n \hbar\omega_n \hat{N}_n$ , où  $\hat{N}_n = \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n$  est l'opérateur nombre d'électrons dans l'état  $n$ , avec  $\hat{c}_n^\dagger$  (resp.  $\hat{c}_n$ ) l'opérateur création (resp. annihilation) d'un électron dans l'état  $n$ . Les opérateurs  $\hat{c}_n, \hat{c}_n^\dagger$  sont Fermioniques. Ils vérifient donc la relation de commutation  $\{\hat{c}_n^\dagger, \hat{c}_{n'}\} = \delta_{n,n'} \mathbf{1}$  où  $\{a, b\} = ab + ba$  et  $\mathbf{1}$  est l'opérateur identité. Par ailleurs, la probabilité d'occupation d'un état  $n$  est donnée par la distribution hors-équilibre  $f$ , soit  $\langle \hat{N}_n \rangle = f(\hbar\omega_n)$ <sup>1,2</sup>. Dans ce contexte, l'opérateur champ pour un nombre arbitraire d'électrons de conduction est construit comme [194] :

$$\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_n \phi_n(\vec{r}) \hat{c}_n. \quad (5.2)$$

A partir de ces définitions, l'expression de l'opérateur densité de courant peut être explicitée. Passons tout d'abord les opérateurs création/annihilation des électrons en représentation de Heisenberg. Dans cette représentation, l'équation d'évolution d'un opérateur  $\hat{c}_n$  est  $d\hat{c}_n/dt = (i/\hbar)[\hat{\mathcal{H}}, \hat{c}_n] = -i\omega_n \hat{c}_n$ . Sa résolution donne simplement  $\hat{c}_n(t) = \hat{c}_n e^{-i\omega_n t}$ . En injectant cette dépendance temporelle et en passant ensuite l'opérateur densité de courants dans le domaine fréquentiel par transformée de Fourier, on obtient :

$$\vec{j}(\vec{r}, \omega) = \sum_{n,n'} \vec{j}^{1e}(\vec{r}, n, n') 2\pi\delta(\omega - \omega_{n'}) \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_{n'}, \quad (5.3)$$

où  $\vec{j}^{1e}(\vec{r}, n, n') = \frac{e\hbar}{2im} [\phi_n^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \phi_{n'}(\vec{r}) - \phi_{n'}(\vec{r}) \vec{\nabla} \phi_n^*(\vec{r})]$  est l'opérateur densité de courant à un électron et  $\omega_{n'n} = \omega_{n'} - \omega_n$ .

Calculons à présent la corrélation des densités de courant dans l'ordre normal (voir chapitre 1)  $\langle \hat{j}_u^\dagger(\vec{r}, \omega) \hat{j}_v(\vec{r}', \omega') \rangle$  (où  $u$  et  $v$  désignent des composantes du vecteur  $\vec{j}$ ). En s'appuyant sur la relation  $\langle \hat{c}_{n_1}^\dagger \hat{c}_{n_2} \hat{c}_{n_3}^\dagger \hat{c}_{n_4} \rangle = \delta_{n_1, n_2} \delta_{n_3, n_4} f(\hbar\omega_{n_1}) + \delta_{n_1, n_4} \delta_{n_2, n_3} (1 - \delta_{n_1, n_2}) f(\hbar\omega_{n_1}) [1 - f(\hbar\omega_{n_2})]$  imposée par la relation de commutation, ainsi que sur la relation  $\vec{j}^\dagger(\vec{r}, \omega) = \vec{j}(\vec{r}, -\omega)$ , la corrélation des densités de courants s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \hat{j}_u^\dagger(\vec{r}, \omega) \hat{j}_v(\vec{r}', \omega') \rangle &= 2\pi\delta(\omega - \omega') \sum_{n,n'} j_u^{1e*}(\vec{r}, n, n') j_v^{1e}(\vec{r}', n, n') 2\pi\delta(\omega - \omega_{n'}) \\ &\quad \times f(\hbar\omega_{n'}) [1 - f(\hbar\omega_n)]. \end{aligned} \quad (5.4)$$

1. Ici  $\langle \dots \rangle$  désigne la moyenne statistique, qui porte sur des états à plusieurs électrons. Plus précisément elle s'écrit  $\langle \dots \rangle = \sum_{|\psi\rangle} P(|\psi\rangle) \times \dots$ , où  $|\psi\rangle$  est un état de Fock décrivant une configuration des électrons sur les états à 1 électron et  $P(|\psi\rangle)$  la probabilité de cet état. Il ne faut pas la confondre avec un opérateur à un électron entre bra-ket.

2. Notons qu'en définissant les opérateurs création et annihilation sur tout le volume du métal, on impose implicitement que la distribution soit homogène sur ce volume. Cette hypothèse sera toujours remplie dans les cas étudiés dans la suite de ce chapitre. Il est néanmoins possible d'écrire une théorie locale, au prix d'une complication importante des notations.

Enfin, cette dernière équation peut être simplifiée avec les hypothèses suivantes. D'une part, notons que le tenseur de susceptibilité électrique de la plupart des métaux est proportionnel à l'identité (en particulier cela signifie que ces métaux sont isotropes). A l'équilibre thermodynamique, cela signifie que les termes non-diagonaux  $u \neq v$  dans la corrélation des densités de courant sont négligeables, et que les termes pour les différents  $u = v$  sont égaux. Nous ferons l'hypothèse que cette propriété reste valable quelle que soit la situation hors-équilibre. D'autre part, pour des nanostructures dont la taille excède typiquement la dizaine de nm, les effets non-locaux sont négligeables dans le tenseur de susceptibilité [39]. A l'équilibre, cette propriété se transfère à la corrélation des densités de courant. A nouveau, nous ferons l'hypothèse que cela reste valable quelle que soit la situation hors-équilibre. En pratique, forcer la localité de la réponse consiste à écrire  $\langle \hat{j}_u^\dagger(\vec{r}, \omega) \hat{j}_v(\vec{r}', \omega') \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \int_V \langle \hat{j}_u^\dagger(\vec{r}, \omega) \hat{j}_v(\vec{r}', \omega') \rangle d\vec{r}'$ . Enfin, il est possible d'aller un cran plus loin que la localité en supposant le tenseur de susceptibilité homogène sur tout le volume du métal, comme c'est généralement le cas en pratique. Cela revient à écrire  $\langle \hat{j}_u^\dagger(\vec{r}, \omega) \hat{j}_v(\vec{r}', \omega') \rangle = (1/V) \int_V \langle \hat{j}_u^\dagger(\vec{r}, \omega) \hat{j}_v(\vec{r}', \omega') \rangle d\vec{r}$ . Par conséquent, la corrélation des densités de courant se simplifie en :

$$\langle \hat{j}_u^\dagger(\vec{r}, \omega) \hat{j}_v(\vec{r}', \omega') \rangle = 2\pi\delta(\omega - \omega')\delta(\vec{r} - \vec{r}')\delta_{u,v}W_{j^\dagger j}(\omega), \quad (5.5)$$

où  $W_{j^\dagger j}$  est la densité spectrale de puissance s'écrivant comme :

$$W_{j^\dagger j}(\omega) = \frac{e^2}{m^2V} \sum_{n,n'} |\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_{n'} \rangle|^2 2\pi\delta(\omega - \omega_{n'n}) f(\hbar\omega_{n'}) [1 - f(\hbar\omega_n)], \quad (5.6)$$

avec  $\hat{p}$  l'opérateur impulsion et  $\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_{n'} \rangle = (\hbar/i) \int_V \phi_n^*(\vec{r}) \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \phi_{n'}(\vec{r}) d\vec{r}$ , ou plus succinctement :

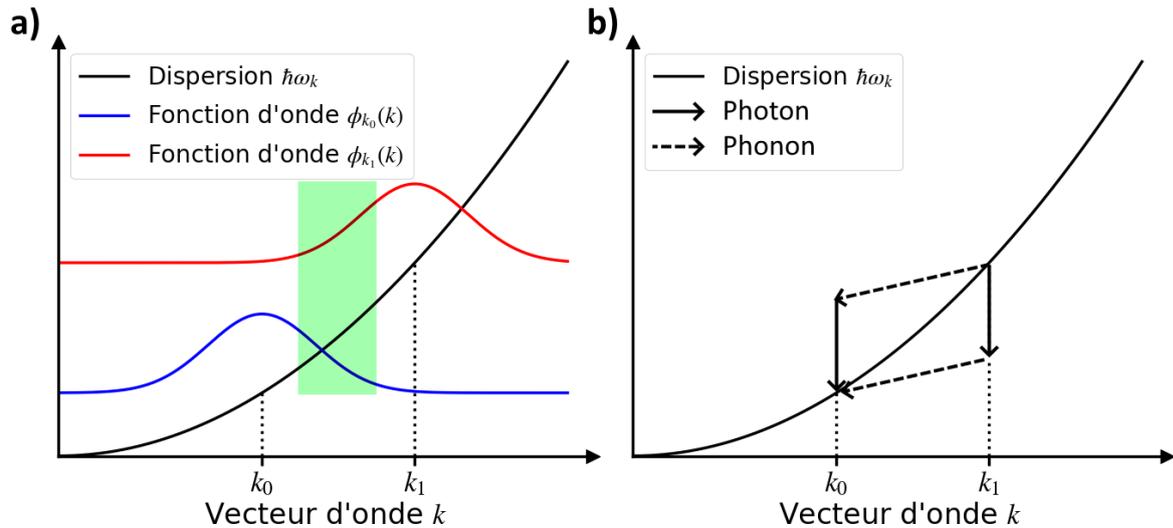
$$W_{j^\dagger j}(\omega) = \epsilon_0 \omega_{p,1}^2 \sum_n \frac{g_n(\omega)}{m} f(\hbar\omega_n + \hbar\omega) [1 - f(\hbar\omega_n)], \quad (5.7)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\omega_{p,1} = \sqrt{(e^2 \times (1/V)) / (\epsilon_0 m)}$  la fréquence plasma à 1 électron et  $g_n(\omega) = \sum_{n'} |\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_{n'} \rangle|^2 2\pi\delta(\omega - \omega_{n'n})$  l'élément de matrice pondéré par la densité d'états.

En résumé, à l'issue de ce calcul, nous disposons du lien recherché entre la densité spectrale de puissance des courants et la distribution d'occupation des états électroniques. Notons qu'à ce stade aucune hypothèse sur cette dernière n'a été faite.

### Remarque 1 : conservation du vecteur d'onde

Avant de poursuivre, il convient de clarifier un point important. Lors d'une transition associée à l'émission d'un photon, il faut que l'énergie et le vecteur d'onde des particules mises en jeu soient conservés. Or, pour une énergie donnée, le vecteur d'onde d'un photon est négligeable devant la différence de ceux des électrons. L'émission d'un photon par la simple recombinaison d'une paire électron-trou n'est donc pas possible. Une interaction de la paire avec un troisième corps est nécessaire



**Figure 5.1** - Panneau (a) : point de vue de l'électron "habillé", où la TF de la fonction d'onde d'un état électronique indexé par le vecteur d'onde  $k_i$  est élargie par l'interaction avec une autre particule (phonon, électron, surface). La zone vert clair montre les endroits où le recouvrement entre les TF des fonctions d'ondes de l'état  $k_0$  et de l'état  $k_1$  est significatif. Ce recouvrement permet la transition de l'état  $k_1$  vers  $k_0$  par émission d'un photon correspondant à la différence d'énergie entre ces niveaux. Panneau (b) : point de vue d'une transition de l'état  $k_1$  vers l'état  $k_0$  assistée par phonon. Deux processus séquentiels peuvent avoir lieu, soit l'émission d'un phonon puis d'un photon (processus au-dessus de la dispersion), soit l'émission d'un photon puis d'un phonon (processus en dessous de la dispersion). A noter que deux processus similaires impliquant l'absorption d'un phonon sont aussi possibles. Sur les deux panneaux, l'hypothèse implicite a été faite que les états électroniques sont des états de Bloch indexés par les vecteurs du réseau réciproque.

pour assurer la conservation du vecteur d'onde. En pratique, ce troisième corps peut être un phonon, un autre électron ou une interface si le métal a une extension finie.

Dans notre calcul, les interactions dans le métal sont déjà en partie prises en compte dans la distribution électronique, car les électrons atteignent l'équilibre thermodynamique précisément par interactions électron-électron et électron-phonon. Cependant ce n'est pas suffisant, et il faut aussi prendre en compte ces interactions dans l'élément de matrice de transition  $\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_{n'} \rangle$ . En effet, c'est ce terme qui assure la conservation du vecteur d'onde lors de la transition, dans la mesure où l'opérateur  $\hat{p}$  est diagonal dans la base des vecteurs d'onde. Autrement dit, le terme  $\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_{n'} \rangle$  mesure le recouvrement des transformées de Fourier (TF) spatiales des fonctions d'onde  $\phi_{n'}$  et  $\phi_n$ . Dans le cas d'un électron libre, la TF de sa fonction d'onde est une fonction de Dirac, de sorte que son recouvrement avec celle d'un autre électron libre d'énergie différente est forcément nulle. En fait, comme illustré sur la figure 5.1 (a), l'effet de l'interaction avec une autre particule est d'élargir la TF de la fonction d'onde de l'électron, ce qui permet d'obtenir une intégrale de recouvrement non-nulle.

Le cas de l'interaction en présence d'une surface est simple à calculer car il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire à un électron avec le potentiel moyen du réseau dans le métal et un potentiel infini autour. Par la nature de la TF, les fonctions d'onde solutions ont alors une extension dans l'espace de Fourier  $\sim 1/L$ , où  $L$  est une longueur typique de la structure métallique. Par conséquent, plus la structure métallique est petite plus le recouvrement entre les TF de deux fonctions d'onde est susceptible d'être important.

Le cas d'une transition impliquant un phonon est plus subtil. Dans une vision classique, un phonon correspond à une onde de déplacement se propageant dans le réseau des ions. La diffusion d'un électron par un phonon mène à l'élargissement des fonctions d'ondes dans l'espace de Fourier. Qualitativement, la largeur de la TF d'une fonction d'onde est  $\sim 1/\ell$  autour d'un vecteur du réseau réciproque donné, où  $\ell$  est le libre parcours moyen associé à la diffusion électron-phonon. Dans ce point de vue, un électron est "habillé" par les phonons, ce qui correspond à une quasi-particule appelée polaron [195]. La fonction d'onde à utiliser pour le calcul de l'élément de matrice de transition est donc celle du polaron.

Le point de vue généralement adopté pour calculer les éléments de matrice est cependant différent. Comme illustré sur la figure 5.1 (b), la base des états électroniques est conservée et la transition se produit via un processus d'interaction à trois corps incluant la présence d'un phonon [196, 197]. On parle d'interaction électron-photon assistée par un phonon. Ce point de vue est différent du point de vue décrit plus haut qui consiste à utiliser des fonctions d'ondes de polarons. Une question naturelle qui se pose alors est celle de la validité de l'équivalence entre ces deux points de vue. N'ayant pas trouvé de référence traitant cette question dans la littérature, un calcul montrant la connexion entre ces deux points de vue est proposé dans l'annexe 5.A. Par anticipation des sections suivantes, ce résultat est important dans la perspective d'une résolution directe de l'équation (5.13). Notons également que le cas d'une transition assistée par un autre électron est similaire à celui-ci, bien qu'il nécessite des calculs plus complexes. Ce cas ne sera pas traité ici.

### Remarque 2 : lien avec le théorème de Fluctuation-Dissipation

La densité spectrale de puissance a été calculée dans l'équation (5.7). Une question importante qui se pose dès lors est : sous quelle condition le théorème de Fluctuation-Dissipation peut-il être retrouvé ?

Pour commencer, écrivons l'expression de la partie imaginaire de la permittivité. Pour l'obtenir, il faut calculer le tenseur de susceptibilité du métal. Ceci est fait dans l'annexe 5.B en utilisant la formule de Kubo, ce qui correspond à une approche de réponse linéaire du métal à la perturbation d'un champ électromagnétique extérieur. La partie imaginaire du tenseur donne directement la partie imaginaire de la permittivité. On obtient :

$$\text{Im}[\epsilon(\omega)] = \frac{1}{2\hbar} \frac{\omega_{p,1}^2}{\omega^2} \sum_n \frac{g_n(\omega)}{m} [f(\hbar\omega_n) - f(\hbar\omega_n + \hbar\omega)] \quad (5.8)$$

D'après les équations (5.7) et (5.8), une connexion rigoureuse entre la densité spectrale de puissance et la partie imaginaire de la permittivité est obtenue si et seulement si le ratio :

$$\frac{f(\hbar\omega_n + \hbar\omega)[1 - f(\hbar\omega_n)]}{f(\hbar\omega_n) - f(\hbar\omega_n + \hbar\omega)} \quad (5.9)$$

correspond à une quantité universelle, c'est-à-dire indépendante du niveau  $n$ . A l'équilibre thermodynamique, les distributions sont des distributions de Fermi-Dirac  $f(\hbar\omega) = f_{FD}(\hbar\omega) \equiv 1/[\exp(\hbar\omega - \mu_F)/(k_B T) + 1]$  où  $\mu_F$  est le niveau de Fermi du

métal,  $T$  sa température et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Un calcul simple montre que le ratio (5.9) est alors égal à la distribution de Bose-Einstein  $1/[\exp(\hbar\omega)/(k_B T) - 1]^3$ , qui est en effet universelle. Cette relation permet de retrouver le théorème de Fluctuation-Dissipation habituel à l'équilibre thermodynamique :

$$W_{j^\dagger j}(\omega) = 2\omega\epsilon_0 \text{Im}[\epsilon(\omega, T)] \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (5.10)$$

En revanche, la condition énoncée dans l'équation (5.9) n'est en général pas vérifiée quand la distribution  $f$  est hors-équilibre. C'est la raison pour laquelle le théorème de Fluctuation-Dissipation et par conséquent la loi de Kirchhoff ne sont pas utilisables, tout du moins sans recourir à des approximations.

### 5.2.2 . Puissance rayonnée

Revenons au calcul de la puissance rayonnée. Pour rappel, l'équation (1.10) établie dans l'introduction reliant la densité spectrale de puissance à la puissance  $dP_e$  rayonnée (et mesurée) à travers la surface élémentaire  $dA_r$ , à la fréquence  $\omega$ , au point  $\vec{r}$ , et dans la polarisation  $p$  s'écrit :

$$\frac{dP_e}{dA_r}(\omega, \vec{u}_r, p) = \frac{1}{\pi\epsilon_0 c^3} \int d^3\vec{r}' \omega^2 |e_m^{(p)} G_{mn}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)|^2 W_{j^\dagger j}^n(\omega, \vec{r}'), \quad (5.11)$$

où  $\vec{u}_r = \vec{r}'/|\vec{r}'|$  est la direction d'émission,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,  $e_m^{(p)}$  la composante  $m$  du vecteur unitaire de la polarisation  $p$  dans une base donnée et  $G$  est le tenseur de Green.

Pour un matériau homogène, la densité spectrale de puissance ne dépend pas de la position spatiale. En utilisant la définition de la section efficace d'absorption (1.17) et en supposant que le milieu étudié est réciproque au sens de Lorentz<sup>4</sup>, l'équation (5.11) se met sous la forme :

$$\frac{dP_e}{d\Omega_r}(\omega, \vec{u}_r, p) = \sigma_{abs}(\omega, -\vec{u}_r, p) \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{W_{j^\dagger j}(\omega)}{2\omega\epsilon_0 \text{Im}[\epsilon(\omega)]}, \quad (5.12)$$

où  $\sigma_{abs}$  est la section efficace d'absorption du métal émetteur de dimensions finies et  $\epsilon$  sa permittivité. Enfin, en injectant l'expression de la densité spectrale de puissance établie dans l'équation (5.7), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dP_e}{d\Omega_r}(\omega, \vec{u}_r, p) &= \sigma_{abs}(\omega, -\vec{u}_r, p) \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{\omega_{p,1}^2}{2\omega \text{Im}[\epsilon(\omega)]} \\ &\quad \times \sum_n \frac{g_n(\omega)}{m} f(\hbar\omega_n + \hbar\omega) [1 - f(\hbar\omega_n)], \end{aligned} \quad (5.13)$$

où on rappelle que  $f$  est une distribution des électrons de conduction arbitraire, c'est-à-dire pas nécessairement d'équilibre thermodynamique. Par conséquent, sou-

3. La relation obtenue correspond en fait à la relation de Van Roosbroeck-Shockley discutée dans le chapitre 3, ici adaptée à un contexte de transitions intrabande.

4. Ce sera en pratique toujours le cas dans la suite, tous les matériaux impliqués ayant un tenseur de permittivité diagonal.

lignons que la section efficace d'absorption et la permittivité contiennent implicitement la distribution  $f$  (voir en particulier l'équation (5.8)). Si la distribution  $f$  est hors-équilibre, alors ces quantités doivent également être évaluées dans cette situation hors-équilibre.

Pour résumer, l'équation (5.13) est le premier résultat principal de ce chapitre. En effet, elle fournit une expression de la puissance émise par une particule en fonction de la distribution électronique qui peut être hors-équilibre. Elle connecte ainsi explicitement l'aspect électronique et celui photonique du problème. Le premier est pris en compte dans la seconde ligne de l'équation, faisant apparaître les éléments de matrices de transition dans le facteur  $g_n$  ainsi que la distribution électronique. Le second est pris en compte dans le calcul de la section efficace d'absorption. Remarquablement, la présence de la section efficace d'absorption permet de prendre en compte la présence de résonances dans les structures observées. Notons à ce sujet que beaucoup d'études ont plutôt relié le spectre d'émission à la section efficace de diffusion. Nous reviendrons sur cette question de manière plus détaillée dans la troisième partie. Finalement, notons que la section efficace d'absorption permet également de rendre compte de toute l'information sur la directivité et la polarisation de l'émission.

### 5.2.3 . Une approche simplifiée : loi de Kirchhoff généralisée

L'utilisation telle quelle de l'équation (5.13) nécessite le calcul de plusieurs termes faisant chacun appel à des techniques différentes. Pour la partie photonique, nous disposons de codes performants capables de résoudre les équations de Maxwell de manière précise, ce qui donne accès à la section efficace d'absorption. Cependant, notons que ce calcul nécessite de connaître la permittivité du métal. Celle-ci est tabulée à l'équilibre thermodynamique, mais pas hors-équilibre. Dans ce second cas, le calcul de la permittivité rejoint alors la partie électronique du problème, à savoir la connaissance de la distribution hors-équilibre d'un côté, et la structure de bande et les éléments de matrice de transition de l'autre. En ce qui concerne la distribution hors-équilibre, l'approche usuelle revient à résoudre l'équation de Boltzmann pour les électrons de conduction. Remarquablement, nous verrons dans la suite qu'il est possible d'en déterminer une expression analytique dans le cas de l'illumination continue de la structure. Enfin, pour le calcul de la structure de bande et des éléments de matrice de transition, diverses méthodes existent. Les plus précises utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité [198], mais sont aussi les plus compliquées à mettre oeuvre. Des niveaux de théorie plus simples existent, tout en restant relativement exigeants [199, 196, 197, 200]. Dans cette section, nous nous placerons au niveau de théorie suffisamment bas pour pouvoir obtenir une généralisation hors-équilibre du théorème de Fluctuation-Dissipation, et par suite de la loi de Kirchhoff.

Pour la partie photonique du problème, le niveau de théorie adopté dans cette section consiste à négliger l'aspect hors-équilibre des électrons de conduction dans la permittivité du métal. Par conséquent, la partie imaginaire de la permittivité et la section efficace d'absorption dans l'équation (5.13) sont évaluées à l'équilibre thermodynamique.

Pour la partie électronique du problème, le niveau de théorie adopté consiste à supposer que la densité d'états et les éléments de matrice sont indépendants de

la fréquence. Ils seront évalués à l'énergie de Fermi. Dorénavant, les éléments de matrice seront simplement notés  $|\langle \phi_{n'} | \hat{p} | \phi_n \rangle|^2 = |p|^2$ . Avec cette approximation, le terme  $g_n$  se simplifie en  $2\pi\hbar|p|^2\rho_c(\mu_F)$ , où  $\rho_c$  est la densité d'états électroniques de la bande de conduction et  $\mu_F$  le niveau de Fermi. En passant au continuum pour les niveaux électroniques de la bande de conduction, puis en variable d'énergie, la densité spectrale de puissance donnée dans l'équation (5.7) se simplifie en :

$$W_{j^\dagger j}(\omega) = \epsilon_0 \omega_{p,1}^2 \frac{2\pi\hbar|p|^2\rho_c(\mu_F)^2}{m} \int f(E + \hbar\omega)[1 - f(E)]dE. \quad (5.14)$$

En appliquant la même procédure à l'équation (5.8), la partie imaginaire de la permittivité se simplifie en :

$$\text{Im}[\epsilon(\omega)] = \frac{1}{2\hbar} \frac{\omega_{p,1}^2}{\omega^2} \frac{2\pi\hbar|p|^2\rho_c(\mu_F)^2}{m} \int [f(E) - f(E + \hbar\omega)]dE. \quad (5.15)$$

Pour continuer, rappelons que nous nous sommes limités à la permittivité d'équilibre thermodynamique pour le calcul de l'absorption. Dans ce niveau d'approximation, les distributions à considérer dans l'équation (5.15) sont donc celles à l'équilibre. Remarquablement, la distribution de Fermi-Dirac à température ambiante s'approche bien par une fonction en marche d'escalier<sup>5</sup>, soit  $f_{FD}(E) \approx 1 - H(E - \mu_F)$  où  $H$  est la fonction de Heaviside. En utilisant cette simplification, on obtient trivialement :

$$\text{Im}[\epsilon_{eq}(\omega)] = \frac{1}{2\hbar} \frac{\omega_{p,1}^2}{\omega^2} \frac{2\pi\hbar|p|^2\rho_c(\mu_F)^2}{m} \hbar\omega, \quad (5.16)$$

où la notation  $\epsilon_{eq}$  souligne le fait qu'il s'agit de la permittivité à l'équilibre thermodynamique.

En injectant cette dernière expression dans l'équation (5.14) de la densité spectrale de puissance, une généralisation hors-équilibre du théorème de Fluctuation-Dissipation est obtenue :

$$W_{j^\dagger j}(\omega) = 2\epsilon_0\omega \text{Im}[\epsilon_{eq}(\omega)]\Theta^{gen}(\omega), \quad (5.17)$$

où

$$\Theta^{gen}(\omega) = \int f(E + \hbar\omega)[1 - f(E)]dE. \quad (5.18)$$

Cette généralisation est le premier résultat majeur de cette section. Remarquablement, ce théorème de Fluctuation-Dissipation a la même forme que le théorème habituel, sous réserve de généraliser le terme de Planck  $\Theta(\omega) = \hbar\omega/[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]$  par  $\Theta^{gen}$ <sup>6</sup>. Le terme  $\Theta^{gen}$  s'interprète simplement comme l'intégrale de la probabilité jointe de recombinaison électron-trou dans la bande de conduction.

5. A température ambiante, la distribution de Fermi-Dirac passe de 1 à 0 sur une gamme d'énergie de l'ordre de  $k_B T$  autour du niveau de Fermi. Cette d'énergie est bien plus faible que les autres énergies mises en jeu, à savoir le niveau de Fermi et  $\hbar\omega$  (dans le visible), de sorte que cette zone de variation peut être négligée.

6. Un calcul simple montre que le terme de Planck est retrouvé en insérant la distribution de Fermi-Dirac.

Finalement, en injectant cette expression de la densité spectrale de puissance dans l'équation (5.12), l'expression de la puissance rayonnée par unité d'angle solide est obtenue sous la forme d'une loi de Kirchhoff généralisée :

$$\frac{dP_e}{d\Omega_r}(\omega, \vec{u}_r, p) = \sigma_{abs,eq}(\omega, -\vec{u}_r, p) \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \Theta^{gen}(\omega), \quad (5.19)$$

où la notation  $\sigma_{abs,eq}$  souligne le fait qu'il s'agit de la section efficace calculée avec la permittivité d'équilibre thermodynamique.

Cette loi de Kirchhoff généralisée est le second résultat majeur de cette section. L'avantage de cette loi de Kirchhoff généralisée est que sa mise en oeuvre est maintenant très simplifiée par rapport à l'équation (5.13). Elle est aussi très générale dans le sens où toute distribution électronique hors-équilibre est a priori permise. Cependant les approximations faites pour y arriver sont potentiellement assez lourdes. Nous évaluerons les limites de sa validité a posteriori en comparant les résultats obtenus avec ce modèle aux données de la littérature dans la section 5.3.2.

### 5.3 . Application à la photoluminescence sous pompage continu

Dans cette partie, nous nous plaçons dans le cas particulier de nanoparticules métalliques uniques pompées de manière continue par un laser monochromatique. Notre but est de confronter les résultats issus du modèle de Kirchhoff généralisé à des données expérimentales, afin d'en déterminer les limites de validité.

Dans un premier temps, nous établirons une expression analytique de la loi de Kirchhoff généralisée dans ce cas de pompage continu. Nous passerons ensuite à une comparaison avec des données de la littérature, en confrontant point par point les différents aspects de la photoluminescence que sont sa dépendance en fonction du pompage, de la température, ou encore la polarisation de l'émission, son spectre et son rendement.

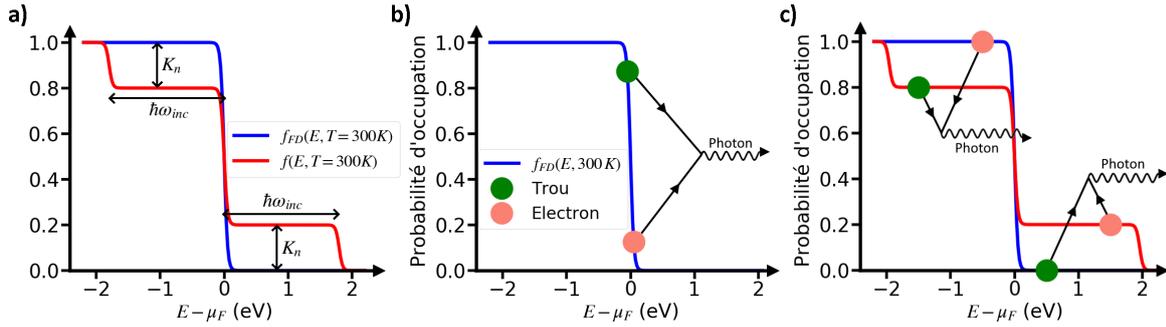
#### 5.3.1 . Loi de Kirchhoff généralisée et pompage continu

Établir l'expression de la loi de Kirchhoff généralisée sous pompage continu nécessite de calculer la probabilité jointe de recombinaison  $\Theta^{gen}$  dans l'équation (5.19). Comme le montre l'équation (5.18), il est pour cela nécessaire de déterminer la distribution des électrons.

#### Distribution électronique hors-équilibre

Dans la référence [191], le calcul de la distribution  $f$  hors-équilibre en présence d'un pompage monochromatique continu est fait en résolvant l'équation de Boltzmann correspondante. Par souci de clarté, ce calcul est reproduit dans l'annexe 5.C. Au final,  $f$  est obtenue sous la forme d'une distribution d'équilibre thermodynamique corrigée d'une perturbation d'amplitude  $K_n$  :

$$f(E) = f_{FD}(E) + K_n(E) \left[ f_{FD}(E - \hbar\omega_{inc}) + f_{FD}(E + \hbar\omega_{inc}) - 2f_{FD}(E) \right], \quad (5.20)$$



**Figure 5.2** – Panneau (a) : distribution hors-équilibre induite par un pompage monochromatique continu (ligne rouge) et distribution de Fermi-Dirac (ligne bleue), en fonction de l'énergie par rapport au niveau de Fermi. Panneau (b) : exemple de processus de recombinaison électron-trou à l'ordre 0 en  $K_n$ . Panneau (c) : exemples de processus de recombinaison électron-trou à l'ordre 1 en  $K_n$ . Le processus en bas à droite implique un électron "chaud" (i.e. dans la correction de 1<sup>er</sup> ordre) et un trou d'équilibre. Le trou est pris dans la zone où sa probabilité d'occupation tend vers 1. En haut à gauche le rôle du trou et de l'électron sont inversés. Dans les panneaux,  $K_n$  a été supposé indépendant de l'énergie pour simplifier l'illustration. De même, une valeur exagérément grande  $K_n = 0.2$  a été utilisée.

où  $\omega_{inc}$  est la pulsation du laser de pompe et où on a posé l'abréviation :

$$K_n(E, T) = \frac{4I_{inc}\sigma_{abs}(\hbar\omega_{inc}, p_{inc})\tau_{ee}(E, T)}{[\hbar\omega_{inc}]^2\rho_c(E)}, \quad (5.21)$$

où  $I_{inc}$  est l'intensité du laser de pompe incident sur la structure,  $p_{inc}$  sa polarisation, et  $\tau_{ee}$  est le temps de relaxation d'un électron par collision avec d'autres électrons.

La figure 5.2 (a) montre que la correction au premier ordre en fonction de  $K_n$  (ligne rouge) consiste en deux épaulements de largeur  $\hbar\omega_{inc}$  et d'amplitude  $K_n$ . Ces épaulements correspondent respectivement à une augmentation de la population des électrons et des trous "chauds" par rapport à l'équilibre thermodynamique. Remarquablement, l'équation (5.20) montre que ces corrections sont exactement localement des distributions de Fermi-Dirac avec un niveau de Fermi décalé de  $\pm\hbar\omega_{inc}$ . Notons également que  $K_n$  a été supposé constant et égal à 0.2 sur la figure pour simplifier l'illustration. En pratique,  $K_n$  peut varier sensiblement et une valeur typique est plutôt  $K_n \sim 10^{-9}$  pour une sphère d'or de 80 nm avec un intensité incidente de  $1 \text{ kW.cm}^{-2}$  à 532 nm<sup>7</sup>. L'écart à l'équilibre thermodynamique est donc assez faible, de sorte que la température d'équilibre des électrons reste relativement pertinente pour décrire leur distribution. Enfin, notons que le nombre adimensionné  $K_n$  est traditionnellement appelé le nombre de Knudsen dans le contexte d'une résolution perturbative de l'équation de Boltzmann au voisinage de l'équilibre. Comme dans le chapitre 4, ce nombre quantifie la distance à l'équilibre thermodynamique du gaz (ici d'électrons, dans le chapitre 4 de photons), et s'écrit comme le ratio d'un temps caractéristique du système et d'un temps de relaxation. Ici, ce qui met les électrons hors-équilibre est l'absorption de photons. Le temps nécessaire

7. Notons que cette très petite valeur légitime l'approximation d'utiliser la permittivité d'équilibre thermodynamique pour le calcul de la section efficace d'absorption dans la loi de Kirchhoff généralisée de l'équation (5.19).

au remplissage des  $\sim \rho_c \hbar\omega_{inc}$  états électroniques d'un épaulement<sup>8</sup> est donné par  $\hbar\omega_{inc}/(I_{inc}\sigma_{abs}[\hbar\omega_{inc}, p_{inc}])$ . Le temps de relaxation vers l'équilibre thermodynamique est quant à lui le temps de vie d'un électron sur un niveau électronique à cause des collisions avec d'autres électrons, soit  $\tau_{ee}(E)$ .

### Loi de Kirchhoff généralisée

A partir de l'expression de la distribution électronique montrée dans le paragraphe précédent, l'intégrale de la probabilité jointe de recombinaison sous pompage continu, notée  $\Theta^{cw}$ , s'écrit au 1<sup>er</sup> ordre en  $K_n$  (voir détails dans l'annexe 5.D) :

$$\Theta^{cw}(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} + \frac{2(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})}{\exp(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}) - 1} \frac{\hbar\omega_{inc}}{\hbar\omega} K_n^{eff}, \quad (5.22)$$

où on a défini le nombre de Knudsen effectif :

$$K_n^{eff} = \frac{4I_{inc}\sigma_{abs}(\hbar\omega_{inc}, p_{inc})\tau_{ee}(\mu_F)}{[\hbar\omega_{inc}]^2 \rho_c(\mu_F)} \times \frac{(\pi k_B T)^2}{(\hbar\omega_{inc})^2}. \quad (5.23)$$

Cette expression retrouve celle dérivée dans la référence [190], à l'exception du terme  $\hbar\omega_{inc}/\hbar\omega$  et d'une modification du nombre de Knudsen. Ces différences avec la référence [190] viennent du fait que  $K_n$  a été pris constant dans la référence, alors qu'ici un modèle a priori plus proche de la réalité est utilisé (voir détails dans l'annexe 5.D).

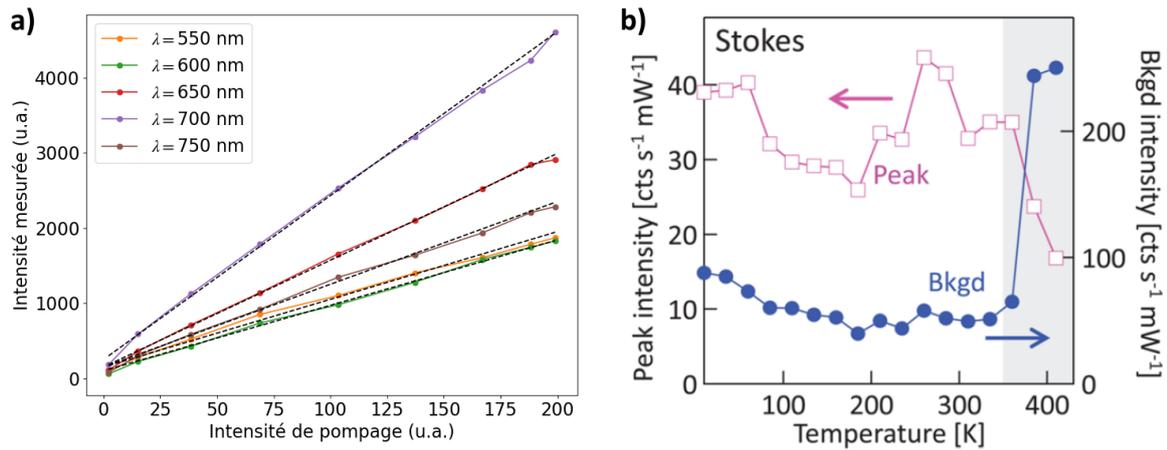
Le premier terme du membre de droite de l'équation (5.22) est à l'ordre 0 en  $K_n$ . Comme montré sur la figure 5.2 (b), ce terme implique des recombinaisons entre un électron et un trou tous deux pris sur la distribution de Fermi-Dirac. Cela correspond à la situation d'équilibre thermodynamique, ce qui est retrouvé analytiquement. La référence [190] a montré que ce terme est toujours négligeable devant le second à des températures proches de la température ambiante. Le second terme est d'ordre 1 en  $K_n$ , ce qui implique qu'un des porteurs d'une recombinaison soit un porteur "chaud". Les deux types de processus possibles sont illustrés sur la figure 5.2 (c). Analytiquement, le facteur 2 au numérateur du terme d'ordre 1 dans l'équation (5.22) vient de l'égalité de contribution entre ces deux processus.

Finalement, en injectant l'équation (5.22) dans l'équation (5.19), une généralisation de la loi de Kirchhoff sous pompage continu est obtenue (en ne conservant que l'ordre 1 en  $K_n^{eff}$ ) :

$$\frac{dP_e}{d\Omega_r} = \sigma_{abs,eq}(\omega, -\vec{u}_r, p) \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{2(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})}{\exp(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}) - 1} \frac{\hbar\omega_{inc}}{\hbar\omega} K_n^{eff}. \quad (5.24)$$

Pour finir, il est important de remarquer la présence du "potentiel chimique"  $\hbar\omega_{inc}$  dans la distribution de Bose-Einstein du membre de droite de l'équation (5.24). Ici, la situation est en fait similaire à celle d'un semiconducteur pompé en équilibre thermodynamique local, où chaque bande est décrite par une distribution de Fermi-Dirac avec son propre quasi-niveau de Fermi. En effet, pour le processus en bas à droite de

8. Notons que ceci n'est vrai qu'approximativement, car cela revient à négliger la dépendance en fréquence de la densité d'états électroniques entre  $\mu_F$  et  $\mu_F + \hbar\omega_{inc}$ .



**Figure 5.3** – Panneau (a) : mesures expérimentales (points colorés) de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité de pompage à différentes longueurs d'ondes du spectre, pour un bâtonnet d'or éclairé à 532 nm. Les lignes en tirets noirs sont des ajustements par des fonctions affines de l'intensité de pompage. Un léger décalage à l'origine est observé, attribué au bruit de fond. Mesures effectuées par Remigiusz Trojanovic dans le groupe de Simon Vassant au CEA et présentées avec leur permission. Panneau (b) : intensité émise à 850 nm par une assemblée de pyramides inversées en or et recouverte de molécules, pompée à 785 nm. Le signal provenant des molécules (carrés roses) correspond à un pic d'émission bien distinct et donc facilement séparable d'un fond continu qui correspond à l'émission par le métal (ronds bleus). Dans la zone grisée, la température affecte les molécules et la rugosité de la surface, de sorte que les mesures ne sont plus fiables. Figure reproduite à partir de la référence [185] (sous licence Creative Commons CC-BY agreement).

la figure 5.2 (c), le trou suit une distribution de Fermi-Dirac avec le niveau de Fermi du métal  $\mu_F$ , pendant que l'électron suit une distribution de Fermi-Dirac avec un niveau de Fermi modifié en  $\mu_F + \hbar\omega_{inc}$ , identifiable à un quasi-niveau de Fermi. Cette analogie explique la présence du potentiel chimique égal à la différence des quasi-niveaux de Fermi effectifs des électrons et des trous<sup>9</sup>. Cette remarque est en fait le maillon qui relie ce chapitre aux autres études entreprises dans cette thèse.

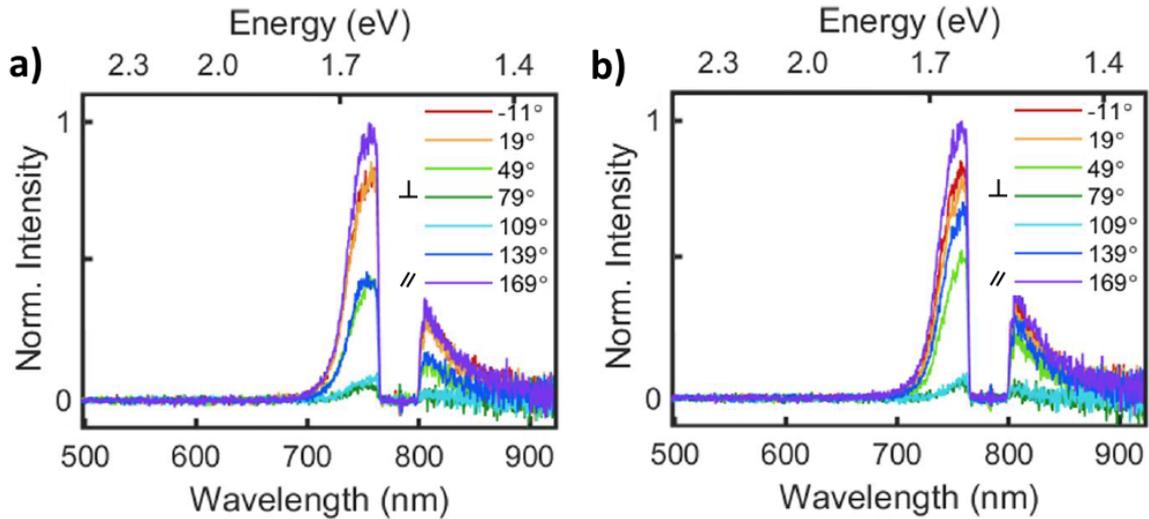
### 5.3.2 . Comparaison avec la littérature

#### Dépendance de la partie Stokes du spectre en fonction de la puissance de pompage et de la température

La partie Stokes du spectre correspond à la partie du spectre à plus basse fréquence (resp. plus haute longueur d'onde) que la fréquence (resp. longueur d'onde) du laser de pompe. La partie anti-Stokes est la partie opposée. Dans cette section, nous nous concentrerons sur la dépendance de la partie Stokes du spectre en fonction de la puissance de pompage et de la température. Nous commencerons par rappeler ce qui est observé expérimentalement.

Comme montré sur la figure 5.3 (a), l'intensité émise à une longueur d'onde donnée du côté Stokes du spectre a une dépendance linéaire en fonction de la puissance de pompage. Cette photoluminescence est donc a priori un processus d'émission suivant l'absorption d'un photon, excluant les processus d'absorption à deux pho-

9. Il faut par ailleurs insister sur le fait qu'ici la population d'électrons chauds en équilibre thermodynamique local "effectif" existe malgré l'absence d'un gap dans la densité d'états électroniques. Cela est rendu possible par le pompage continu qui compense en permanence la thermalisation avec le reste de la population électronique.



**Figure 5.4** – Spectres d'émissions pour (a) différentes polarisations d'émission, (b) différentes polarisations de pompage. La structure est un nanobâtonnet d'or, éclairée par un laser à 785 nm. 169° (resp. 79°) correspond à la polarisation parallèle (resp. perpendiculaire) au bâtonnet. Reprinted (adapted) with permission from [180]. Copyright 2019 American Chemical Society.

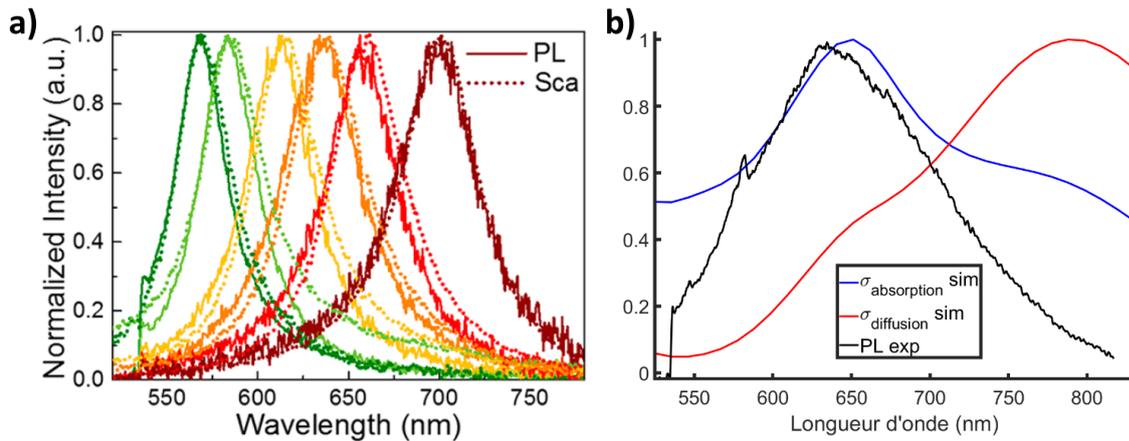
tons dans l'émission. Notons que sur cette figure, la longueur d'onde du laser de pompe est 532 nm. Comme nous le verrons plus bas, dans ces conditions, l'émission résulte de la contribution des recombinaisons intrabandes mais aussi interbandes. Il est donc important de remarquer que des résultats similaires sont obtenus expérimentalement en excluant toute contribution des transitions interbandes [186, 189]. Par ailleurs, lorsque le pompage augmente, la température d'une nanostructure<sup>10</sup> est susceptible d'augmenter. Le fait que la variation de l'émission soit linéaire avec le pompage exclut également une dépendance du spectre Stokes avec la température. Cet argument est confirmé sur la figure 5.3 (b), où l'intensité émise du côté Stokes (points bleus) varie faiblement en changeant la température du substrat de la particule (la zone grise étant exclue), toutes choses égales par ailleurs.

**Remarquablement, la loi de Kirchhoff généralisée (équation (5.24)) modélise parfaitement la dépendance linéaire en fonction du pompage [190] et l'indépendance vis-à-vis de la température du spectre Stokes.** En effet, l'intensité de pompage apparaît uniquement dans le nombre de Knudsen effectif, soit  $K_n^{eff} \propto I_{inc}$ . Cette dépendance ne varie pas avec la fréquence, ce qui est en accord avec ce qui est observé expérimentalement. Par ailleurs, du côté Stokes on a  $2(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}) / [\exp(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}) - 1] \approx 2(\hbar\omega_{inc} - \hbar\omega)$ , qui est donc indépendant de la température. De plus, d'après la théorie des liquides de Fermi, il est montré dans l'annexe 5.D que  $K_n^{eff}$  est indépendant de la température. La loi de Kirchhoff généralisée prédit donc que la partie Stokes du spectre est indépendante de la température, en accord avec les mesures expérimentales.

### Dépendance en fonction de la polarisation

Passons à présent à la dépendance de l'émission en fonction de la polarisation. La figure 5.4 (a) représente l'évolution expérimentale du spectre en fonction de la

10. Nous discuterons plus loin s'il faut parler de la température des électrons ou de celle du réseau.



**Figure 5.5** – Panneau (a) : spectre d'émission (lignes pleines) comparé à la section efficace de diffusion (pointillés) correspondante, pour différentes nanoparticules. Les nanoparticules sont des nanobâtonnets en argent de longueur allant de 80 à 100 nm et de 23 nm de diamètre. La longueur d'onde du laser de pompe est 532 nm. Reprinted (adapted) with permission from [186]. Copyright 2016 American Chemical Society. Panneau (b) : spectre d'émission expérimental (ligne noire) d'une nanosphère avec un coeur en silice d'environ 165 nm de diamètre et une coquille d'or d'environ 18 nm d'épaisseur, pompée à 532 nm. Une simulation de la section efficace d'absorption (ligne bleue) et de diffusion (ligne rouge) est tracée pour comparaison. Les mesures expérimentales ont été effectuées par Remigiusz Trojanovic dans le groupe de Simon Vassant au CEA et présentées avec leur permission.

polarisation d'émission pour un nanobâtonnet d'or éclairé à 785 nm. La fréquence de résonance du mode longitudinal du bâtonnet est environ de 750 nm. Il est clair que l'émission est maximale lorsque le polariseur est parallèle au bâtonnet, ce qui indique que l'émission a lieu via le plasmon longitudinal. Sur le panneau (b), les spectres sont maintenant obtenus pour différentes polarisations du laser de pompe, et sont similaires à ceux du panneau (a). Cela signifie que l'absorption du faisceau du laser de pompe a également lieu via le plasmon longitudinal.

**La loi de Kirchhoff généralisée est en accord avec le fait que la dépendance en polarisation du spectre est celle des résonances plasmon.** En effet, l'équation (5.24) montre que la polarisation de la lumière émise est entièrement contrôlée par la section efficace d'absorption, c'est-à-dire par les résonances plasmons. Par ailleurs, l'équation (5.23) montre que l'information sur la polarisation du laser de pompe est contenue dans la section efficace d'absorption à la longueur d'onde du faisceau incident. Encore une fois, cette absorption est directement dictée par les résonances plasmon.

## Spectre Stokes

### 1-Spectre Stokes et section efficace d'absorption :

Une caractéristique remarquable du spectre Stokes est sa grande similarité avec la section efficace de diffusion<sup>11</sup>, comme illustré sur la figure 5.5 (a). Il faut toute-

11. Expérimentalement, il s'agit plus exactement d'une mesure de la lumière diffusée par la structure sous illumination par une lampe blanche, dans une configuration de microscopie en champ sombre. Si l'ouverture numérique du dispositif de collection de la lumière diffusée est grand, le signal mesuré correspond approximativement à la section efficace de diffusion.

fois noter que pour des géométries élémentaires de particules (sphère, bâtonnet), comme c'est le cas sur la figure, la section efficace de diffusion et celle d'absorption ont une forme similaire. Or des géométries plus complexes ont très peu été explorées dans la littérature<sup>12</sup>. La question de savoir à quelle section efficace (diffusion, absorption ou extinction) le spectre d'émission doit être relié est ainsi encore ouverte [183].

**La loi de Kirchhoff généralisée (5.24) montre que la section efficace à laquelle devraient être comparés les spectres expérimentaux est celle d'absorption.** De plus, cette prédiction est en accord avec les données expérimentales montrées sur la figure 5.5 (b). Ces données montrant le spectre d'émission d'une particule sphérique avec un coeur en silice et une coquille d'or nous ont été communiquées par Simon Vassant, chercheur au CEA. Pour cette géométrie, nous avons pu simuler les sections efficaces d'absorption et de diffusion. La figure 5.5 (b) montrent que les résonances de ces deux sections efficaces sont fortement différentes. Remarquablement, le spectre d'émission suit la section efficace d'absorption alors qu'il s'écarte nettement de celle de diffusion.

## 2-Comparaison quantitative

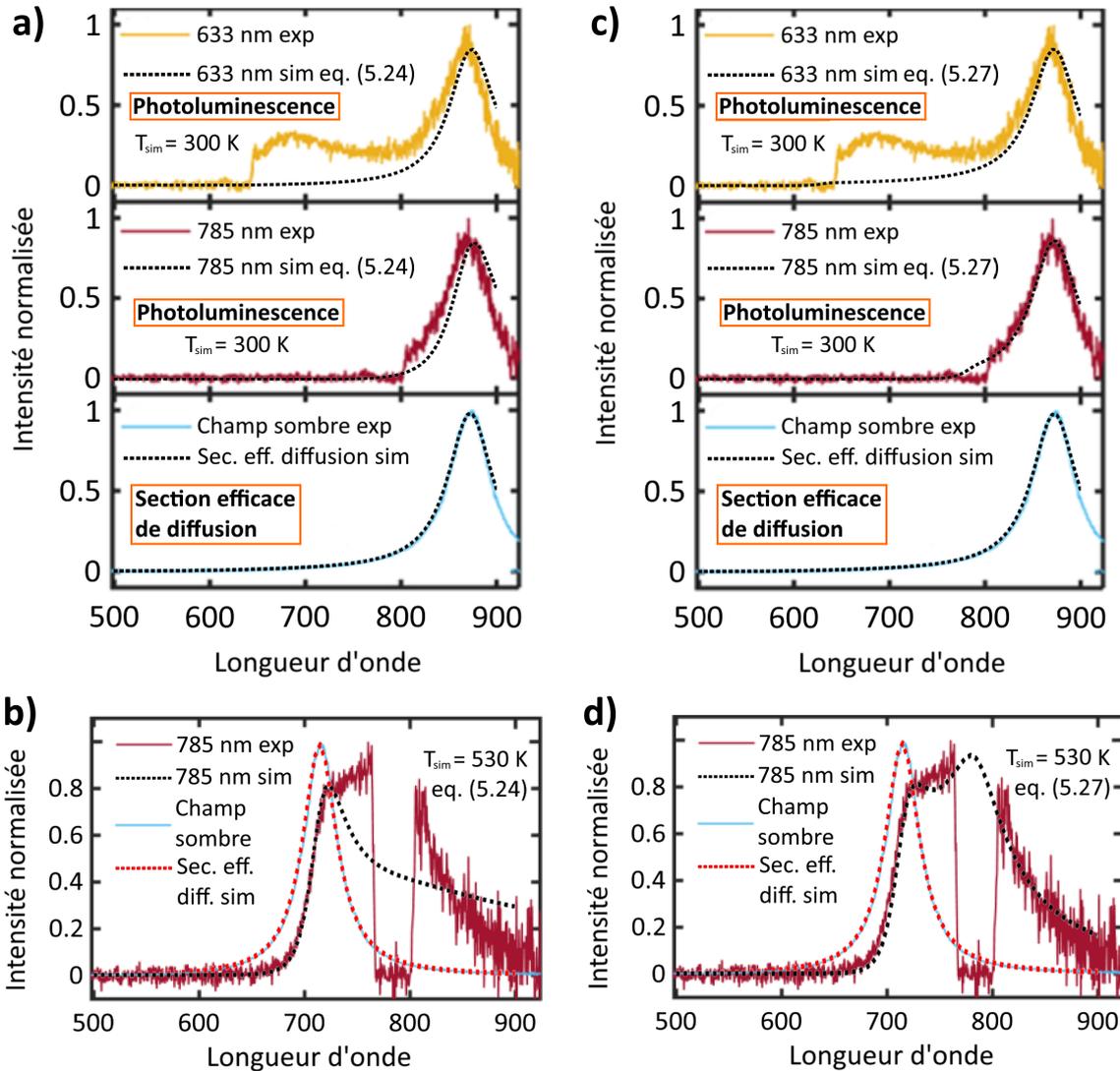
Passons maintenant à une comparaison quantitative entre la loi de Kirchhoff généralisée et des mesures expérimentales du spectre Stokes.

L'utilisation de la loi de Kirchhoff généralisée nécessite le calcul de la section efficace d'absorption. Pour cela, un code basé sur la méthode des éléments finis a été utilisé, fourni par l'ingénieur de recherche du laboratoire Mondher Besbes. Ce code permet le calcul de la section efficace d'absorption et de diffusion d'un objet nanométrique (typiquement entre 20 et 200 nm). La géométrie expérimentale est prise en compte de manière précise, incluant notamment la présence d'un substrat sous une particule. La procédure décrite dans l'annexe 5.E permet alors de calculer le spectre dans des conditions comparables à l'expérience.

Le résultat d'une comparaison pour la partie Stokes du spectre entre des données expérimentales [189] et des simulations avec la loi de Kirchhoff généralisée est montré sur la figure 5.6 (a). La particule est un bâtonnet d'or, dont la résonance longitudinale se trouve vers 880 nm. Le panneau inférieur montre que la section efficace de diffusion simulée est en excellent accord avec la mesure par microscopie en champ sombre. Cela justifie d'avoir identifié les deux quantités, et justifie également la validité de la procédure de simulation décrite dans l'annexe 5.E. **Le panneau supérieur et le panneau du milieu de la figure 5.6 (a) correspondent respectivement à une longueur d'onde du laser de pompe de 633 nm et 785 nm. Pour ces deux comparaisons, l'accord entre la loi de Kirchhoff généralisée et la mesure est convenable dans la plage 785-1000 nm.**

Au-delà du bon accord global que montre cette comparaison, discutons maintenant deux points où la loi de Kirchhoff est mise en défaut. Le premier concerne la partie du spectre entre 633 et 785 nm sur le panneau supérieur. La mesure présente une bosse nette entre 650 et 750 nm qui n'est pas du tout reproduite par la loi de Kirchhoff. Ce point est cependant à relativiser. En effet, la référence [189] attribue

12. A l'exception notable des références [201] et [202] qui ont étudié le cas de deux nanodisques couplés, mais sans conclure sur cette question.



**Figure 5.6** – Comparaisons simulations/expériences en régime de pompage monochromatique continu. Les simulations correspondent aux courbes en pointillés et les données expérimentales à celles en lignes pleines. Les courbes en ligne pleine bleue sont des mesures par microscopie en champ sombre de la lumière diffusée. Elles sont comparées à une simulation de la section efficace de diffusion. Les courbes en ligne pleine rouge sombre (resp. jaune) sont des mesures de photoluminescence sous pompage à 785 nm (resp. 633 nm). Les structures étudiées sont des bâtonnets d'or (longueur  $\sim 85$  nm, diamètre  $\sim 19$  nm pour les panneaux (a),(c). Longueur  $\sim 75$  nm, diamètre  $\sim 25$  nm pour les panneaux (b),(d)). Le modèle de Kirchhoff généralisé (resp. phénoménologique) de l'équation (5.24) (resp. équation (5.27), avec  $g(\omega) = C \times \arctan((\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/(k_B T))$ ) est utilisé dans les panneaux (a) et (b) (resp. (c) et (d)). La température  $T_{sim} = 300$  K (resp.  $T_{sim} = 530$  K) est utilisée pour les panneaux (a),(c) (resp. (c),(d)). Panneaux (a),(c) : Reprinted (adapted) with permission from [189]. Copyright 2018 American Chemical Society. Panneaux (b),(d) : Reprinted (adapted) with permission from [180]. Copyright 2019 American Chemical Society.

ce pic additionnel à des recombinaisons interbandes entre la bande de conduction et la bande  $d$  de l'or. Cet argument se base sur le fait que le seuil des transitions interbande se situe à environ 650 nm [203]. Le pompage à 633 nm permet donc l'excitation d'électrons chauds par ce canal. De plus, ce pic secondaire n'est pas observé sous excitation à 785 nm. **Sachant que la loi de Kirchhoff généralisée ne modélise que l'émission par les transitions intrabandes, l'échec de la modélisation de l'émission entre 650 et 750 nm sous excitation à 633 nm suggère que son origine est une contribution des transitions interbandes.**

**Le second point de divergence entre la loi de Kirchhoff généralisée et la mesure est un léger décalage vers le rouge de la simulation par rapport à la mesure dans l'intervalle 785-1000 nm, observé dans les deux panneaux supérieurs de la figure 5.6 (a). En fait, la loi de Kirchhoff généralisée va à l'inverse de la tendance observée expérimentalement.** En effet, d'une part, on distingue sur la figure 5.5 (a) un petit décalage vers le bleu (d'environ 10 nm) du pic de l'émission par rapport au pic de la section efficace de diffusion. Ce décalage a été remarqué dans de nombreuses autres publications avec différents métaux et géométries [171, 204, 184, 201, 186]. La référence [201] a aussi montré que ce décalage persiste si la comparaison est faite par rapport au pic de la section efficace d'absorption. Ce décalage semble donc physiquement significatif. D'autre part, dans l'équation (5.24), la section efficace d'absorption est multipliée par le terme  $\omega^3(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/[\exp((\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/(k_B T)) - 1]$ <sup>13</sup>, dont la variation avec la longueur d'onde est montrée sur la figure 5.8 (a). On voit que ce terme est croissant sur la plage 785-1000 nm. Par conséquent, il a tendance à décaler vers le rouge le pic du spectre d'émission par rapport à celui de la section efficace d'absorption ou de diffusion.

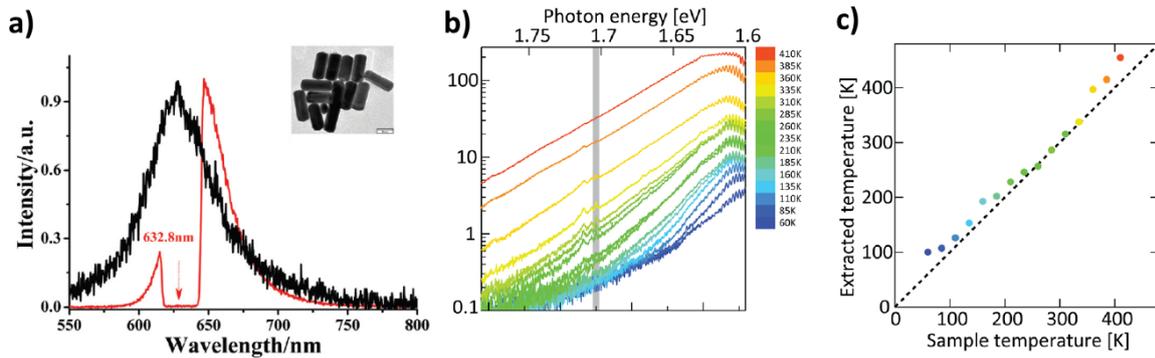
## Spectre anti-Stokes

### 1-Décroissance exponentielle du spectre anti-Stokes

Du côté anti-Stokes, les spectres d'émission expérimentaux sont caractérisés par une décroissance rapide pour les longueurs d'onde plus basses que celle du laser et du pic de la section efficace de diffusion, comme illustré sur la figure 5.7 (a). Remarquablement, la référence [177] a montré en 2014 que cette décroissance est bien ajustée par la fonction  $\exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_0})$  où  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon et  $T_0$  est un paramètre d'ajustement. Cette décroissance exponentielle (i.e. une décroissance linéaire en échelle semilogarithmique) est illustrée sur la figure 5.7 (b) [185]. La figure 5.7 (c) montre par ailleurs l'excellente corrélation entre le paramètre d'ajustement  $T_0$  extrait avec les données du panneau (b) et la température de la nanostructure d'or, contrôlée en la plaçant dans un cryostat. Cela démontre que le paramètre d'ajustement  $T_0$  est une température.

**Remarquablement, dans la partie anti-Stokes, le terme  $1/[\exp(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}) - 1]$  dans l'équation (5.24) se simplifie en  $\exp(-\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T})$ . La loi de Kirchhoff généralisée retrouve ainsi la dépendance en fréquence de la partie anti-Stokes du spectre [190].**

13. Le terme  $\omega^3$  vient d'une part du terme en  $\omega^2/(8\pi^3 c^2) \times \hbar\omega_{inc}/\hbar\omega$  de l'équation (5.24), et d'autre part de la relation entre les densités d'états  $d\omega \propto \omega^2 d\lambda$  qu'il faut prendre en compte quand les données sont tracées en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

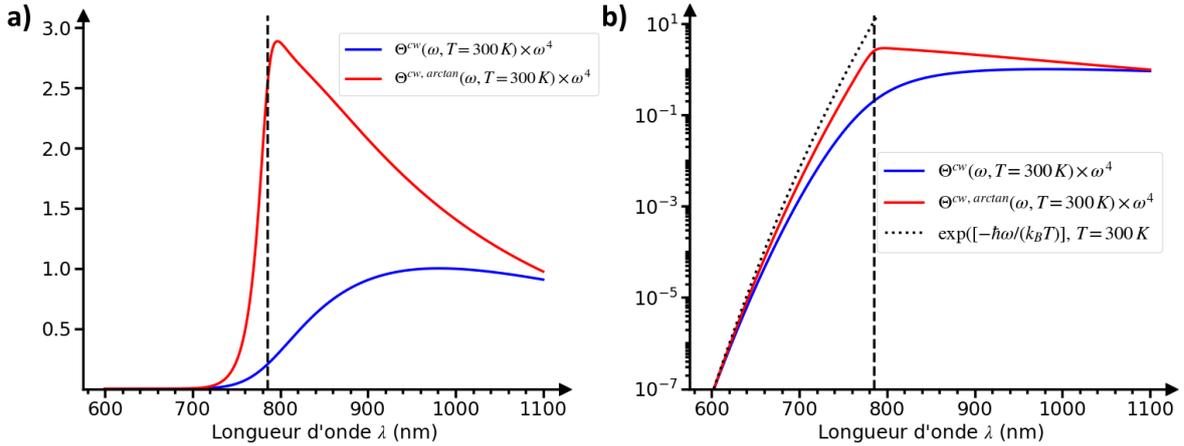


**Figure 5.7** – Panneau (a) : spectre d'émission d'un nanobâtonnet d'or pompé à 633 nm (ligne rouge). La partie anti-Stokes décroît beaucoup plus vite que la partie Stokes quand on s'éloigne de la longueur d'onde du laser. La courbe noire correspond à une mesure de la section efficace de diffusion. Reprinted (adapted) with permission from [205]. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry. Panneau (b) : spectres anti-Stokes d'une surface couverte de pyramides inversées en or et recouverte de molécules, pompée à 785 nm. Les spectres sont tracés en fonction de l'énergie, pour différentes températures de l'or imposées par chauffage du substrat. La zone grise indique la ligne de diffusion Raman des molécules. Le reste de l'émission provient du métal. La linéarité de la décroissance des spectres en échelle semi-logarithmique montre qu'ils peuvent être ajustés par la fonction  $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$ , où  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon et  $T$  le paramètre d'ajustement homogène à une température. Le panneau (c) montre la corrélation entre les températures ajustées (ordonnée) sur le panneau (b) et les températures imposées à la structure. Panneaux (b),(c) : figures reproduites à partir de la référence [185] (sous Creative Commons CC-BY agreement).

## 2-Température mesurée via le spectre anti-Stokes : électrons ou phonons ?

Revenons maintenant sur la nature de la température. Il est connu que sous pompage les électrons et les phonons du métal peuvent avoir des températures différentes, i.e. ils peuvent être chacun en équilibre thermodynamique local. Dans le cadre du domaine émergent de la thermométrie anti-Stokes [183], c'est-à-dire de la mesure de la température à partir de l'ajustement du spectre d'émission anti-Stokes, il est crucial de savoir quelle est la température qui est mesurée.

A ce jour, la plupart des expériences ont été menées avec un pompage faible, de sorte que la différence entre la température des électrons et des phonons est négligeable. Cet "avantage" du point de vue de la thermométrie a en revanche entravé l'émergence d'un consensus sur le fait que  $T$  soit la température des électrons [177, 185] ou celle des phonons [27]. Les données expérimentales les plus récentes utilisant des pompages plus élevés [180] suggèrent toutefois que  $T$  est la température des électrons. En effet, les températures mesurées dans cette référence sont élevées et incohérentes avec des estimations de la température des phonons. **Au-delà de ces mesures, le modèle basé sur les transitions intrabandes de la référence [190] et que nous développons ici fournit un argument théorique en faveur du fait que la température  $T$  est la température des électrons.** En effet, les calculs développés dans l'annexe 5.D montrent que la dépendance en température du terme exponentiellement décroissant est un héritage direct de la température incluse dans la distribution de Fermi-Dirac des électrons.



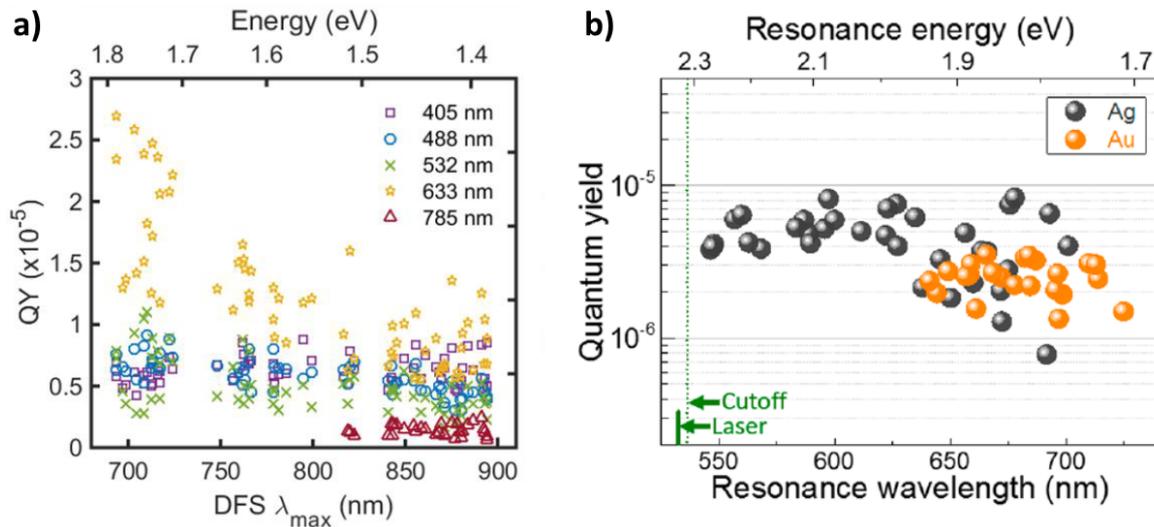
**Figure 5.8** – Variations de la fonction  $\omega^3(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/[\exp((\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/(k_B T)) - 1]$  (ligne bleue), en échelle linéaire (a), et semilogarithmique (b). La ligne rouge montre les variations de la fonction  $\omega^3 g(\hbar\omega)/[\exp((\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/(k_B T)) - 1]$  dans le cas où  $g(\hbar\omega) = \arctan((\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/(k_B T))$ . Les courbes rouges et bleues sont normalisées de sorte à être égales à 600 nm, et le maximum de la courbe bleue est normalisé à 1. Sur le panneau (b), la courbe en pointillés noire indique la fonction  $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$ . Paramètres :  $\lambda_{inc} = 785$  nm (ligne en tirets noirs),  $T = 300$  K.

### Comparaison simultanée du spectre Stokes et anti-Stokes

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que la comparaison de la loi de Kirchhoff généralisée à des mesures expérimentales fonctionne relativement bien du côté Stokes ainsi que du côté anti-Stokes. Cependant, une question qui reste en suspens est la capacité de la loi de Kirchhoff à s'accorder simultanément du côté Stokes et anti-Stokes avec les mesures expérimentales.

Sur la figure 5.6 (b), un spectre d'émission expérimental [180] est montré, dans le cas où la résonance plasmon est légèrement décalée vers le bleu par rapport à la longueur d'onde du laser de pompe. Cela permet de compenser partiellement la décroissance rapide du spectre d'émission du côté anti-Stokes, et ainsi d'obtenir une émission relativement forte simultanément du côté Stokes et anti-Stokes. De plus, le pompage à 785 nm permet d'exclure toute contribution des transitions interbandes.

**Sur la figure 5.6 (b), la comparaison globale entre la simulation par la loi de Kirchhoff généralisée et la mesure donne un résultat mitigé, la partie anti-Stokes étant bien modélisée mais pas la partie Stokes.** Analysons de plus près ce résultat. Sur la plage de longueurs d'ondes  $\lambda < 720$  nm, l'accord est très bon, conformément à la section précédente. En effet, la figure 5.8 (b) montre que cet intervalle correspond à la partie où la fonction  $\omega^3(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/[\exp((\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})/(k_B T)) - 1]$  est proche de la décroissance exponentielle en  $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$ . Notons que la normalisation de l'émission simulée a été choisie afin de favoriser cet accord. En revanche, pour des longueurs d'ondes  $\lambda > 720$  nm, il n'y a pas d'accord. Cet écart entre la simulation et la mesure est imputable au terme en  $\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}$  dans l'équation (5.24). En effet, dans la gamme de longueurs d'ondes 720-785 nm, la croissance de ce terme est trop lente. Ainsi, la figure 5.6 (b) montre que dans cette gamme la résonance plasmon domine le spectre. Par ailleurs, comme montré sur la figure 5.8 (a), pour  $\lambda > 850$  nm, cette croissance persiste, ce qui ralentit la convergence vers 0 de l'émission. Finalement, notons qu'un choix de normalisation différent permettrait d'améliorer un peu l'accord entre la simulation et l'expérience dans la partie Stokes, mais ce serait



**Figure 5.9** – Rendements. Panneau (a) : rendement de bâtonnets d'or (diamètre  $\sim 18$  nm, longueur 70-100 nm) en fonction de la longueur d'onde de la résonance plasmon longitudinale (en abscisse) mesurée par imagerie en champ sombre (Dark Field Scattering), pour différentes longueurs d'onde du laser de pompe (carré, rond, croix etc). Des spectres typiques des bâtonnets utilisés sont montrés sur la figure 5.6 (a). Reprinted (adapted) with permission from [189]. Copyright 2018 American Chemical Society. Panneau (b) : rendement de bâtonnets d'argent (ronds gris sur la figure; diamètre  $\sim 23$  nm, longueur 80-100 nm) en fonction de la longueur d'onde de la résonance plasmon longitudinale (en abscisse). Reprinted (adapted) with permission from [186]. Copyright 2016 American Chemical Society.

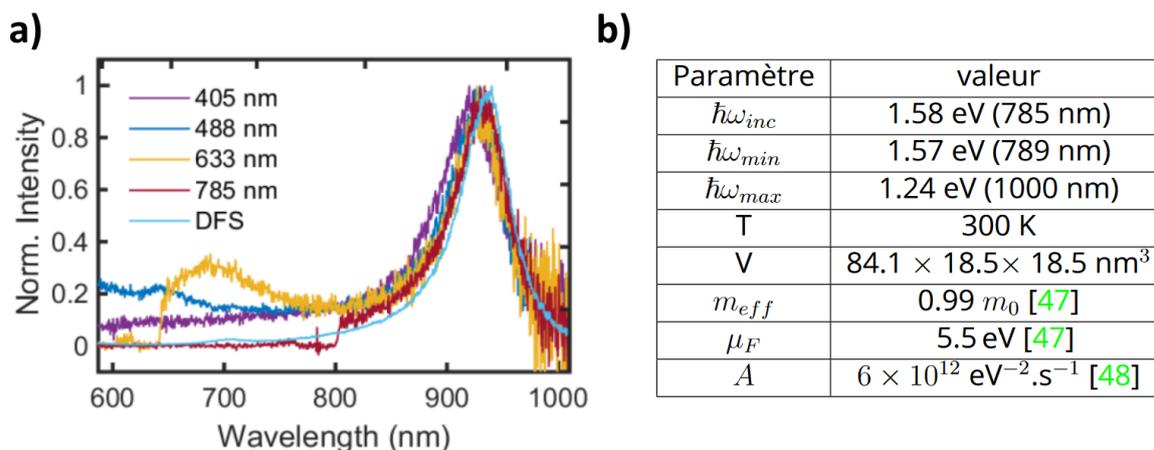
alors au détriment de l'accord dans la partie anti-Stokes.

### Rendement

Dans cette section, après avoir décrit les différentes mesures du rendement qui existent dans la littérature, nous comparerons le rendement expérimental et simulé.

Le rendement considéré ici est le ratio entre le nombre de photons émis par une structure et détectés par le dispositif de mesure dans une certaine gamme spectrale d'une part, et le nombre de photons absorbés par la structure à la longueur d'onde de pompage d'autre part. Il en existe de nombreuses estimations dans la littérature. La première à avoir été faite sur des particules uniques, des nanosphères d'or, a montré un rendement d'environ  $\sim 3 \times 10^{-7}$ , approximativement invariant en fonction du diamètre (allant de 5 à 80 nm) [170]. Il a par ailleurs été montré que les bâtonnets ont un rendement plus élevé que les sphères, toutes choses égales par ailleurs [204]. Pour des bâtonnets, le rendement est aussi trouvé relativement indépendant de leur longueur. Ceci est montré sur la figure 5.9 (a), où l'abscisse correspond à la longueur d'onde de la résonance de la section efficace de diffusion des bâtonnets, qui est elle-même reliée à la longueur des bâtonnets (plus le bâtonnet est long, plus la résonance est décalée vers le rouge)<sup>14</sup>. La figure 5.9 (a) montre également que la valeur du rendement de bâtonnets d'or varie de manière importante avec la longueur d'onde de pompage [189]. Il est probable qu'une contribution des transitions interbandes en soit à l'origine. Notons ainsi que dans le cas de l'excitation à 785 nm, qui exclut

14. Notons que la courbe jaune doit être mise à part du fait de la proximité de la résonance et de la longueur d'onde de pompage.



**Figure 5.10** – Panneau (a) : Spectres d’émissions d’un nanobâtonnet d’or pour différentes longueurs d’ondes du laser de pompe. La section efficace de diffusion est tracée en bleu (DFS dans la légende). La taille du nanobâtonnet est d’environ 100 nm de long et 18 nm de diamètre. Reprinted (adapted) with permission from [189]. Copyright 2018 American Chemical Society. Panneau (b) : Récapitulatif de la valeur des paramètres utilisés dans le calcul du rendement. La valeur de  $A$  a été déterminée en faisant un ajustement des données présentées dans la référence [206] par une lorentzienne, qui est la forme prédite par la théorie des liquides de Fermi de Landau.

la contribution des transitions interbandes, le rendement est le plus faible. Pour un nanobâtonnet d’or, le rendement des transitions interbandes est donc de l’ordre de  $1 \times 10^{-6}$ . Pour un nanobâtonnet d’argent<sup>15</sup>, la figure 5.9 (b) montre que ce rendement est de l’ordre de  $5 \times 10^{-6}$  [186]. Enfin, soulignons le fait que ces valeurs doivent être regardées en ordre de grandeur seulement. En effet, les figures montrent une certaine dispersion des valeurs, probablement imputable à l’inhomogénéité des formes et tailles des particules pour une même longueur d’onde de résonance. De plus, la configuration de la détection de la photoluminescence (microscope inversé ou non) peut mettre en jeu des effets d’exaltation de la densité d’états locale par le substrat qui modifie substantiellement les résultats.

Comparons à présent le rendement expérimental à celui prédit par la loi de Kirchhoff généralisée, pour les données montrées sur la figure 5.10 (a) (ligne rouge) [189]. Le rendement expérimental correspondant à ces données est  $\eta_{exp} \sim 1 \times 10^{-6}$  [189]. A priori, ces données sont particulièrement adaptées à une comparaison. D’une part, l’excitation à 785 nm exclut la contribution des transitions interbandes. D’autre part, la figure 5.6 (a) montre que ce type de spectre avec la résonance plasmon loin dans la partie Stokes (ici vers 920 nm) est relativement bien reproduit par la loi de Kirchhoff généralisée.

Du côté de la loi de Kirchhoff généralisée, les équations (5.24) et (5.23) permettent

15. Le seuil interbande de l’argent est vers 400 nm [198], donc seules les transitions intrabandes contribuent ici.

d'exprimer le rendement simulé  $\eta_{sim}$  comme :

$$\eta_{sim} = \frac{4\tau_{ee}(\mu_F, T)[k_B T]^2}{[\hbar\omega_{inc}]^4 \rho_c(\mu_F)} \times \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \left[ \sum_p \int_{\text{O.N.}} \sigma_{abs,eq}(-\vec{u}_r, \omega, p) d\vec{u}_r \right] \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{2(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}\right) - 1} \frac{\hbar\omega_{inc}}{\hbar\omega} d\omega, \quad (5.25)$$

où  $\omega_{min/max}$  est la fréquence inférieure/supérieure d'intégration du spectre et O.N. désigne l'intégration sur toutes les directions correspondant à l'Ouverture Numérique du dispositif de détection. Dans cette équation tous les paramètres sont bien connus, excepté la densité d'états électroniques et le temps de relaxation. Pour simplifier, un modèle de bandes paraboliques est adopté pour les niveaux d'énergie du métal proches du niveau de Fermi, ce qui donne  $\rho_c(E = \mu_F) = (V/2\pi^2) \times (2m_{eff}/\hbar^2)^{3/2} \times \sqrt{\mu_F}$ , avec  $m_{eff}$  la masse effective de l'électron. Pour le taux de relaxation par collisions électron-électron  $\tau_{ee}$ , l'expression donnée par la théorie des liquides de Fermi de Landau [207] est utilisée. Au niveau de Fermi, on obtient  $\tau_{ee}(E = \mu_F, T) = 1/[A(\pi k_B T)^2]$  où  $A$  est une constante. Un récapitulatif des valeurs des paramètres utilisés pour notre calcul est donné dans la figure 5.10 (b). Au final, le rendement simulé est :

$$\eta_{sim} \sim 8 \times 10^{-8}. \quad (5.26)$$

**La valeur du rendement calculé avec la loi de Kirchhoff généralisée  $\eta_{sim} \sim 8 \times 10^{-8}$  est ainsi inférieure à la valeur expérimentale  $\eta_{exp} \sim 1 \times 10^{-6}$ .** Cet écart montre que l'amplitude absolue de l'émission n'est pas bien calculée avec la loi de Kirchhoff généralisée. Cela rejoint la conclusion de la section précédente où nous avons montré qu'il est nécessaire de faire un choix de normalisation pour obtenir un bon accord avec soit la partie Stokes soit la partie anti-Stokes du spectre.

### 5.3.3 . Amélioration phénoménologique de la loi de Kirchhoff

Dans la section précédente, nous avons effectué une comparaison entre des simulations faites avec la loi de Kirchhoff généralisée et des données expérimentales. Nous avons vu que cette loi permet d'expliquer avec succès la plupart des motifs d'émission. Cependant, trois limites de la loi de Kirchhoff généralisée ont été identifiées : (I) la loi de Kirchhoff généralisée introduit un léger décalage vers le rouge du spectre d'émission dans la partie Stokes comparé à la section efficace d'absorption/de diffusion, qui va à l'encontre de la tendance observée expérimentalement; (II) la loi de Kirchhoff généralisée ne permet pas de modéliser la partie Stokes et anti-Stokes du spectre simultanément; (III) le rendement calculé avec la loi de Kirchhoff généralisée est plus de 10 fois inférieur à celui mesuré expérimentalement dans les mêmes conditions. Selon toute vraisemblance, ces limites apparaissent en raison des approximations drastiques sur la dépendance en fréquence de la densité d'états et des éléments de matrice faites pour obtenir cette loi. Dans le paragraphe "Comparaison simultanée du spectre Stokes et anti-Stokes", nous avons vu plus spécifiquement que ce qui entrave un bon accord entre simulation et expérience est le terme en  $\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}$  dans l'équation (5.24). Dans cette section, notre but est ainsi

d'améliorer l'accord avec l'expérience en utilisant une loi de Kirchoff corrigée phénoménologiquement sous la forme :

$$\frac{dP_e}{d\Omega_r} = \sigma_{abs,eq}(\omega, -\vec{u}_r, p, T) \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2} \frac{g(\omega)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}\right) - 1} K_n^{eff}, \quad (5.27)$$

où  $g(\hbar\omega)$  est une fonction phénoménologique à déterminer.

La fonction  $g$  doit répondre à plusieurs critères. D'une part, quand  $|\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}| \lesssim k_B T$ , il faut que  $g(\hbar\omega) \approx C(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})$ , de sorte à compenser la divergence du terme de Bose-Einstein. La fonction doit également changer de signe entre le côté Stokes et anti-Stokes du spectre. Du côté anti-Stokes, sa variation doit être faible comparée à la décroissance exponentielle du terme de Bose-Einstein. Dans la partie Stokes,  $g(\hbar\omega)$  ne doit pas être croissante quand la fréquence diminue. Raisonnablement, les fonctions à tester en premier sont donc des fonctions antisymétriques et constantes loin de  $\omega = \omega_{inc}$ . De plus, la transition entre les valeurs asymptotiques en  $\omega \gg \omega_{inc}$  et  $\omega \ll \omega_{inc}$  doit se faire sur une énergie de l'ordre de  $k_B T$  autour de  $\hbar\omega_{inc}$ . Cela correspond par exemple à la fonction arc tangente, tangente hyperbolique ou encore la fonction erreur de Gauss.

### Modélisation du spectre

Sur les figures 5.6 (c),(d), la comparaison quantitative du spectre des paragraphes précédents est reproduite en utilisant la fonction :

$$g(\omega) = C \times \arctan\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}\right), \quad (5.28)$$

où  $C$  est une constante.

Sur la figure 5.6 (c), la comparaison est faite dans le cas où la résonance plasmonique est nettement dans la partie Stokes du spectre. Dans le cas du pompage à 785 nm, l'accord est excellent. En particulier, le décalage vers le bleu du pic d'émission par rapport au pic de la section efficace de diffusion est maintenant bien restitué. Cela est dû au fait que la fonction arc tangente est constante sur cette partie du spectre, de sorte que la fonction  $\omega^3 g(\omega) / [\exp((\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}) / (k_B T)) - 1]$  est purement décroissante (voir la ligne rouge sur la figure 5.8). Pour le pompage à 633 nm, l'accord est bon dans la gamme 785-1000 nm, bien qu'un léger décalage vers le bleu du pic d'émission simulé par rapport à celui expérimental persiste. Dans la gamme 633-785 nm, il n'y a pas d'accord, encore une fois à cause de la contribution probable des transitions interbandes.

Le cas où l'accord est le plus impressionnant est celui où la résonance plasmonique est dans la partie anti-Stokes du spectre, montré sur la figure 5.6 (d). En effet, l'accord pour  $\lambda < 720$  nm est une nouvelle fois bon, mais l'accord pour les longueurs d'ondes plus élevées est à présent excellent également.

Notons pour finir que l'arc tangente n'est qu'une fonction parmi d'autres du même type susceptible de fonctionner. En effet, dans l'annexe 5.F, la même comparaison est effectuée avec la fonction erreur de Gauss et la fonction tangente hyperbolique, avec des résultats comparables.

En résumé, cette section décrit une correction phénoménologique de la loi de Kirchoff généralisée qui permet d'obtenir une modélisation excellente des spectres

d'émission expérimentaux. Ce résultat est encourageant car il suggère que le problème de la photoluminescence par les métaux peut être traité dans le cadre d'une loi de Kirchhoff généralisée, sans recourir à un traitement *ab initio* basé sur l'équation 5.13. Notons toutefois que le rendement n'a pas pu être estimé avec cette fonction phénoménologique car elle est définie à un facteur multiplicatif inconnu près.

## 5.4 . Résumé

La photoluminescence par un métal pompé par un laser est un phénomène connu depuis plus de 50 ans, dont l'explication demeure un problème ouvert. De nos jours, le cas particulier de la photoluminescence par des nanoparticules uniques sous pompage continu est au coeur de nouvelles applications, créant un fort intérêt pour des modèles théoriques permettant l'optimisation des propriétés de ces nanoparticules. Dans la partie proche-infrarouge du spectre, une nouvelle théorie a été proposée récemment [190]. Celle-ci repose sur l'émission par des processus intrabande, et mettant en jeu une distribution hors-équilibre des électrons. Cependant, cette théorie ne prend pas en compte l'aspect électromagnétique du problème, ce qui n'en fait pas un outil de conception utilisable. Dans ce chapitre, j'ai utilisé le cadre de l'électrodynamique fluctuante pour exhiber le lien entre la puissance rayonnée, l'absorption intrabande, et la distribution des électrons de conduction d'une structure métallique (équation (5.13)). Cette équation donne un cadre général pour calculer l'émission de manière quantitative, pour toute condition d'équilibre ou hors-équilibre des électrons. Une approximation de cette équation a ensuite permis d'établir une généralisation du théorème de Fluctuation-Dissipation à toute distribution hors-équilibre (équations (5.17), (5.18)). Ce théorème a permis de réécrire l'équation de la puissance émise sous la forme d'une loi de Kirchhoff généralisée (équation (5.19)), et ainsi d'en simplifier considérablement la mise en oeuvre.

Dans la troisième partie, le cas de la photoluminescence en régime de pompage continu a été étudié en détail. D'abord, en utilisant l'expression de la distribution électronique hors-équilibre calculée dans les références [191, 190], une expression analytique de la loi de Kirchhoff généralisée a été établie. Une comparaison point par point entre les données expérimentales de la littérature et les prédictions de la loi de Kirchhoff généralisée a ensuite été menée. En particulier, la loi de Kirchhoff généralisée s'est révélée être un outil très puissant pour la compréhension et la modélisation de la photoluminescence des métaux. En effet, en utilisant les codes fournis par Mondher Besbes pour le calcul des sections efficaces d'absorption et de diffusion, j'ai montré que : (i) la loi de Kirchhoff généralisée modélise parfaitement la dépendance linéaire en fonction du pompage (l'antériorité de ce résultat revient cependant à la référence [190]) et l'indépendance vis-à-vis de la température du spectre Stokes; (ii) la loi de Kirchhoff généralisée est en accord avec le fait que la dépendance en polarisation du spectre soit celle des résonances plasmon; (iii) la loi de Kirchhoff généralisée montre que la section efficace à laquelle devraient être comparés les spectres expérimentaux est celle d'absorption; (iv) l'accord entre la loi de Kirchhoff généralisée et la mesure est convenable quand la résonance plasmon est située dans la partie Stokes du spectre, à plus de  $\sim 50$  nm vers le rouge de la lon-

gueur d'onde du laser; (v) une contribution importante au spectre d'émission provenant des transitions interbandes est probable en-deçà de 650 nm; en effet, la loi de Kirchhoff généralisée, qui ne modélise que les transitions intrabandes, se trouve incapable d'expliquer certaines caractéristiques de l'émission dans cette gamme de longueurs d'ondes; (vi) la loi de Kirchhoff généralisée donne une justification théorique à la décroissance exponentielle de la partie Stokes du spectre observée expérimentalement (l'antériorité de ce résultat revient cependant à la référence [190]); (vii) la loi de Kirchhoff suggère que la température extraite de la partie anti-Stokes du spectre est celle des électrons et plutôt que celle des phonons (l'antériorité de ce résultat revient cependant à la référence [190]). Au-delà de ces succès, certaines limitations de la loi de Kirchhoff généralisée ont été identifiées. Ainsi, j'ai montré que : (I) la loi de Kirchhoff généralisée introduit un léger décalage vers le rouge du spectre d'émission dans la partie Stokes comparé à la section efficace d'absorption/de diffusion, qui va à l'encontre de la tendance observée expérimentalement; (II) la loi de Kirchhoff généralisée ne permet pas de modéliser la partie Stokes et anti-Stokes du spectre simultanément; (III) le rendement calculé avec la loi de Kirchhoff généralisée est plus de 10 fois inférieur à celui mesuré expérimentalement dans les mêmes conditions. Enfin, j'ai proposé une correction phénoménologique à la loi de Kirchhoff généralisée permettant d'améliorer considérablement la modélisation du spectre, et ainsi de remédier aux points (I) et (II). Cette correction simple suggère que le problème de la photoluminescence par les métaux peut être traité dans le cadre d'une loi de Kirchhoff généralisée.

### **Diffusion :**

Le travail présenté dans ce chapitre est l'objet d'un article en cours de rédaction :

**Aurelian Loirette-Pelous** and Jean-Jacques Greffet. Theory of photoluminescence by metals. *In preparation*, 2023

Il a également été présenté oralement en 2022 à la conférence "Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques" organisée par l'Université de Victoria, Canada.

# Annexes

## 5.A . Interaction électron-phonon-photon et interaction polaron-photon : équivalence des points de vue

Dans la section 5.2.1 "Remarque 1", nous avons montré que le calcul de la corrélation des densités de courant impose un point de vue d'interaction polaron-photon quant à la transition d'un électron vers un état d'énergie plus faible par émission d'un photon. Nous avons également discuté le fait qu'en pratique, le calcul du taux de ce type de transition est plutôt fait via une approche quantique imposant un point de vue électron-phonon-photon. Dans cette annexe, un calcul montrant l'équivalence des deux points de vue est proposé. Pour cela, nous commençons par calculer les fonctions d'ondes associées aux polarons. Ces fonctions d'ondes sont ensuite utilisées pour calculer la corrélation densités de courant. Le résultat du calcul montre explicitement l'équivalence avec le point de vue d'interaction électron-phonon-photon.

L'Hamiltonien prenant en compte les électrons, les phonons, ainsi que leurs interactions s'écrit [208] :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{e-pn}, \quad (5.29)$$

où

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k \hbar\omega_k c_k^\dagger c_k + \sum_q \hbar\Omega_q b_q^\dagger b_q, \quad (5.30)$$

et

$$\mathcal{H}_{e-pn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} F_a(q) c_{k-q}^\dagger c_k (b_q - b_{-q}^\dagger). \quad (5.31)$$

Dans ces définitions,  $\hbar\Omega_q$  est la dispersion des phonons,  $b_q^\dagger/b_q$  l'opérateur création/annihilation associé à un niveau  $q$  des phonons,  $N$  est le nombre de mailles élémentaires du cristal, et  $F_a$  l'amplitude de l'interaction électron-phonon. Notons que pour simplifier les notations les "chapeaux" des opérateurs quantiques et les "flèches" des vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{q}$  ont été omis. On s'est également placé implicitement dans le cas d'un métal infini pour lequel les vecteurs du réseau réciproque  $k$  et  $q$  sont de bons nombres quantiques. Pour les électrons, la fonction d'onde correspondant à un niveau d'énergie  $k$  est un état de Bloch. Les opérateurs création/annihilation des phonons satisfont la relation de commutation  $[b_{q_1}, b_{q_2}^\dagger] = \delta_{q_1, q_2} \mathbf{1}$ .

Les états propres à 1 électron de l'Hamiltonien sans interaction  $\mathcal{H}_0$ , avec un électron dans l'état  $k$  et un nombre quelconque  $\nu_q$  de phonons dans l'état  $q$ , s'écrivent :

$$|k, \nu_q\rangle_0 = c_k^\dagger \frac{1}{\sqrt{\nu_q!}} (b_q^\dagger)^{\nu_q} |0\rangle, \quad (5.32)$$

où l'indice  $|\dots\rangle_0$  indique que c'est un état propre de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_0$ . Ces états ont l'énergie :

$$E_{k,\nu_q} = \hbar\omega_k + (\nu_q + 1/2)\hbar\Omega_q. \quad (5.33)$$

Commençons avec le point de vue de l'interaction polaron-photon. Pour cela, il faut prendre en compte l'influence des phonons dans les états d'énergie des électrons. L'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{e-pm}$  est traité comme une perturbation. Au premier ordre, la modification des états d'énergie à 1 électron et avec un nombre arbitraire de phonons par mode s'écrit [195] :

$$\begin{aligned} |k, \otimes_p \nu_p\rangle_1 &= |k, \otimes_p \nu_p\rangle_0 + \sum_{|k', \otimes_p \nu'_p\rangle_0} \frac{\langle k', \otimes_p \nu'_p | \mathcal{H}_{e-pm} | k, \otimes_p \nu_p \rangle_0}{E_{k, \{ \nu_p \}} - E_{k', \{ \nu'_p \}}} |k', \otimes_p \nu'_p\rangle_0 \\ &= |k, \otimes_p \nu_p\rangle_0 + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \frac{F_a(q) \sqrt{\nu_q}}{\hbar\omega_k - \hbar\omega_{k-q} + \hbar\Omega_q} |k - q, \otimes_{p \neq q} \nu_p \otimes (\nu_q - 1)\rangle_0 \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \frac{F_a(q) \sqrt{\nu_q + 1}}{\hbar\omega_k - \hbar\omega_{k+q} - \hbar\Omega_q} |k + q, \otimes_{p \neq q} \nu_p \otimes (\nu_q + 1)\rangle_0, \end{aligned} \quad (5.34)$$

où  $\otimes$  désigne le produit tensoriel et où la dispersion des phonons et l'amplitude de l'interaction électron-phonon ont été présumées isotropes [208], soit  $\Omega_{-q} = \Omega_q$  et  $F_a(-q) = F_a(q)$ . Notons aussi qu'au premier ordre, l'énergie associée à ces états perturbés n'est pas modifiée [195].

Dans cette dernière équation, on voit que les états propres d'énergie sont maintenant des paquets d'états de Bloch centrés sur l'état  $k$ . Cela correspond à un élargissement des états électroniques dans l'espace des vecteurs d'ondes, de manière similaire au cas d'un métal fini. C'est ici qu'on voit explicitement l'aspect électron "habillé" [208] par les phonons, ou autrement dit l'apparition du polaron. Dans la suite, on utilise ces états de polaron pour calculer la corrélation des opérateurs densité de courant, et connecter cette corrélation avec le taux d'émission calculé avec un point de vue séquentiel d'interaction de l'électron avec un photon puis un phonon (ou l'inverse).

La modification des états électroniques entraîne également une modification des opérateurs liés à ces états. Au premier ordre, les opérateurs annihilation sont redéfinis par :

$$\begin{aligned} c_{k, \{ \nu_p \}}^{(1)} &= c_k \prod_p \frac{1}{\sqrt{\nu_p!}} (b_p)^{\nu_p} + \sum_q D^{(-)}(k, q) \sqrt{\nu_q} c_{k-q} \frac{1}{\sqrt{(\nu_q - 1)!}} (b_q)^{\nu_q - 1} \prod_{p \neq q} \frac{1}{\sqrt{\nu_p!}} (b_p)^{\nu_p} \\ &\quad - \sum_q D^{(+)}(k, q) \sqrt{\nu_q + 1} c_{k+q} \frac{1}{\sqrt{(\nu_q + 1)!}} (b_q)^{\nu_q + 1} \prod_{p \neq q} \frac{1}{\sqrt{\nu_p!}} (b_p)^{\nu_p}, \end{aligned} \quad (5.35)$$

où on a défini les abréviations  $D^{(\mp)}(k, q) = (F_a(q)/\sqrt{N})/[\hbar\omega_k - \hbar\omega_{k\mp q} \pm \hbar\Omega_q]$ .

On passe maintenant ces opérateurs dans la représentation de Heisenberg (voir section 5.2.1). Pour cela, on néglige la contribution d'ordre 1 venant de l'Hamiltonien de couplage électron-phonon. On obtient simplement :

$$\begin{aligned}
c_{k,\{\nu_p\}}^{(1)} &= c_k e^{-i\omega_k t} \prod_p \frac{e^{-i\nu_p \Omega_p t}}{\sqrt{\nu_p!}} (b_p)^{\nu_p} \\
&+ \sum_q D^{(-)}(k, q) \sqrt{\nu_q} c_{k-q} e^{-i\omega_{k-q} t} \frac{e^{-i(\nu_q-1)\Omega_q t}}{\sqrt{(\nu_q-1)!}} (b_q)^{\nu_q-1} \prod_{p \neq q} \frac{e^{-i\nu_p \Omega_p t}}{\sqrt{\nu_p!}} (b_p)^{\nu_p} \\
&- \sum_q D^{(+)}(k, q) \sqrt{\nu_q+1} c_{k+q} e^{-i\omega_{k+q} t} \frac{e^{-i(\nu_q+1)\Omega_q t}}{\sqrt{(\nu_q+1)!}} (b_q)^{\nu_q+1} \prod_{p \neq q} \frac{e^{-i\nu_p \Omega_p t}}{\sqrt{\nu_p!}} (b_p)^{\nu_p},
\end{aligned} \tag{5.36}$$

En prenant en compte cette perturbation dans l'opérateur champ électronique, soit :

$\hat{\psi}(\vec{r}, t) = \sum_{k,\{\nu_p\}} \langle \vec{r} | k, \bigotimes_p \nu_p \rangle_1 c_{k,\{\nu_p\}}^{(1)}(t)$ , l'opérateur courant s'écrit :

$$j(t) = \frac{e}{mV} \sum_{k,k',\{\nu_p\},\{\nu'_p\}} \langle k', \bigotimes_p \nu'_p | p | k, \bigotimes_p \nu_p \rangle_1 c_{k',\{\nu'_p\}}^{(1)\dagger}(t) c_{k,\{\nu_p\}}^{(1)}(t), \tag{5.37}$$

où on a fait l'hypothèse que le système est homogène (ce qui revient à écrire  $j(t) = (1/V) \int_V d\vec{r} j(\vec{r}, t)$  avec  $V$  le volume du métal) et isotrope (ce qui revient à négliger la dépendance vectorielle de l'opérateur impulsion  $p$ ). Voir la section 5.2.1 pour plus de détails sur ces approximations.

Dans l'équation (5.37), le produit  $\langle k', \bigotimes_p \nu'_p | p | k, \bigotimes_p \nu_p \rangle_1 c_{k',\{\nu'_p\}}^{(1)\dagger}(t) c_{k,\{\nu_p\}}^{(1)}(t)$  correspond au produit de 4 termes présentant une partie d'ordre 0 et une d'ordre 1. A l'ordre 1 de l'opérateur densité de courant, on a donc une somme de 4 termes, chacun correspondant à la partie d'ordre 1 d'un des termes précédents. Il faut remarquer que pour les termes incluant la partie d'ordre 1 de  $|k, \bigotimes_p \nu_p\rangle_1$  ou  $|k', \bigotimes_p \nu'_p\rangle_1$ , la dépendance temporelle de l'opérateur densité de courant ne contient aucune contribution de la dépendance temporelle des phonons. Ces termes ne satisfont donc pas la conservation de l'énergie totale lors de l'interaction. On traitera donc les fonctions d'ondes à l'ordre 0, la contribution d'ordre 1 venant des opérateurs création/annihilation. On obtient alors :

$$j(t) = \frac{e}{mV} \sum_{k,\{\nu_p\}} \hbar k c_{k,\{\nu_p\}}^{(1)\dagger}(t) c_{k,\{\nu_p\}}^{(1)}(t). \tag{5.38}$$

Après un calcul simple, on montre que l'opérateur courant habillé par des phonons s'écrit dans l'espace de Fourier :

$$\begin{aligned}
 j(\omega) = & \frac{2\pi e}{mV} \sum_{k, \{\nu_p\}} \hbar k \sum_q \left[ D^{(-)}(k, q) \sqrt{\nu_q} c_k^\dagger c_{k-q} \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q}}{\sqrt{(\nu_q)!}} \frac{(b_q)^{\nu_q-1}}{\sqrt{(\nu_q-1)!}} \prod_{p \neq q} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \delta(\omega_{k-q} - \omega_k - \Omega_q + \omega) \right. \\
 & - D^{(+)}(k, q) \sqrt{\nu_q + 1} c_k^\dagger c_{k+q} \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q}}{\sqrt{(\nu_q)!}} \frac{(b_q)^{\nu_q+1}}{\sqrt{(\nu_q+1)!}} \prod_{p \neq q} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \delta(\omega_{k+q} - \omega_k + \Omega_q + \omega) \\
 & + D^{(-)*}(k, q) \sqrt{\nu_q} c_k^\dagger c_{k-q} c_k \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q-1}}{\sqrt{(\nu_q-1)!}} \frac{(b_q)^{\nu_q}}{\sqrt{(\nu_q)!}} \prod_{p \neq q} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \delta(-\omega_{k-q} + \omega_k + \Omega_q + \omega) \\
 & \left. - D^{(+)*}(k, q) \sqrt{\nu_q + 1} c_k^\dagger c_{k+q} c_k \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q+1}}{\sqrt{(\nu_q+1)!}} \frac{(b_q)^{\nu_q}}{\sqrt{(\nu_q)!}} \prod_{p \neq q} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \delta(-\omega_{k+q} + \omega_k - \Omega_q + \omega) \right]. \quad (5.39)
 \end{aligned}$$

A partir de cette définition, il devient possible de calculer la corrélation des opérateurs densité de courant  $\langle j^\dagger(\omega) j(\omega') \rangle$ . La densité de courant contient 4 termes. Dans le produit des densités de courants, seul le produit de chaque terme 1 à 1 n'est pas nul, de sorte que la corrélation des densités de courant contient aussi 4 termes. Par exemple, le premier terme s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k, k', \{\nu_p\}, \{\nu'_p\}, q, q'} D^{(-)*}(k, q) D^{(-)}(k', q') \sqrt{\nu_q \nu'_q} \langle c_{k-q}^\dagger c_k c_{k'-q}^\dagger c_{k'} \rangle \left\langle \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q-1}}{\sqrt{(\nu_q-1)!}} \frac{(b_q)^{\nu_q}}{\sqrt{(\nu_q)!}} \right. \\
 & \times \frac{(b_{q'}^\dagger)^{\nu'_{q'}}}{\sqrt{(\nu'_{q'})!}} \frac{(b_{q'})^{\nu'_{q'}-1}}{\sqrt{(\nu'_{q'}-1)!}} \prod_{p \neq q} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \prod_{p' \neq q'} \frac{(b_{p'}^\dagger)^{\nu'_{p'}}}{\sqrt{\nu'_{p'}!}} \frac{(b_{p'})^{\nu'_{p'}}}{\sqrt{\nu'_{p'}!}} \left. \right\rangle \quad (5.40) \\
 & \times \delta(\omega_{k-q} - \omega_k - \Omega_q + \omega) \delta(\omega_{k'-q'} - \omega_{k'} - \Omega_{q'} + \omega').
 \end{aligned}$$

En utilisant la relation  $\langle \hat{c}_{n_1}^\dagger \hat{c}_{n_2} \hat{c}_{n_3}^\dagger \hat{c}_{n_4} \rangle = \delta_{n_1, n_4} \delta_{n_2, n_3} (1 - \delta_{n_1, n_2}) f(\hbar\omega_{n_1}) [1 - f(\hbar\omega_{n_2})]$ , la condition  $k = k'$  et  $q = q'$  émerge de la moyenne des opérateurs électroniques dans l'équation (5.40). L'équation (5.40) se simplifie ainsi en :

$$\begin{aligned}
 & \delta(\omega' - \omega) \sum_{k, \{\nu_p\}, \{\nu'_p\}, q} |D^{(-)}(k, q)|^2 \sqrt{\nu_q \nu'_q} f(\hbar\omega_{k-q}) [1 - f(\hbar\omega_k)] \left\langle \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q-1}}{\sqrt{(\nu_q-1)!}} \frac{(b_q)^{\nu_q}}{\sqrt{(\nu_q)!}} \right. \\
 & \times \frac{(b_q^\dagger)^{\nu'_q}}{\sqrt{(\nu'_q)!}} \frac{(b_q)^{\nu'_q-1}}{\sqrt{(\nu'_q-1)!}} \prod_{p \neq q} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu'_p}}{\sqrt{\nu'_p!}} \frac{(b_p)^{\nu'_p}}{\sqrt{\nu'_p!}} \left. \right\rangle \times \delta(\omega_{k-q} - \omega_k - \Omega_q + \omega). \quad (5.41)
 \end{aligned}$$

En utilisant la relation  $(b_q^\dagger)^{\nu_q}(b_q)^{\nu_q} = \prod_{j=0}^{\nu_q} (\hat{N}_q - j)$  où  $\hat{N}_q$  est l'opérateur nombre de phonons dans l'état  $q$ , la moyenne statistique sur les phonons s'écrit :

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q-1}}{\sqrt{(\nu_q-1)!}} \frac{(b_q)^{\nu_q}}{\sqrt{(\nu_q)!}} \frac{(b_q^\dagger)^{\nu'_q}}{\sqrt{(\nu'_q)!}} \frac{(b_q)^{\nu'_q-1}}{\sqrt{(\nu'_q-1)!}} \prod_{p \neq q} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p)^{\nu_p}}{\sqrt{\nu_p!}} \frac{(b_p^\dagger)^{\nu'_p}}{\sqrt{\nu'_p!}} \frac{(b_p)^{\nu'_p}}{\sqrt{\nu'_p!}} \right\rangle \\ &= \sum_{\{\nu''_p\}} P(\{\nu''_p\}) \frac{\sqrt{\nu_q} \sqrt{\nu'_q}}{\nu''_q} \prod_p \frac{\prod_{j=\nu''_p-\nu_p+1}^{\nu''_p} j}{(\nu_p)!} \frac{\prod_{l=\nu''_p-\nu'_p+1}^{\nu''_p} l}{(\nu'_p)!}, \end{aligned} \quad (5.42)$$

où  $P(\{\nu''_p\})$  est la probabilité de l'état de Fock  $|\nu''_1, \dots, \nu''_p, \dots\rangle$  décrivant les états des phonons.

Dans cette dernière expression, et dans une description des phonons dans l'ensemble canonique, le produit  $\prod_p \prod_{j=\nu''_p-\nu_p+1}^{\nu''_p} j$  est nul à moins que tous les  $\nu_p$  soient égaux aux  $\nu''_p$ . En effet, dans l'ensemble canonique le nombre total de phonons est fixé, de sorte que si pour un état  $p_1$ ,  $\nu_{p_1} < \nu''_{p_1}$ , alors il existe nécessairement un état  $p_2$  pour lequel  $\nu_{p_2} > \nu''_{p_2}$ , de sorte que la somme  $\prod_{j=\nu''_{p_2}-\nu_{p_2}+1}^{\nu''_{p_2}} j$  contient la multiplication par  $j = 0$ . Remarquablement, dans le cas où l'égalité  $\{n_p\} = \{n'_p\} = \{n''_p\}$  est vérifiée, l'équation (5.42) se simplifie en  $\sum_{\{\nu''_p\}} P(\{\nu''_p\})$ . En injectant ce résultat dans l'équation (5.41), on obtient que le premier terme de la corrélation des densités de courants s'écrit :

$$\begin{aligned} & \delta(\omega' - \omega) \sum_{k,q} |D^{(-)}(k,q)|^2 \left[ \sum_{\{n''_p\}} \nu''_q P(\{\nu''_p\}) \right] f(\hbar\omega_{k-q}) [1 - f(\hbar\omega_k)] \delta(\omega_{k-q} - \omega_k - \Omega_q + \omega) \\ &= \delta(\omega' - \omega) \sum_{k,q} |D^{(-)}(k,q)|^2 N_q f(\hbar\omega_{k-q}) [1 - f(\hbar\omega_k)] \delta(\omega_{k-q} - \omega_k - \Omega_q + \omega), \end{aligned} \quad (5.43)$$

où  $N_q$  est le nombre moyen de phonons dans l'état  $q$ .

En regroupant les 4 termes, la corrélation des opérateurs densité de courant s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle j^\dagger(\omega) j(\omega') \rangle &= 2\pi \delta(\omega - \omega') \frac{e^2}{m^2 V^2} \sum_{k,q} (\hbar k)^2 \\ & \times \left[ |D^{(-)}(k,q)|^2 N_q f(\hbar\omega_{k-q}) [1 - f(\hbar\omega_k)] 2\pi \delta(\omega_{k-q} - \omega_k - \Omega_q + \omega) \right. \\ & + |D^{(+)}(k,q)|^2 [1 + N_q] f(\hbar\omega_{k+q}) [1 - f(\hbar\omega_k)] 2\pi \delta(\omega_{k+q} - \omega_k + \Omega_q + \omega) \\ & + |D^{(-)}(k,q)|^2 [1 + N_q] f(\hbar\omega_k) [1 - f(\hbar\omega_{k-q})] 2\pi \delta(\omega_{k-q} - \omega_k - \Omega_q - \omega) \\ & \left. + |D^{(+)}(k,q)|^2 N_q f(\hbar\omega_k) [1 - f(\hbar\omega_{k+q})] 2\pi \delta(\omega_{k+q} - \omega_k + \Omega_q - \omega) \right]. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Dans cette expression, la présence de la fonction de Dirac permet de simplifier les termes en  $D^{(\pm)}(k, q)^2$  en  $|F_a(q)|^2/(\hbar\omega)^2$ . En regroupant les termes d'émission et d'absorption de phonons, on réécrit la dernière équation comme :

$$\begin{aligned} \langle j^\dagger(\omega)j(\omega') \rangle &= 2\pi\delta(\omega - \omega') \frac{e^2}{m^2 V^2 \omega^2} \sum_{k,q} |M_q|^2 \\ &\times \left[ (k^2 + (k - q)^2) N_q f(\hbar\omega_{k-q}) [1 - f(\hbar\omega_k)] 2\pi\delta(\omega_{k-q} - \omega_k - \Omega_q + \omega) \right. \\ &\left. + (k^2 + (k + q)^2) [1 + N_q] f(\hbar\omega_{k+q}) [1 - f(\hbar\omega_k)] 2\pi\delta(\omega_{k+q} - \omega_k + \Omega_q + \omega) \right], \end{aligned} \quad (5.45)$$

où on a défini  $M_q = F_a(q)/\sqrt{N}$ . On remarque que cette expression de la corrélation des densités de courants a une forme différente de celle obtenue dans la section 5.2.1. En fait, le calcul de cette dernière a été fait dans un cadre simplifié où un échange d'énergie avec un 3ème corps a été négligé. En particulier, on voit que si on néglige l'énergie des phonons devant les autres énergies mises en jeu dans l'équation (5.45), on retombe sur une expression similaire à l'équation (5.5) dans la section 5.2.1.

Finalement, prenons en compte le fait que l'interaction électron-phonon dans les métaux a lieu avec les phonons acoustiques. En première approximation, cette interaction peut être décrite par un mécanisme de type potentiel de déformation [209]. L'expression de  $F_a$  est alors donnée par  $F_a(q) = -i\Sigma\sqrt{\hbar|q|}/(2Mc_a)$  avec  $\Sigma$  le potentiel de déformation,  $M$  est la somme des masses des atomes contenus dans une maille élémentaire et  $c_a$  est la vitesse des phonons acoustiques (en supposant leur dispersion linéaire, soit  $\Omega_q = c_a|q|$ ) [210]. On obtient ainsi :

$$|M_q|^2 = \frac{\hbar^2 \Sigma^2 |q|^2}{2\rho V \Omega_q}, \quad (5.46)$$

où  $\rho = M \times N/V$  est la densité du métal.

Avec cette dernière expression, on retrouve l'expression des références [196, 197] obtenue en utilisant la règle d'or de Fermi au second ordre, et associée au point de vue séquentiel de la figure 5.1 (b).

## 5.B . Partie imaginaire de la permittivité

Le point de départ pour le calcul de la partie imaginaire de la permittivité est l'Hamiltonien de couplage  $\hat{\mathcal{H}}_{int}$  entre la densité de courant électronique dans le métal et le potentiel vecteur associé à un champ monochromatique externe  $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r})e^{-i\omega t}$  :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}(t) = - \int \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) d\vec{r}. \quad (5.47)$$

A partir de cet Hamiltonien d'interaction, il est possible de calculer la moyenne de l'opérateur  $\hat{j}^{ind}$ , qui correspond à l'opérateur densité de courant induit par le champ

incident. Pour cela, on se restreint à la réponse linéaire du métal en fonction du champ. Dans cette hypothèse, la formule de Kubo [211, 212] est applicable et donne :

$$\langle \hat{j}_u^{ind}(\vec{r}, t) \rangle = \langle \hat{j}_u(\vec{r}, t) \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_V \left[ \int_0^\infty \langle [\hat{j}_v(\vec{r}', t - \tau), \hat{j}_u(\vec{r}, t)] \rangle e^{i\omega\tau} d\tau \right] \mathcal{A}_v(\vec{r}', t) d\vec{r}', \quad (5.48)$$

où  $\langle \dots \rangle$  désigne la moyenne statistique et où les opérateurs densité de courant sont écrits dans la représentation de Heisenberg. D'après cette dernière équation, le tenseur de susceptibilité non-local du métal en jauge  $j/\mathcal{A}$  est défini par :

$$\chi_{uv}(t, \tau, \vec{r}, \vec{r}') = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{j}_v(\vec{r}', t - \tau), \hat{j}_u(\vec{r}, t)] \rangle H(\tau), \quad (5.49)$$

où  $H$  est la fonction d'Heaviside, introduite pour assurer la causalité de la réponse.

En utilisant la définition de l'opérateur densité de courant de l'équation (5.3), ainsi que la relation  $\langle \hat{c}_{n_1}^\dagger \hat{c}_{n_2} \hat{c}_{n_3}^\dagger \hat{c}_{n_4} \rangle = \delta_{n_1, n_2} \delta_{n_3, n_4} f(\hbar\omega_{n_1}) + \delta_{n_1, n_4} \delta_{n_2, n_3} (1 - \delta_{n_1, n_2}) f(\hbar\omega_{n_1}) [1 - f(\hbar\omega_{n_2})]$ , la moyenne du commutateur des opérateurs densité de courant s'écrit :

$$\langle [\hat{j}_v(\vec{r}', t - \tau), \hat{j}_u(\vec{r}, t)] \rangle = \sum_{n, n'} j_v^{1e}(\vec{r}', n, n') j_u^{1e}(\vec{r}, n, n') e^{-i\omega_{n'}\tau} [f(\hbar\omega_n) - f(\hbar\omega_{n'})], \quad (5.50)$$

où  $\omega_{n'n} = \omega_{n'} - \omega_n$  et où l'opérateur densité de courant à un électron s'écrit  $j_u^{1e}(\vec{r}, n, n') = \frac{e\hbar}{2im} [\phi_n^*(\vec{r}) \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \phi_{n'}(\vec{r}) - \phi_{n'}(\vec{r}) \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \phi_n^*(\vec{r})]$ . Il est notable que cette expression est indépendante du temps  $t$ , ou autrement dit, que le tenseur de susceptibilité est stationnaire. Par conséquent, l'intégrale par rapport à  $\tau$  dans l'équation (5.48) revient simplement à évaluer la transformée de Fourier de la fonction de Heaviside en  $\omega - \omega_{n'n}$ . Plus précisément, sachant que l'on s'intéresse uniquement à la partie imaginaire de la susceptibilité, la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction de Heaviside est suffisante (à cause du facteur imaginaire  $i/\hbar$  dans la définition du tenseur de susceptibilité (5.49)). Celle-ci est donnée par  $\text{Re}[TF[H(\tau)](\omega)] = \pi\delta(\omega)$ . Au final, la partie imaginaire du tenseur de susceptibilité non-local s'écrit :

$$\text{Im}[\chi_{uv}(\omega, \vec{r}, \vec{r}')] = -\frac{1}{2\hbar} \sum_{n, n'} j_v^{1e}(\vec{r}', n, n') j_u^{1e}(\vec{r}, n, n') 2\pi\delta(\omega - \omega_{n'n}) [f(\hbar\omega_n) - f(\hbar\omega_{n'})]. \quad (5.51)$$

Enfin, appliquons les mêmes approximations que dans la section 5.2.1 concernant la diagonalité, l'isotropie, la localité et l'homogénéité du tenseur de susceptibilité. Notons également que le tenseur de susceptibilité (5.49) relie un courant et un potentiel vecteur. Son lien avec la partie imaginaire de la permittivité, définie comme la connexion entre une polarisation et un champ électrique, s'écrit  $\text{Im}[\epsilon(\omega)] = 1/(\epsilon_0\omega^2)\text{Im}[\chi(\omega)]$ . Finalement, on retrouve la formule de Green-Kubo [213] donnant la partie imaginaire de la permittivité :

$$\text{Im}[\epsilon(\omega)] = \frac{1}{2\hbar} \frac{\omega_{p,1}^2}{\omega^2} \sum_n \frac{g_n}{m} [f(\hbar\omega_n) - f(\hbar\omega_n + \hbar\omega)], \quad (5.52)$$

où  $\omega_{p,1} = \sqrt{(e^2 \times (1/V))/(\epsilon_0 m)}$  et  $g_n = \sum_{n'} |\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_{n'} \rangle|^2 2\pi\delta(\omega - \omega_{n'n})$  avec  $\langle \phi_{n'} | \hat{p} | \phi_n \rangle = (\hbar/i) \int_V \phi_{n'}^*(\vec{r}) \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \phi_n(\vec{r}) d^3\vec{r}$ .

## 5.C . Distribution électronique d'un gaz d'électrons sous pompage continu

Dans cette annexe, on reproduit le calcul de la distribution électronique hors-équilibre sous pompage monochromatique continu fait dans la référence [191]. Ce calcul se base sur l'équation de Boltzmann décrivant l'évolution temporelle de la distribution  $f$  des électrons de conduction à l'énergie  $E$ <sup>16</sup> :

$$\frac{\partial f}{\partial t}(E, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collisions e-e}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collisions e-pn}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{absorption}}, \quad (5.53)$$

où le premier terme dans la partie droite de l'équation décrit la relaxation des électrons par collision avec d'autres électrons, le second la relaxation par collision avec des phonons et le troisième l'excitation d'électrons de conduction par absorption de photons.

L'étape suivante consiste à expliciter l'expression de chacun de ces trois termes. L'écriture du terme de collisions électron-électron est difficile à faire de manière rigoureuse. Une simplification habituelle est de le traiter dans l'approximation du temps de relaxation [74]. Cela consiste à supposer qu'il peut s'écrire comme :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collisions e-e}}(E) = -\frac{f(E) - f_{FD}(E)}{\tau_{ee}(E)}, \quad (5.54)$$

où  $f_{FD}$  est la distribution de Fermi-Dirac et  $\tau_{ee}(E)$  le temps de relaxation par collisions électron-électron dépendant du niveau d'énergie.

D'autre part, dans la référence [191], un calcul explicite du terme de collisions électron-phonon montre qu'il est négligeable devant le terme de collision électron-électron dès que  $|E - \mu_F| \gg k_B T_D \sim 15 \text{ meV}$  (pour l'or et l'argent), où  $T_D$  est la température de Debye. En pratique, ce terme est donc négligeable.

En prenant en compte ces considérations, et en se plaçant en régime stationnaire, la distribution électronique sous pompage continu s'écrit simplement à partir de l'équation (5.53) comme une distribution d'équilibre corrigée par un terme de premier ordre proportionnel à  $\tau_{ee}$  :

$$f(E) = f_{FD}(E) + \tau_{ee}(E) \times \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{absorption}}(E). \quad (5.55)$$

Il ne reste donc plus qu'à expliciter le terme d'absorption pour obtenir la distribution hors-équilibre. Pour cela, on fait un bilan entre les temps  $t$  et  $t + dt$  de la variation du nombre d'électrons de conduction  $N(E, t)$  dans une partie de l'espace des phases correspondant au volume  $V$  centré sur la position  $\vec{r}$  et à l'intervalle d'énergie  $[E, E + dE]$ . Dans le bilan,  $dE$  et  $dt$  sont des variations infinitésimales par rapport aux échelles d'énergie et de temps en jeu. Étant donnée la relation  $N(E, t) = f(E, t)\rho_c(E)dE$  (où  $\rho_c$  est la densité d'état électronique), on peut remonter

16. Ceci repose sur l'hypothèse implicite que les niveaux électroniques forment un continuum en énergie. De plus, cette approche suppose que la relaxation du vecteur d'onde est beaucoup plus rapide que celle de l'énergie, notamment sous l'effet de collisions élastiques très rapides dans les métaux [214]. Cela conduit à l'isotropie de la distribution en fonction du vecteur d'onde et permet ainsi d'utiliser directement l'énergie comme variable.

à la variation de la distribution  $f$  dans cet intervalle de temps. Pour une fréquence de pompage par le laser incident  $\omega_{inc}$ , et en négligeant les processus d'émission stimulée, le bilan s'écrit :

$$N(E, t + dt) = N(E, t) + \left[ \frac{\partial P_{E-\hbar\omega_{inc}, E}}{\partial t} \right] (t) dt - \left[ \frac{\partial P_{E, E+\hbar\omega_{inc}}}{\partial t} \right] (t) dt, \quad (5.56)$$

où  $\left[ \frac{\partial P_{E_i, E_f}}{\partial t} \right]$  est la probabilité de transition par unité de temps (i.e. le taux) d'un électron d'un état initial d'énergie  $E_i$  vers un état final d'énergie  $E_f$ . A partir de la règle d'or de Fermi, ce taux s'écrit comme :

$$\left[ \frac{\partial P_{E_i, E_f}}{\partial t} \right] = \frac{e^2 |\vec{\mathcal{E}}|^2}{m(E_f - E_i)^2} \rho_c(E_f) f(E_i) [1 - f(E_f)] 2\pi \hbar \rho_c(E_i) \frac{|\langle \phi_{E_f} | \hat{p} | \phi_{E_i} \rangle|^2}{m} dE, \quad (5.57)$$

où  $\vec{\mathcal{E}}$  est le champ électrique du laser de pompe à la position  $\vec{r}$  et  $\phi_E$  est la fonction d'onde d'un état d'énergie  $E$  (implicitement on considère ici que les fonctions d'ondes sont isotropes par rapport aux vecteurs du réseau réciproque).

En recourant aux mêmes approximations pour la densité d'états et pour l'élément de matrice de transition  $\langle \phi_{E_f} | \hat{p} | \phi_{E_i} \rangle$  que pour dériver la loi de Kirchhoff généralisée (voir section 5.2.3), on obtient plus simplement :

$$\left[ \frac{\partial P_{E_i, E_f}}{\partial t} \right] = \frac{2\epsilon_0 V |\vec{\mathcal{E}}|^2}{\hbar} \text{Im}[\epsilon(E_f/\hbar - E_i/\hbar)] f(E_i) [1 - f(E_f)] \frac{dE}{\hbar(\omega_f - \omega_i)}. \quad (5.58)$$

Sachant que l'intensité incidente sur la particule correspondant à une onde plane s'écrit  $I_{inc} = \epsilon_0 c |\vec{\mathcal{E}}_{inc}|^2 / 2$ , et que la section efficace d'absorption d'un matériau homogène s'écrit :

$$\sigma_{abs}(\omega, p) = (\omega/c) \text{Im}[\epsilon(\omega)] (|\vec{\mathcal{E}} \cdot e_m^{(p)}|^2 / |\vec{\mathcal{E}}_{inc} \cdot e_m^{(p)}|^2) V, \quad (5.59)$$

où  $\vec{\mathcal{E}}$  est le champ électrique au point  $\vec{r}$  dans le métal et où  $p$  désigne une polarisation et  $e_m^{(p)}$  le vecteur unitaire correspondant, on obtient :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{absorption}} (E > \hbar\omega_{inc}) = \frac{4I_{inc} \sigma_{abs}(\hbar\omega_{inc}, p_{inc})}{[\hbar\omega_{inc}]^2 \rho_c(E)} \left[ f(E - \hbar\omega_{inc}) + f(E + \hbar\omega_{inc}) - 2f(E) \right]. \quad (5.60)$$

On note que dans le cas  $E < \hbar\omega_{inc}$ , il faut supprimer dans le crochet le terme  $f(E - \hbar\omega_{inc}) - f(E)$ . De cette manière, on peut facilement vérifier qu'avec ce terme d'absorption on satisfait à la conservation du nombre total d'électrons de conduction entre  $t$  et  $t + dt$ , ainsi qu'à l'absorption de l'énergie  $I_{inc} \sigma_{abs}(\hbar\omega_{inc}, p_{inc}) dt$  par le gaz d'électron. Ceci reste valide quelle que soit la distribution  $f$ .

Au final, il ne reste plus qu'à injecter cette dernière équation dans l'équation (5.55). En anticipant que le terme en  $\tau(\hbar\omega_{\vec{k}}) \times \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{absorption}}$  n'est qu'une petite correction à la distribution de Fermi-Dirac, on peut directement remplacer dans le terme

d'absorption la distribution hors-équilibre par la distribution de Fermi-Dirac. Ainsi, on obtient la distribution électronique sous pompage continu comme :

$$f(E) = f_{FD}(E) + K_n(E) \left[ f_{FD}(E - \hbar\omega_{inc}) + f_{FD}(E + \hbar\omega_{inc}) - 2f_{FD}(E) \right], \quad (5.61)$$

où on a posé l'abréviation :

$$K_n(E, T) = \frac{4I_{inc}\sigma_{abs}(\hbar\omega_{inc}, p_{inc})\tau(E, T)}{[\hbar\omega_{inc}]^2\rho_c(E)}. \quad (5.62)$$

### 5.D . Calcul de l'intégrale de la probabilité jointe de recombinaison électron-trou sous pompage continu

En insérant la distribution hors-équilibre calculée dans l'annexe 5.C,  $f(E) = f_{FD}(E) + K_n(E) \times [f_{FD}(E - \hbar\omega_{inc}) + f_{FD}(E + \hbar\omega_{inc}) - 2f_{FD}(E)]$ , dans l'équation (5.18), un calcul simple montre que seulement deux termes au 1<sup>er</sup> ordre en  $K_n$  ne sont pas négligeables, de sorte que l'intégrale de la probabilité jointe de recombinaison s'écrit :

$$\begin{aligned} \Theta^{cw}(\omega) &= \int f_{FD}(E + \hbar\omega - \hbar\omega_{inc})[1 - f_{FD}(E)]K_n(E + \hbar\omega)dE \\ &+ \int f_{FD}(E + \hbar\omega)[1 - f_{FD}(E + \hbar\omega_{inc})]K_n(E)dE. \end{aligned} \quad (5.63)$$

En utilisant la relation remarquable (connue sous le nom de relation de Van Roosbroeck-Shockley dans le contexte des semiconducteurs [99]) :

$$\frac{f_{FD}(E + E_1)[1 - f_{FD}(E + E_2)]}{f_{FD}(E + E_2) - f_{FD}(E + E_1)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right) - 1}, \quad (5.64)$$

on obtient l'expression alternative :

$$\begin{aligned} \Theta^{cw}(\omega) &= \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}\right) - 1} \left[ \int [f_{FD}(E) - f_{FD}(E + \hbar\omega - \hbar\omega_{inc})]K_n(E + \hbar\omega)dE \right. \\ &\quad \left. + \int [f_{FD}(E + \hbar\omega_{inc}) - f_{FD}(E + \hbar\omega)]K_n(E)dE \right]. \end{aligned} \quad (5.65)$$

A présent, on utilise l'approximation discutée dans la section 5.2.3 consistant à approximer la distribution de Fermi-Dirac par une fonction en marche d'escalier, soit  $f_{FD}(E) \approx 1 - H(E - \mu_F)$  où  $H$  est la fonction de Heaviside. On obtient :

$$\Theta^{cw}(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}\right) - 1} \left[ \int_{\mu_F + \hbar\omega_{inc}}^{\mu_F + \hbar\omega} K_n(E)dE + \int_{\mu_F - \hbar\omega}^{\mu_F - \hbar\omega_{inc}} K_n(E)dE \right]. \quad (5.66)$$

D'après l'équation (5.62), les termes qui dépendent de l'énergie dans le nombre Knudsen sont la densité d'états électroniques  $\rho_c$  et le temps de relaxation d'un électron par collisions avec d'autres particules. Dans le même esprit que dans la section

5.2.3, on approxime la densité d'états électroniques comme constante à sa valeur au niveau de Fermi, soit  $\rho_c(E) = \rho_c(\mu_F)$ . Par ailleurs, d'après la théorie des liquides de Fermi de Landau, le temps de relaxation lié aux collisions électron-électron a une forme lorentzienne [207] :

$$\tau_{ee}(E, T) = \frac{1}{A(\pi k_B T)^2} \frac{1}{1 + \left(\frac{E - \mu_F}{\pi k_B T}\right)^2}, \quad (5.67)$$

où le paramètre  $A$  est constant en énergie et en température.

Après quelques calculs simples et en utilisant l'approximation  $\hbar\omega, \hbar\omega_{inc} \gg \pi k_b T$  (précise dans le visible et à température ambiante), on obtient :

$$\Theta^{cw}(\omega) = \frac{2(\hbar\omega - \hbar\omega_{inc})}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}\right) - 1} \frac{\hbar\omega_{inc}}{\hbar\omega} K_n^{eff}, \quad (5.68)$$

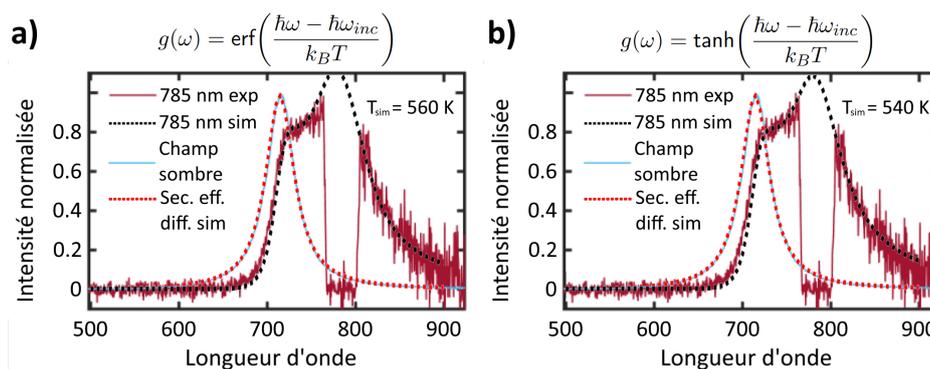
où on a défini le nombre de Knudsen effectif :

$$K_n^{eff} = K_n(E = \mu_F, T) \times \left[\frac{\pi k_B T}{\hbar\omega_{inc}}\right]^2 = [4I_{inc}\sigma_{abs}(\hbar\omega_{inc})]/[A(\hbar\omega_{inc})^4\rho_c(\mu_F)], \quad (5.69)$$

qui est un terme indépendant de l'énergie et de la température.

## 5.E . Procédure de simulation du spectre avec la loi de Kirchhoff généralisée

La procédure pour comparer les spectres expérimentaux aux spectres simulés est la suivante : dans un premier temps, pour une structure donnée, une simulation de la section efficace de diffusion est faite et comparée à la mesure expérimentale. Cela permet d'ajuster les dimensions de l'objet, dont l'incertitude sur les valeurs est de l'ordre de 5-10 nm en raison d'une résolution limitée des instruments de mesures (microscope à force atomique pour la mesure de la hauteur et microscope électronique à balayage pour les dimensions dans le plan du substrat). Par ailleurs la partie imaginaire de la permittivité utilisée dans les simulations correspond au départ à celle d'un matériau massif. Pour des nanoparticules de dimension minimale typique 20 nm, le libre parcours moyen d'un électron (typiquement 30-50 nm [39]) est susceptible d'être réduit par rapport à un matériau massif en raison de la présence de bords et de défauts dans le réseau cristallin. Afin de reproduire les résultats expérimentaux, la partie imaginaire de la permittivité est ajustée via un coefficient multiplicateur  $C_{gam} \geq 1$  uniforme en fréquence. Une fois ces ajustements faits, on peut simuler la section efficace d'absorption. Il faut noter ici que ce que nous cherchons est l'émission via les transitions intrabandes. Il faut donc calculer l'absorption correspondant à ces transitions uniquement. Pour cela, on multiplie la section efficace d'absorption calculée numériquement par  $\epsilon''_{intra}(\omega)/\epsilon''_{tot}(\omega)$  où  $\epsilon''_{tot}$  est la partie imaginaire de la permittivité du métal totale (avec la contribution intrabande et interbande) et  $\epsilon''_{intra}$  est la partie imaginaire de la permittivité associée aux transitions intrabande uniquement.  $\epsilon''_{intra}$  est déterminé en ajustant les données expérimentales de Johnson et Christy [215] par un modèle de Drude + 2 points critiques [216], dont on ne



**Figure 5.11** – Comparaisons simulations/expériences en régime de pompage monochromatique continu. Les simulations correspondent aux courbes en pointillés et les données expérimentales à celles en lignes pleines. Les courbes en ligne pleine bleue sont des mesures par microscopie en champ sombre de la lumière diffusée. Elles sont comparées à la section efficace de diffusion simulée. Les courbes en ligne pleine rouge sombre sont des mesures de photoluminescence sous pompage à 785 nm. Les structures étudiées sont des bâtonnets d'or (longueur  $\sim 75$  nm, diamètre  $\sim 25$  nm). Le modèle de Kirchhoff phénoménologique de l'équation (5.27) est utilisé, avec la fonction erreur de Gauss et la température  $T_{sim} = 560$  K pour le panneau (a), la fonction tangente hyperbolique et la température  $T_{sim} = 540$  K pour le panneau (b). Panneaux (a),(b) : Reprinted (adapted) with permission from [180]. Copyright 2019 American Chemical Society.

garde que la partie correspondant au modèle de Drude (les points critiques décrivant les transitions interbandes). Cette procédure permet de calculer l'absorption et donc l'émission dans une direction et polarisation donnée. Expérimentalement, un objectif de microscope vient collecter la lumière émise par l'échantillon dans toutes les directions correspondant à son ouverture numérique. A une longueur d'onde donnée, le spectre correspond donc à une intégrale sur toutes ces directions. Pour calculer cette intégrale, le calcul de la section efficace d'absorption est répété pour un grand nombre d'angles possibles. Enfin, cette opération est également répétée pour les deux polarisations possibles.

## 5.F . Modèle phénoménologique : test d'autres fonctions

Dans cette annexe, nous testons les fonction erreur de Gauss  $g(\omega) = \text{erf}\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}\right)$  et tangente hyperbolique  $g(\omega) = \tanh\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{inc}}{k_B T}\right)$  comme alternative à la fonction arc tangente pour l'amélioration de la comparaison entre les résultats des simulations et ceux expérimentaux.

Le test de ces fonctions est fait sur les données expérimentales montrées sur la figure 5.6 (b). On a vu dans le corps du texte que c'est ce type de spectre qui est le plus sensible à la forme de la fonction  $g$ . Par ailleurs, il a été vérifié pour les données de la figure 5.6 (a) qu'un accord comparable à celui de la fonction arc tangente est obtenu (non montré). Les résultats de ces tests sont montrés sur la figure 5.11. Dans les deux cas, l'accord entre la simulation et la mesure est très bon. Les températures trouvées sont également proches de celle obtenue avec la fonction arc tangente.



# Conclusions et perspectives

En conclusion, nous avons abordé dans cette thèse quatre problèmes concernant le contrôle de l'émission de lumière par une assemblée d'émetteurs thermalisés dans un résonateur. Les résultats présentés procurent de nouveaux outils d'interprétation et de conception pour la prochaine génération de dispositifs expérimentaux repoussant les limites du contrôle de l'émission de lumière, ainsi que pour la construction d'applications concrètes issues des technologies actuelles. Dans la suite, les principaux résultats de cette thèse seront rappelés et quelques perspectives pour l'avenir seront suggérées.

## **Contrôle par une métasurface de l'émission de lumière d'un ensemble de boîtes quantiques colloïdales thermalisées :**

Dans le chapitre 2, nous nous sommes intéressés à la modélisation du contrôle par une métasurface de l'émission de lumière d'un ensemble de boîtes quantiques colloïdales. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur une réalisation expérimentale existante d'un réseau unidimensionnel gravé dans une couche de boîtes quantiques colloïdales. Les mesures expérimentales sur ce dispositif montrent un contrôle des caractéristiques spectrales, de directivité et de polarisation très prononcées. Nous avons d'abord mis en évidence la physique du résonateur canalisant l'émission des boîtes quantiques. Nous avons ensuite mené des simulations numériques prenant en compte la géométrie exacte de ce dispositif, et obtenu une modélisation très fidèle des résultats expérimentaux sur chacun des aspects caractéristiques de l'émission.

D'un point de vue théorique, il convient d'insister sur le fait que l'étude menée ici est la première à mettre en évidence la validité de l'outil de modélisation qu'est la loi de Kirchhoff dans le cas où des émetteurs localement thermalisés sont placés dans un résonateur modifiant substantiellement les caractéristiques de leur émission. Cette étude est ainsi la première démonstration sur des données expérimentales des concepts proposés par Greffet et al. en 2018 [32]. Ce chapitre a également été au-delà de cet article en proposant une généralisation de la loi de Kirchhoff pour les boîtes quantiques à ligands longs.

Le travail effectué dans ce chapitre offre plusieurs directions de recherches futures. Ici la validité de la loi de Kirchhoff a été montrée sur une structure déjà existante et dont l'optimisation pour le contrôle de l'émission a été faite grossièrement. Une première perspective naturelle est l'optimisation des propriétés d'émission par l'utilisation de la loi de Kirchhoff durant la phase de conception de la structure. Ce travail ayant été effectué en début de thèse, des démarches allant dans ce sens ont depuis été entreprises. Ainsi, la loi de Kirchhoff a été utilisée dans notre groupe pour

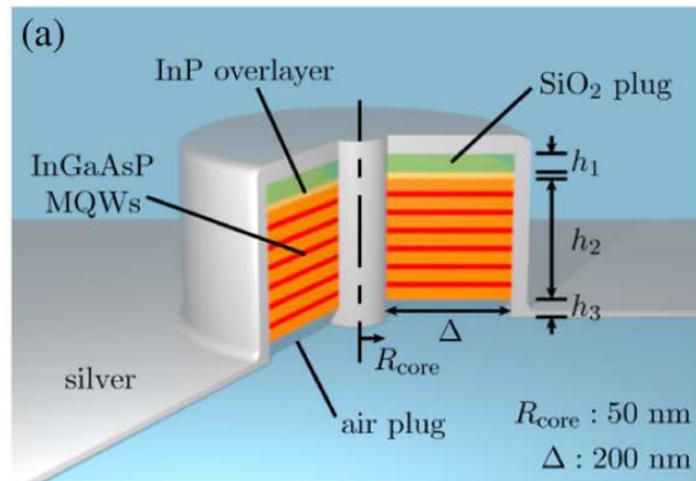
optimiser la directionnalité et la polarisation d'émission d'une métasurface basée sur des nanoplaquettes. La métasurface correspondante a ensuite été fabriquée et caractérisée, montrant un contrôle de la directivité record [97]. Notons au passage que dans cette étude, l'indice optique des nanoplaquettes a pu être modélisé précisément à partir de données d'ellipsométrie, évitant ainsi le recours à la procédure de détermination auto-consistante qui a été nécessaire dans ce chapitre. Au-delà de l'aspect de directionnalité, ce type de métasurfaces émettrices est susceptible d'atteindre des rendements supérieurs aux LEDs actuelles non structurées grâce à une meilleure extraction de la lumière émise (par exemple, une augmentation de l'efficacité quantique externe d'un facteur  $\sim 6 - 9$  par rapport à une couche de semiconducteur non structurée a été observée dans la référence [217]). Là encore la loi de Kirchhoff pourrait aider l'optimisation de cet aspect dans de futurs dispositifs.

Par ailleurs, dans le cas particulier d'un milieu actif composé de boîtes quantiques, il serait intéressant de tester plus en profondeur la généralisation de la loi de Kirchhoff pour des ligands longs, en particulier sur un plus large spectre et sur son aspect quantitatif. Il serait également intéressant de s'interroger sur la validité de cette loi de Kirchhoff dans le cas des boîtes quantiques auto-organisées. En combinaison avec les résultats du chapitre suivant, cela ouvrirait la voie à la modélisation de nanolasers basés sur ce type de boîtes quantiques [218, 219].

### Loi de Kirchhoff et régime laser :

Dans le chapitre 3, nous avons étudié le contrôle via un résonateur de l'émission de lumière par une assemblée d'émetteurs localement thermalisés dans le régime laser. En particulier, nous avons discuté la possibilité d'utiliser la loi de Kirchhoff comme un outil de modélisation dans ce régime. A première vue, la présence d'un potentiel chimique dans le terme de Bose-Einstein  $1/[\exp[(\hbar\omega - \mu)/(k_B T)] - 1]$  de la fonction de Planck généralisée suggère que le régime de condensation de Bose-Einstein pourrait être atteint lorsque  $\mu$  s'approche du niveau fondamental d'un résonateur. En fait, nous avons montré que la validité de la loi de Kirchhoff est bien plus large et concerne tout le régime laser d'un système d'émetteurs en équilibre thermodynamique local. De la même manière que dans le régime d'émission spontanée, nous avons montré que cette validité tient quel que soit le type de résonateur utilisé, ce qui en fait un outil très général. Nous avons également montré que la largeur de raie de l'émission simulée avec la loi de Kirchhoff en régime laser suit la largeur de raie de Schawlow-Townes, ajoutant à la généralité de cet outil.

Le travail entrepris dans ce chapitre ouvre la voie à la conception de nouveaux lasers à bas seuil, grâce à un contrôle accru du spectre, de la directivité et de la polarisation de l'émission. En particulier, la précision de la loi de Kirchhoff pour la modélisation du spectre pourrait en faire un outil de choix pour la conception de lasers reposant sur des cavités non-triviales, par exemple les lasers à plasmons [22]. D'autre part, dans le prolongement du chapitre précédent, la capacité de la loi de Kirchhoff à modéliser la directivité et la polarisation de l'émission pourrait la rendre utile pour la conception de lasers reposant sur des métasurfaces émettrices [221, 222, 223, 224]. Dans cette perspective, l'étape naturelle suivante serait de montrer sa validité sur des données existantes, comme dans le chapitre précédent. Notons que pour cela, il est nécessaire de disposer d'un modèle de permittivité du milieu à gain incluant la



**Figure 5.12** – Exemple de nanolaser à base de semiconducteur. Figure reproduite à partir de la référence [220] (grâce à l' Optica Open Access Publishing Agreement).

dépendance en fonction du pompage, ou de manière équivalente des quasi-niveaux de Fermi. Nous avons vu dans ce chapitre et dans le chapitre 4 que de tels modèles sont disponibles pour les semiconducteurs. Cela suggère d'effectuer cette première étape de vérification avec un milieu à gain à semiconducteur. Par exemple, cela pourrait concerner la modélisation d'un dispositif similaire à celui de la référence [220], montré sur la figure 5.12. Pour d'autres types de milieux à gain, il serait nécessaire de déterminer préalablement un modèle de dépendance de la partie imaginaire de la permittivité en fonction du pompage.

### **Condensation de Bose-Einstein de photons et effet laser dans une cavité avec gain à base de semiconducteur :**

Dans le chapitre 4, nous avons étudié un régime très particulier de l'émission par une assemblée d'émetteurs en équilibre thermodynamique local dans un résonateur : le régime de condensation de Bose-Einstein de photons. En partant du constat que les dispositifs expérimentaux pour mettre en évidence ce phénomène sont similaires à certains nanolasers, nous nous sommes intéressés à la différence entre le régime de condensation et le régime laser. Nous nous sommes focalisés en particulier sur le cas où le milieu actif est un matériau semiconducteur, pour lequel des expressions analytiques pour décrire les mécanismes de création et d'absorption de photons sont bien établies. Cela nous a permis d'obtenir un résultat central, qui est que l'occupation des modes d'une cavité ouverte en régime forcé peut s'écrire comme une distribution de Bose-Einstein généralisée par un nombre adimensionné, le nombre de Knudsen, qui permet de caractériser quantitativement la thermalisation d'un mode. Dans la limite où les nombres de Knudsen de tous les modes deviennent très petits devant 1, les photons sont quasiment en équilibre thermodynamique. Cela montre que le régime de condensation de Bose-Einstein de photons est un régime particulier du régime laser. Cette distribution de Bose-Einstein généralisée a également permis de revisiter avec un nouveau point de vue les notions de verrouillage du gain, d'inversion de population ou de sélection du mode laser. Nous avons ensuite discuté l'utilisation de plusieurs observables utilisées par le passé pour mettre en évidence le

régime de condensation. Nous avons ainsi montré que l'utilisation du spectre devait être faite avec précaution, l'utilisation d'un pompage localisé devant être privilégiée. Nous avons également montré que les fluctuations d'intensité ne permettent pas de différencier le régime de condensation et le régime laser.

Le travail effectué dans ce chapitre ouvre un certain nombre de perspectives. Pour commencer, il pose les bases théoriques d'une démonstration claire de la condensation de Bose-Einstein de photons dans un dispositif à base de semiconducteur. A partir d'une telle démonstration, il deviendrait envisageable de revisiter dans le régime de condensation un certain nombre de résultats obtenus avec des cavités à base de semiconducteurs, comme l'effet laser dans un mode de bord topologique [225, 226, 227] ou l'émission chirale [228]. Il est également possible d'étendre le travail effectué dans ce chapitre pour explorer l'aspect dynamique de la condensation dans le cas des semiconducteurs, sur le modèle de la référence [229] pour les molécules de colorant.

Le travail effectué dans ce chapitre donne également des clés dans la perspective d'une quantification précise de la thermalisation des photons dans une cavité, quel que soit le type de milieu à gain. Dans l'avenir, cette quantification pourrait être encore améliorée par l'utilisation de la loi de Kirchhoff lors de l'étape de conception. En effet, la loi de Kirchhoff est valide dans le régime de condensation, ce régime étant contenu dans le régime laser d'équilibre thermodynamique local des émetteurs. La conception de dispositifs avec des degrés de thermalisation contrôlés ouvre la voie, par exemple, à l'étude expérimentale de la formation et l'annihilation de tourbillons, un phénomène dont l'existence a été prédite théoriquement dans des systèmes avec un certain degré d'écart à l'équilibre thermodynamique [118, 119, 120]. La possibilité de faire de la simulation analogique avec des réseaux synchronisés de condensats légèrement hors-équilibres a également été explorée récemment [121, 122].

### **Théorie de la photoluminescence par un métal :**

Dans le chapitre 5, nous avons étudié le phénomène de photoluminescence par un corps métallique excité par un laser. La première partie du chapitre a été consacrée à établir un modèle théorique permettant de modéliser cette photoluminescence, dans l'hypothèse que des transitions intrabande en sont à l'origine. Nous avons ainsi utilisé le cadre de l'électrodynamique fluctuacionnelle pour établir une équation très générale faisant le lien entre la puissance rayonnée, l'absorption par les transitions intrabandes, et une distribution quelconque des électrons de conduction d'une structure métallique. Une série d'approximations nous a ensuite permis d'établir une généralisation du théorème de Fluctuation-Dissipation à toute distribution hors-équilibre, et par suite d'arriver à une loi de Kirchhoff généralisée plus simple à mettre en oeuvre que l'équation générale.

La seconde partie du chapitre a été consacrée à l'étude du cas particulier de la photoluminescence sous pompage laser continu. Nous avons commencé par établir une forme analytique de la loi de Kirchhoff généralisée dans ce cas. Nous avons ensuite montré que ce cas de figure est en fait similaire à celui de l'émission par un système d'émetteurs localement thermalisés. Nous avons enfin comparé point par point les prédictions de la loi de Kirchhoff généralisée à des données expérimentales

de la littérature. Le bon accord trouvé sur la majorité des points étudiés montre que la loi de Kirchhoff généralisée est un outil puissant pour la compréhension et la modélisation de la photoluminescence des métaux. En plus de procurer un outil de modélisation du spectre, de la directivité et de la polarisation, cette loi permet de résoudre plusieurs questions ouvertes dans la littérature, comme la section efficace à laquelle doit être comparée l'émission ou encore la nature de la température mesurée à partir du spectre anti-Stokes (température des électrons plutôt que des phonons). Certaines limitations ont cependant été identifiées. Finalement, une correction phénoménologique à la loi de Kirchhoff généralisée permettant d'améliorer les limitations de modélisation du spectre a été proposée.

Le travail effectué dans ce chapitre ouvre certaines perspectives. Pour commencer, la simplicité de la correction phénoménologique de la loi de Kirchhoff généralisée montrée à la fin du chapitre suggère qu'il est possible d'en trouver une justification théorique rigoureuse tout en restant à des niveaux de théorie raisonnables. Une autre perspective est d'utiliser la loi de Kirchhoff généralisée dans le régime dynamique, pour modéliser la photoluminescence suivant l'absorption d'une impulsion laser. Cette émission est en effet encore mal comprise. A forte puissance crête, un régime d'incandescence semble dominer [230]. Ceci s'expliquerait par le fait que les électrons du métal peuvent atteindre des températures supérieures au millier de Kelvin pendant quelques centaines de femtosecondes après l'impulsion, ce qui place le pic d'incandescence dans le visible. En revanche, un autre régime domine à plus basses puissances [231], dont l'identification est au centre de recherches actuelles [232]. Un calcul de l'évolution temporelle de la distribution électronique, par exemple par résolution de l'équation de Boltzmann, permettrait de modéliser précisément cette émission par l'intermédiaire de la loi de Kirchhoff présentée ici. Pour finir, il a été question à plusieurs reprises dans ce chapitre d'une probable contribution des transitions interbandes à la photoluminescence dans certaines conditions d'excitation. Une direction naturelle dans le futur est ainsi de chercher une théorie permettant d'étudier quantitativement cette contribution.



# Bibliographie

- [1] E. M. Purcell, "Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies," *Physical Review*, vol. 69, p. 681, 1946.
- [2] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross, and S. Haroche, "Observation of Cavity-Enhanced Single-Atom Spontaneous Emission," *Physical Review Letters*, vol. 50, pp. 1903–1906, 1983.
- [3] R. G. Hulet, E. S. Hilfer, and D. Kleppner, "Inhibited Spontaneous Emission by a Rydberg Atom," *Physical Review Letters*, vol. 55, pp. 2137–2140, 1985.
- [4] W. Jhe, A. Anderson, E. A. Hinds, D. Meschede, L. Moi, and S. Haroche, "Suppression of Spontaneous Decay at Optical Frequencies : Test of Vacuum-Field Anisotropy in Confined Space," *Physical Review Letters*, vol. 58, pp. 1497–1497, 1987.
- [5] Y. Kaluzny, P. Goy, M. Gross, J. M. Raimond, and S. Haroche, "Observation of Self-Induced Rabi Oscillations in Two-Level Atoms Excited Inside a Resonant Cavity : The Ringing Regime of Superradiance," *Physical Review Letters*, vol. 51, pp. 1175–1178, 1983.
- [6] G. Rempe, H. Walther, and N. Klein, "Observation of quantum collapse and revival in a one-atom maser," *Physical Review Letters*, vol. 58, p. 353, 1987.
- [7] P. Muhlschlegel, H.-J. Eisler, O. J. Martin, B. Hecht, and D. Pohl, "Resonant optical antennas," *Science*, vol. 308, pp. 1607–1609, 2005.
- [8] J.-J. Greffet, "Nanoantennas for light emission," *Science*, vol. 308, pp. 1561–1563, 2005.
- [9] A. Alu and N. Engheta, "Tuning the scattering response of optical nanoantennas with nanocircuit loads," *Nature Photonics*, vol. 2, pp. 307–310, 2008.
- [10] J.-J. Greffet, M. Laroche, and F. Marquier, "Impedance of a nanoantenna and a single quantum emitter," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 117701, 2010.
- [11] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, "Optical antennas," *Advances in Optics and Photonics*, vol. 1, pp. 438–483, 2009.
- [12] R. X. Bian, R. C. Dunn, X. S. Xie, and P. T. Leung, "Single Molecule Emission Characteristics in Near-Field Microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 4772–4775, 1995.
- [13] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, "Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 113002, 2006.
- [14] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H.-J. Eisler, and B. Hecht, "Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna : a tunable superemitter," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 017402, 2005.

- [15] P. Lodahl, A. Floris van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos, "Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals," *Nature*, vol. 430, pp. 654–657, 2004.
- [16] S. Ogawa, M. Imada, S. Yoshimoto, M. Okano, and S. Noda, "Control of light emission by 3D photonic crystals," *Science*, vol. 305, pp. 227–229, 2004.
- [17] T. Taminiau, F. Stefani, F. B. Segerink, and N. Van Hulst, "Optical antennas direct single-molecule emission," *Nature Photonics*, vol. 2, pp. 234–237, 2008.
- [18] 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," *Science*, vol. 329, pp. 930–933, 2010.
- [19] 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," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 203002, 2008.
- [20] M. Gross and S. Haroche, "Superradiance : An essay on the theory of collective spontaneous emission," *Physics reports*, vol. 93, pp. 301–396, 1982.
- [21] G. Lozano, S. R. Rodriguez, M. A. Verschuuren, and J. Gómez Rivas, "Metallic nanostructures for efficient LED lighting," *Light : Science & Applications*, vol. 5, p. e16080, 2016.
- [22] S. I. Azzam, A. V. Kildishev, R.-M. Ma, C.-Z. Ning, R. Oulton, V. M. Shalaev, M. I. Stockman, J.-L. Xu, and X. Zhang, "Ten years of spasers and plasmonic nanolasers," *Light : Science & Applications*, vol. 9, p. 90, 2020.
- [23] H. Deng, G. L. Lippi, J. Mørk, J. Wiersig, and S. Reitzenstein, "Physics and applications of high- $\beta$  micro-and nanolasers," *Advanced Optical Materials*, vol. 9, p. 2100415, 2021.
- [24] J. Klaers, J. Schmitt, F. Vewinger, and M. Weitz, "Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavity," *Nature*, vol. 468, pp. 545–548, 2010.
- [25] 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*, vol. 14, pp. 739–744, 2018.
- [26] A. Mooradian, "Photoluminescence of metals," *Physical Review Letters*, vol. 22, p. 185, 1969.
- [27] A. Carattino, M. Caldarola, and M. Orrit, "Gold nanoparticles as absolute nanothermometers," *Nano Letters*, vol. 18, pp. 874–880, 2018.
- [28] G. Kirchhoff, "I. On the relation between the radiating and absorbing powers of different bodies for light and heat," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 20, pp. 1–21, 1860.
- [29] J.-J. Greffet, R. Carminati, K. Joulain, J.-P. Mulet, S. Mainguy, and Y. Chen, "Coherent emission of light by thermal sources," *Nature*, vol. 416, pp. 61–64, 2002.
- [30] J.-J. Greffet and M. Nieto-Vesperinas, "Field theory for generalized bidirectional reflectivity : derivation of Helmholtz's reciprocity principle and Kirchhoff's law," *JOSA A*, vol. 15, pp. 2735–2744, 1998.
- [31] S. M. Rytov, Y. A. Kravtsov, and V. I. Tatarskii, *Principles of statistical radiophysics. 3. Elements of random fields*. Springer, 1989.

- [32] J.-J. Greffet, P. Bouchon, G. Brucoli, and F. Marquier, "Light emission by non-equilibrium bodies : local Kirchhoff law," *Physical Review X*, vol. 8, p. 021008, 2018.
- [33] P. Würfel, "The chemical potential of radiation," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 15, p. 3967, 1982.
- [34] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, P. J. Reece, and M. Gal, "Efficient silicon light-emitting diodes," *Nature*, vol. 412, pp. 805–808, 2001.
- [35] D.-T. Nguyen, L. Lombez, F. Gibelli, S. Boyer-Richard, A. Le Corre, O. Durand, and J.-F. Guillemoles, "Quantitative experimental assessment of hot carrier-enhanced solar cells at room temperature," *Nature Energy*, vol. 3, pp. 236–242, 2018.
- [36] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoelectronics*. Cambridge University Press, 2002.
- [37] A. Othonos, "Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors," *Journal of applied physics*, vol. 83, pp. 1789–1830, 1998.
- [38] S. Sarkar, I.-W. Un, Y. Sivan, and Y. Dubi, "Theory of non-equilibrium 'hot' carriers in direct band-gap semiconductors under continuous illumination," *New Journal of Physics*, vol. 24, p. 053008, 2022.
- [39] H. Benisty, J.-J. Greffet, and P. Lalanne, *Introduction to Nanophotonics*. Oxford University Press, 2022.
- [40] R. Loudon, *The quantum theory of light*. Oxford university press, 2000.
- [41] H. B. Callen and T. A. Welton, "Irreversibility and generalized noise," *Physical Review*, vol. 83, p. 34, 1951.
- [42] R. Kubo, "The fluctuation-dissipation theorem," *Reports on progress in physics*, vol. 29, p. 255, 1966.
- [43] C. Henry and F. Kazarinov, "Quantum noise in photonics," *Review of Modern Physics*, vol. 68, p. 801, 1996.
- [44] R. E. Collin, *Field theory of guided waves*. McGraw-Hill, 1960.
- [45] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, "Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity," *Physical Review Letters*, vol. 69, p. 3314, 1992.
- [46] P. Törmä and W. L. Barnes, "Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters : a review," *Reports on Progress in Physics*, vol. 78, p. 013901, 2014.
- [47] H. Aouani, O. Mahboub, E. Devaux, H. Rigneault, T. W. Ebbesen, and J. Wenger, "Plasmonic Antennas for Directional Sorting of Fluorescence Emission," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 2400–2406, 2011.
- [48] T. Kosako, Y. Kadoya, and H. F. Hofmann, "Directional control of light by a nano-optical Yagi-Uda antenna," *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 312–315, 2010.
- [49] E. Le Moal, S. Marguet, B. Rogez, S. Mukherjee, P. Dos Santos, E. Boer-Duchemin, G. Comtet, and G. Dujardin, "An Electrically Excited Nanoscale Light Source with Active Angular Control of the Emitted Light," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 4198–4205, 2013.

- [50] M. Suzuki, H. Yokoyama, S. D. Brorson, and E. P. Ippen, "Observation of spontaneous emission lifetime change of dye-containing Langmuir-Blodgett films in optical microcavities," *Applied Physics Letters*, vol. 58, pp. 998–1000, 1991.
- [51] A. O. Govorov, Z. Fan, P. Hernandez, J. M. Slocik, and R. R. Naik, "Theory of circular dichroism of nanomaterials comprising chiral molecules and nanocrystals : plasmon enhancement, dipole interactions, and dielectric effects," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1374–1382, 2010.
- [52] V. G. Kravets, A. V. Kabashin, W. L. Barnes, and A. N. Grigorenko, "Plasmonic surface lattice resonances : a review of properties and applications," *Chemical Reviews*, vol. 118, pp. 5912–5951, 2018.
- [53] A. Vaskin, R. Kolkowski, A. F. Koenderink, and I. Staude, "Light-emitting metasurfaces," *Nanophotonics*, vol. 8, pp. 1151–1198, 2019.
- [54] T. Neuman and J. Aizpurua, "Origin of the asymmetric light emission from molecular exciton-polaritons," *Optica*, vol. 5, pp. 1247–1255, 2018.
- [55] F. Prins, D. K. Kim, J. Cui, E. De Leo, L. L. Spiegel, K. M. McPeak, and D. J. Norris, "Direct patterning of colloidal quantum-dot thin films for enhanced and spectrally selective out-coupling of emission," *Nano Letters*, vol. 17, pp. 1319–1325, 2017. PMID : 28120610.
- [56] E. De Leo, A. A. Rossinelli, P. Marqués-Gallego, L. V. Poulikakos, D. J. Norris, and F. Prins, "Polarization-based colour tuning of mixed colloidal quantum-dot thin films using direct patterning," *Nanoscale*, vol. 14, pp. 4929–4934, 2022.
- [57] K. Boldt, N. Kirkwood, G. A. Beane, and P. Mulvaney, "Synthesis of highly luminescent and photo-stable, graded shell CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S nanoparticles by in situ alloying," *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 4731–4738, 2013.
- [58] E. Plum, X.-X. Liu, V. A. Fedotov, Y. Chen, D. P. Tsai, and N. I. Zheludev, "Metamaterials : Optical activity without chirality," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 113902, 2009.
- [59] I. Shlesinger, *Contrôle de l'émission spontanée de lumière par effets collectifs en présence d'un résonateur*. PhD thesis, Université Paris-Saclay (ComUE), 2019.
- [60] V. A. Markel, "Introduction to the Maxwell Garnett approximation : tutorial," *JOSA A*, vol. 33, pp. 1244–1256, 2016.
- [61] U. Bockelmann and G. Bastard, "Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases," *Physical Review B*, vol. 42, p. 8947, 1990.
- [62] H. Benisty, C. Sotomayor-Torres, and C. Weisbuch, "Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems," *Physical Review B*, vol. 44, p. 10945, 1991.
- [63] L. Sun, J. J. Choi, D. Stachnik, A. C. Bartnik, B.-R. Hyun, G. G. Malliaras, T. Hanrath, and F. W. Wise, "Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control," *Nature Nanotechnology*, vol. 7, pp. 369–373, 2012.
- [64] H. Wang, A. Aassime, X. Le Roux, N. J. Schilder, J.-J. Greffet, and A. Degiron, "Revisiting the Role of Metallic Antennas to Control Light Emission by Lead Salt Nanocrystal Assemblies," *Physical Review Applied*, vol. 10, p. 034042, 2018.

- [65] A. Caillas, S. Suffit, P. Filloux, E. Lhuillier, and A. Degiron, "Identification of Two Regimes of Carrier Thermalization in PbS Nanocrystal Assemblies," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, pp. 5123–5131, 2021.
- [66] J.-P. Hugonin and P. Lalanne, "Light-in-complex-nanostructures/reticolo : V9," <https://doi.org/10.5281/zenodo.4419063>.
- [67] H. Monin, *Contrôle de l'émission de lumière par une assemblée thermalisée d'émetteurs couplée à un résonateur*. PhD thesis, Université Paris-Saclay (ComUE), 2020.
- [68] E. Bailly, K. Chevrier, C. P. de la Vega, J.-P. Hugonin, Y. D. Wilde, V. Krachmalnicoff, B. Vest, and J.-J. Greffet, "Method to measure the refractive index for photoluminescence modelling," *Optical Materials Express*, vol. 12, pp. 2772–2781, 2022.
- [69] A. L. Efros, V. Kharchenko, and M. Rosen, "Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots : Role of Auger-like processes," *Solid State Communications*, vol. 93, pp. 281–284, 1995.
- [70] V. I. Klimov and D. W. McBranch, "Femtosecond 1 P-to-1 S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 4028, 1998.
- [71] C. Burda, S. Link, M. B. Mohamed, and M. El-Sayed, "The pump power dependence of the femtosecond relaxation of CdSe nanoparticles observed in the spectral range from visible to infrared," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 3828–3833, 2002.
- [72] P. Guyot-Sionnest, B. Wehrenberg, and D. Yu, "Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the strong influence of the surface ligands," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 074709, 2005.
- [73] P. Kambhampati, "Hot exciton relaxation dynamics in semiconductor quantum dots : radiationless transitions on the nanoscale," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 22089–22109, 2011.
- [74] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press, 2009.
- [75] J. R. Howell, M. P. Mengüç, K. Daun, and R. Siegel, *Thermal radiation heat transfer*. CRC press, 2020.
- [76] J. Le Gall, M. Olivier, and J.-J. Greffet, "Experimental and theoretical study of reflection and coherent thermal emission by a SiC grating supporting a surface-phonon polariton," *Physical Review B*, vol. 55, p. 10105, 1997.
- [77] R. Carminati and J.-J. Greffet, "Near-field effects in spatial coherence of thermal sources," *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 1660, 1999.
- [78] M. Pralle, N. Moelders, M. McNeal, I. Puscasu, A. Greenwald, J. Daly, E. Johnson, T. George, D. Choi, I. El-Kady, *et al.*, "Photonic crystal enhanced narrow-band infrared emitters," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 4685–4687, 2002.
- [79] S. Enoch, J.-J. Simon, L. Escoubas, Z. Elalmy, F. Lemarquis, P. Torchio, and G. Albrand, "Simple layer-by-layer photonic crystal for the control of thermal emission," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 261101, 2005.

- [80] I. Puscasu and W. L. Schaich, "Narrow-band, tunable infrared emission from arrays of microstrip patches," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 233102, 2008.
- [81] X. Liu, T. Tyler, T. Starr, A. F. Starr, N. M. Jokerst, and W. J. Padilla, "Taming the blackbody with infrared metamaterials as selective thermal emitters," *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 045901, 2011.
- [82] M. Makhsiyani, P. Bouchon, J. Jaeck, J.-L. Pelouard, and R. Haïdar, "Shaping the spatial and spectral emissivity at the diffraction limit," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 251103, 2015.
- [83] B. Lee, C. Fu, and Z. Zhang, "Coherent thermal emission from one-dimensional photonic crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 071904, 2005.
- [84] N. Dahan, A. Niv, G. Biener, Y. Gorodetski, V. Kleiner, and E. Hasman, "Enhanced coherency of thermal emission : Beyond the limitation imposed by delocalized surface waves," *Physical Review B*, vol. 76, p. 045427, 2007.
- [85] 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," *Physical Review B*, vol. 86, p. 035316, 2012.
- [86] N. Dahan, A. Niv, G. Biener, V. Kleiner, and E. Hasman, "Space-variant polarization manipulation of a thermal emission by a SiO<sub>2</sub> subwavelength grating supporting surface phonon-polaritons," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 191102, 2005.
- [87] X. Wang, T. Sentz, S. Bharadwaj, S. K. Ray, Y. Wang, D. Jiao, L. Qi, and Z. Jacob, "Observation of nonvanishing optical helicity in thermal radiation from symmetry-broken metasurfaces," *Science Advances*, vol. 9, p. eade4203, 2023.
- [88] 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," *Optica*, vol. 10, pp. 232–238, 2023.
- [89] M. De Zoysa, T. Asano, K. Mochizuki, A. Oskooi, T. Inoue, and S. Noda, "Conversion of broadband to narrowband thermal emission through energy recycling," *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 535–539, 2012.
- [90] G. Brucoli, P. Bouchon, R. Haïdar, M. Besbes, H. Benisty, and J.-J. Greffet, "High efficiency quasi-monochromatic infrared emitter," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 081101, 2014.
- [91] O. Ilic, P. Bermel, G. Chen, J. D. Joannopoulos, I. Celanovic, and M. Soljačić, "Tailoring high-temperature radiation and the resurrection of the incandescent source," *Nature Nanotechnology*, vol. 11, pp. 320–324, 2016.
- [92] L. Wojszwyk, A. Nguyen, A.-L. Coutrot, C. Zhang, B. Vest, and J.-J. Greffet, "An incandescent metasurface for quasimonochromatic polarized mid-wave infrared emission modulated beyond 10 MHz," *Nature Communications*, vol. 12, p. 1492, 2021.
- [93] L. Ferraioli, P. Maddalena, E. Massera, A. Parretta, M. Green, A. Wang, and J. Zhao, "Evidence for generalized Kirchhoff's law from angle-resolved electroluminescence of high efficiency silicon solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 2484–2486, 2004.

- [94] H. Wang, A. Aassime, X. Le Roux, N. J. Schilder, J.-J. Greffet, and A. Degiron, "Revisiting the role of metallic antennas to control light emission by lead salt nanocrystal assemblies," *Physical Review Applied*, vol. 10, p. 034042, 2018.
- [95] C. R. Perez de la Vega, E. Bailly, K. Chevrier, B. Vest, J.-P. Hugonin, A. Bard, A. Gassenq, C. Symonds, J.-M. Benoit, J. Bellessa, *et al.*, "Plasmon-mediated energy transfer between two systems out of equilibrium," *ACS photonics*, vol. 10, pp. 1169–1176, 2023.
- [96] 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," *Optics Express*, vol. 31, pp. 4851–4861, 2023.
- [97] E. Bailly and al. In preparation.
- [98] B. T. Walker, L. C. Flatten, H. J. Hesten, F. Mintert, D. Hunger, A. A. Trichet, J. M. Smith, and R. A. Nyman, "Driven-dissipative non-equilibrium Bose-Einstein condensation of less than ten photons," *Nature Physics*, vol. 14, pp. 1173–1177, 2018.
- [99] W. Van Roosbroeck and W. Shockley, "Photon-radiative recombination of electrons and holes in germanium," *Physical Review*, vol. 94, p. 1558, 1954.
- [100] P. Lalanne, W. Yan, K. Vynck, C. Sauvan, and J.-P. Hugonin, "Light interaction with photonic and plasmonic resonances," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, p. 1700113, 2018.
- [101] L. A. Coldren, S. W. Corzine, and M. L. Mashanovitch, *Diode lasers and photonic integrated circuits*, vol. 218. John Wiley & Sons, 2012.
- [102] A. L. Schawlow and C. H. Townes, "Infrared and optical masers," *Physical Review*, vol. 112, p. 1940, 1958.
- [103] M. Lax, "Classical noise. V. Noise in self-sustained oscillators," *Physical Review*, vol. 160, p. 290, 1967.
- [104] M. O. Scully and M. S. Zubairy, *Quantum Optics*. Cambridge University Press, 1997.
- [105] M. Pollnau and M. Eichhorn, "Spectral coherence, Part I : Passive-resonator linewidth, fundamental laser linewidth, and Schawlow-Townes approximation," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 72, p. 100255, 2020.
- [106] G. Grynberg, A. Aspect, and C. Fabre, *Introduction to quantum optics : from the semi-classical approach to quantized light*. Cambridge university press, 2010.
- [107] J. Klaers, F. Vewinger, and M. Weitz, "Thermalization of a two-dimensional photonic gas in a 'white wall' photon box," *Nature Physics*, vol. 6, pp. 512–515, 2010.
- [108] J. Schmitt, T. Damm, D. Dung, F. Vewinger, J. Klaers, and M. Weitz, "Thermalization kinetics of light : From laser dynamics to equilibrium condensation of photons," *Physical Review A*, vol. 92, p. 011602, 2015.
- [109] J. Marelic, L. F. Zajiczek, H. J. Hesten, K. H. Leung, E. Y. Ong, F. Mintert, and R. A. Nyman, "Spatiotemporal coherence of non-equilibrium multimode photon condensates," *New Journal of Physics*, vol. 18, p. 103012, 2016.

- [110] J. D. Rodrigues, H. S. Dhar, B. T. Walker, J. M. Smith, R. F. Oulton, F. Mintert, and R. A. Nyman, "Learning the fuzzy phases of small photonic condensates," *Physical Review Letters*, vol. 126, p. 150602, 2021.
- [111] J. Schmitt, T. Damm, D. Dung, F. Vewinger, J. Klaers, and M. Weitz, "Observation of grand-canonical number statistics in a photon Bose-Einstein condensate," *Physical Review Letters*, vol. 112, p. 030401, 2014.
- [112] J. Schmitt, T. Damm, D. Dung, C. Wahl, F. Vewinger, J. Klaers, and M. Weitz, "Spontaneous symmetry breaking and phase coherence of a photon Bose-Einstein condensate coupled to a reservoir," *Physical Review Letters*, vol. 116, p. 033604, 2016.
- [113] D. Dung, C. Kurtscheid, T. Damm, J. Schmitt, F. Vewinger, M. Weitz, and J. Klaers, "Variable potentials for thermalized light and coupled condensates," *Nature Photonics*, vol. 11, pp. 565–569, 2017.
- [114] C. Kurtscheid, D. Dung, E. Busley, F. Vewinger, A. Rosch, and M. Weitz, "Thermally condensing photons into a coherently split state of light," *Science*, vol. 366, pp. 894–897, 2019.
- [115] C. Kurtscheid, D. Dung, A. Redmann, E. Busley, J. Klaers, F. Vewinger, J. Schmitt, and M. Weitz, "Realizing arbitrary trapping potentials for light via direct laser writing of mirror surface profiles (a)," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 130, p. 54001, 2020.
- [116] E. Busley, L. E. Miranda, A. Redmann, C. Kurtscheid, K. K. Umesh, F. Vewinger, M. Weitz, and J. Schmitt, "Compressibility and the equation of state of an optical quantum gas in a box," *Science*, vol. 375, pp. 1403–1406, 2022.
- [117] B. T. Walker, B. J. Ash, A. A. Trichet, J. M. Smith, and R. A. Nyman, "Bespoke mirror fabrication for quantum simulation with light in open-access microcavities," *Optics Express*, vol. 29, pp. 10800–10810, 2021.
- [118] V. N. Gladilin and M. Wouters, "Vortices in nonequilibrium photon condensates," *Physical Review Letters*, vol. 125, p. 215301, 2020.
- [119] V. N. Gladilin and M. Wouters, "Vortex unbinding transition in nonequilibrium photon condensates," *Physical Review A*, vol. 104, p. 043516, 2021.
- [120] V. N. Gladilin and M. Wouters, "Vortex-pair annihilation in arrays of photon cavities," *Physical Review A*, vol. 105, p. 013527, 2022.
- [121] M. Vretnar, C. Toebes, and J. Klaers, "Modified Bose-Einstein condensation in an optical quantum gas," *Nature Communications*, vol. 12, pp. 1–7, 2021.
- [122] M. Vretnar, B. Kassenberg, S. Bissesar, C. Toebes, and J. Klaers, "Controllable Josephson junction for photon Bose-Einstein condensates," *Physical Review Research*, vol. 3, p. 023167, 2021.
- [123] J. Bloch, I. Carusotto, and M. Wouters, "Non-equilibrium Bose-Einstein condensation in photonic systems," *Nature Reviews Physics*, vol. 4, pp. 470–488, 2022.
- [124] S. Greveling, K. Perrier, and D. van Oosten, "Density distribution of a Bose-Einstein condensate of photons in a dye-filled microcavity," *Physical Review A*, vol. 98, p. 013810, 2018.

- [125] R. Weill, A. Bekker, B. Levit, and B. Fischer, "Bose-Einstein condensation of photons in an erbium-ytterbium co-doped fiber cavity," *Nature Communications*, vol. 10, pp. 1–6, 2019.
- [126] D. Bajoni, P. Senellart, A. Lemaître, and J. Bloch, "Photon lasing in GaAs microcavity : Similarities with a polariton condensate," *Physical Review B*, vol. 76, p. 201305, 2007.
- [127] E. Kammann, H. Ohadi, M. Maragkou, A. V. Kavokin, and P. G. Lagoudakis, "Crossover from photon to exciton-polariton lasing," *New Journal of Physics*, vol. 14, p. 105003, 2012.
- [128] S. Barland, P. Azam, G. Lippi, R. Nyman, and R. Kaiser, "Photon thermalization and a condensation phase transition in an electrically pumped semiconductor microresonator," *Optics Express*, vol. 29, pp. 8368–8375, 2021.
- [129] N. Takemura, M. Takiguchi, E. Kuramochi, A. Shinya, T. Sato, K. Takeda, S. Matsuo, and M. Notomi, "Lasing thresholds and photon statistics in high- $\beta$  buried multiple quantum well photonic crystal nanocavity lasers," *Physical Review A*, vol. 99, p. 053820, 2019.
- [130] P. Kirton and J. Keeling, "Nonequilibrium model of photon condensation," *Physical Review Letters*, vol. 111, p. 100404, 2013.
- [131] P. Kirton and J. Keeling, "Thermalization and breakdown of thermalization in photon condensates," *Physical Review A*, vol. 91, p. 033826, 2015.
- [132] E. Kennard, "On the thermodynamics of fluorescence," *Physical Review*, vol. 11, p. 29, 1918.
- [133] E. Kennard, "On the interaction of radiation with matter and on fluorescent exciting power," *Physical Review*, vol. 28, p. 672, 1926.
- [134] B. Stepanov, "Universal relation between the absorption spectra and luminescence spectra of complex molecules," *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 112, pp. 839–841, 1957.
- [135] Y. Band and D. Heller, "Relationships between the absorption and emission of light in multilevel systems," *Physical Review A*, vol. 38, p. 1885, 1988.
- [136] J.-P. Martikainen, M. Heikkinen, and P. Törmä, "Condensation phenomena in plasmonics," *Physical Review A*, vol. 90, p. 053604, 2014.
- [137] H. J. Hesten, R. A. Nyman, and F. Mintert, "Decondensation in nonequilibrium photonic condensates : when less is more," *Physical Review Letters*, vol. 120, p. 040601, 2018.
- [138] J. Keeling and P. Kirton, "Spatial dynamics, thermalization, and gain clamping in a photon condensate," *Physical Review A*, vol. 93, p. 013829, 2016.
- [139] F. Marquier, C. Sauvan, and J.-J. Greffet, "Revisiting quantum optics with surface plasmons and plasmonic resonators," *ACS Photonics*, vol. 4, pp. 2091–2101, 2017.
- [140] R. Bonifacio and L. Lugiato, "Optical bistability and cooperative effects in resonance fluorescence," *Physical Review A*, vol. 18, p. 1129, 1978.
- [141] G. Bjork and Y. Yamamoto, "Analysis of semiconductor microcavity lasers using rate equations," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 27, pp. 2386–2396, 1991.

- [142] P. W. Milonni and J. H. Eberly, *Laser Physics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [143] O. Svelto, *Principles of lasers*, vol. 4. Springer.
- [144] M. Vlaho, H. Leymann, D. Vorberg, and A. Eckardt, "Controlled two-mode emission from the interplay of driving and thermalization in a dye-filled photonic cavity," *Physical Review Research*, vol. 1, p. 033191, 2019.
- [145] I. D. Samuel, E. B. Namdas, and G. A. Turnbull, "How to recognize lasing," *Nature Photonics*, vol. 3, pp. 546–549, 2009.
- [146] M. A. Carroll, G. D'alessandro, G. L. Lippi, G.-L. Oppo, and F. Papoff, "Thermal, quantum antibunching and lasing thresholds from single emitters to macroscopic devices," *Physical Review Letters*, vol. 126, p. 063902, 2021.
- [147] L. Pitaevskii and S. Stringari, *Bose-Einstein condensation and superfluidity*, vol. 164. Oxford University Press, 2016.
- [148] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. Marchetti, M. Szymańska, R. André, J. Staehli, *et al.*, "Bose-Einstein condensation of exciton polaritons," *Nature*, vol. 443, pp. 409–414, 2006.
- [149] R. Weill, A. Bekker, B. Levit, M. Zhurahov, and B. Fischer, "Thermalization of one-dimensional photon gas and thermal lasers in erbium-doped fibers," *Optics Express*, vol. 25, pp. 18963–18973, 2017.
- [150] B. T. Walker, H. J. Hesten, R. A. Nyman, and F. Mintert, "Collective excitation profiles and the dynamics of photonic condensates," *Physical Review A*, vol. 100, p. 053828, 2019.
- [151] J. Marelic and R. Nyman, "Experimental evidence for inhomogeneous pumping and energy-dependent effects in photon Bose-Einstein condensation," *Physical Review A*, vol. 91, p. 033813, 2015.
- [152] J. Klaers, J. Schmitt, T. Damm, F. Vewinger, and M. Weitz, "Statistical physics of Bose-Einstein-condensed light in a dye microcavity," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 160403, 2012.
- [153] V. V. Kocharovskiy, V. V. Kocharovskiy, M. Holthaus, C. R. Ooi, A. Svidzinsky, W. Ketterle, and M. O. Scully, "Fluctuations in ideal and interacting Bose-Einstein condensates : From the laser phase transition analogy to squeezed states and Bogoliubov quasiparticles," *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 53, pp. 291–411, 2006.
- [154] N. Van Druuten, Y. Lien, C. Serrat, S. Oemrawsingh, M. Van Exter, and J. Woerdman, "Laser with thresholdless intensity fluctuations," *Physical Review A*, vol. 62, p. 053808, 2000.
- [155] H. F. Hofmann and O. Hess, "Thermal photon statistics in laser light above threshold," *Physical Review A*, vol. 62, p. 063807, 2000.
- [156] P. R. Rice and H. Carmichael, "Photon statistics of a cavity-QED laser : A comment on the laser phase-transition analogy," *Physical Review A*, vol. 50, p. 4318, 1994.
- [157] J. Mork and G. Lippi, "Rate equation description of quantum noise in nanolasers with few emitters," *Applied Physics Letters*, vol. 112, p. 141103, 2018.

- [158] E. C. André, J. Mørk, and M. Wubs, "Efficient stochastic simulation of rate equations and photon statistics of nanolasers," *Optics Express*, vol. 28, pp. 32632–32646, 2020.
- [159] W. Verstraelen and M. Wouters, "Temporal coherence of a photon condensate : A quantum trajectory description," *Physical Review A*, vol. 100, p. 013804, 2019.
- [160] B. T. Walker, J. D. Rodrigues, H. S. Dhar, R. F. Oulton, F. Mintert, and R. A. Nyman, "Non-stationary statistics and formation jitter in transient photon condensation," *Nature Communications*, vol. 11, pp. 1–11, 2020.
- [161] A. A. Vyshnevyy and D. Y. Fedyanin, "Lasing threshold of thresholdless and non-thresholdless metal-semiconductor nanolasers," *Optics Express*, vol. 26, pp. 33473–33483, 2018.
- [162] T. Wang, D. Aktas, O. Alibart, É. Picholle, G. P. Puccioni, S. Tanzilli, and G. L. Lippi, "Superthermal-light emission and nontrivial photon statistics in small lasers," *Physical Review A*, vol. 101, p. 063835, 2020.
- [163] M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy," *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, p. 783, 1985.
- [164] G. Boyd, Z. Yu, and Y. Shen, "Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces," *Physical Review B*, vol. 33, p. 7923, 1986.
- [165] P. Apell, R. Monreal, and S. Lundqvist, "Photoluminescence of noble metals," *Physica Scripta*, vol. 38, p. 174, 1988.
- [166] J. Wilcoxon, J. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman, and D. Kelley, "Photoluminescence from nanosize gold clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, pp. 9137–9143, 1998.
- [167] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, and M. A. El-Sayed, "The lightning gold nanorods : fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal," *Chemical Physics Letters*, vol. 317, pp. 517–523, 2000.
- [168] T. Huang and R. W. Murray, "Visible luminescence of water-soluble monolayer-protected gold clusters," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 12498–12502, 2001.
- [169] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions," *Physical Review B*, vol. 68, p. 115433, 2003.
- [170] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, and M. Orrit, "Correlated absorption and photoluminescence of single gold nanoparticles," *ChemPhysChem*, vol. 12, pp. 1536–1541, 2011.
- [171] A. Tcherniak, S. Dominguez-Medina, W.-S. Chang, P. Swanglap, L. S. Slaughter, C. F. Landes, and S. Link, "One-photon plasmon luminescence and its application to correlation spectroscopy as a probe for rotational and translational dynamics of gold nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 15938–15949, 2011.

- [172] X. Wu, T. Ming, X. Wang, P. Wang, J. Wang, and J. Chen, "High-photoluminescence-yield gold nanocubes : for cell imaging and photothermal therapy," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 113–120, 2010.
- [173] A. Carattino, V. I. Keizer, M. J. Schaaf, and M. Orrit, "Background suppression in imaging gold nanorods through detection of anti-Stokes emission," *Biophysical Journal*, vol. 111, pp. 2492–2499, 2016.
- [174] Z. Zheng, T. Tachikawa, and T. Majima, "Single-particle study of Pt-modified Au nanorods for plasmon-enhanced hydrogen generation in visible to near-infrared region," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 6870–6873, 2014.
- [175] Z. Zheng, T. Tachikawa, and T. Majima, "Plasmon-enhanced formic acid dehydrogenation using anisotropic Pd-Au nanorods studied at the single-particle level," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, pp. 948–957, 2015.
- [176] C. M. Hill, R. Bennett, C. Zhou, S. Street, J. Zheng, and S. Pan, "Single Ag nanoparticle spectroelectrochemistry via dark-field scattering and fluorescence microscopies," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 6760–6768, 2015.
- [177] J. Huang, W. Wang, C. J. Murphy, and D. G. Cahill, "Resonant secondary light emission from plasmonic Au nanostructures at high electron temperatures created by pulsed-laser excitation," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, pp. 906–911, 2014.
- [178] X. Xie and D. G. Cahill, "Thermometry of plasmonic nanostructures by anti-Stokes electronic Raman scattering," *Applied Physics Letters*, vol. 109, p. 183104, 2016.
- [179] S. Jones, D. Andren, P. Karpinski, and M. Kall, "Photothermal heating of plasmonic nanoantennas : Influence on trapped particle dynamics and colloid distribution," *ACS Photonics*, vol. 5, pp. 2878–2887, 2018.
- [180] Y.-Y. Cai, E. Sung, R. Zhang, L. J. Tauzin, J. G. Liu, B. Ostovar, Y. Zhang, W.-S. Chang, P. Nordlander, and S. Link, "Anti-Stokes emission from hot carriers in gold nanorods," *Nano Letters*, vol. 19, pp. 1067–1073, 2019.
- [181] S. Wu, N. Hogan, and M. Sheldon, "Hot electron emission in plasmonic thermionic converters," *ACS Energy Letters*, vol. 4, pp. 2508–2513, 2019.
- [182] M. Barella, I. L. Violi, J. Gargiulo, L. P. Martinez, F. Goschin, V. Guglielmotti, D. Pallarola, S. Schlücker, M. Pilo-Pais, G. P. Acuna, *et al.*, "In situ photothermal response of single gold nanoparticles through hyperspectral imaging anti-Stokes thermometry," *ACS Nano*, vol. 15, pp. 2458–2467, 2020.
- [183] G. Baffou, "Anti-Stokes thermometry in nanoplasmonics," *ACS Nano*, vol. 15, pp. 5785–5792, 2021.
- [184] Y. Fang, W.-S. Chang, B. Willingham, P. Swanglap, S. Dominguez-Medina, and S. Link, "Plasmon emission quantum yield of single gold nanorods as a function of aspect ratio," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 7177–7184, 2012.
- [185] J. T. Hugall and J. J. Baumberg, "Demonstrating photoluminescence from Au is electronic inelastic light scattering of a plasmonic metal : the origin of SERS backgrounds," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 2600–2604, 2015.

- [186] K.-Q. Lin, J. Yi, S. Hu, J.-J. Sun, J.-T. Zheng, X. Wang, and B. Ren, "Intraband hot-electron photoluminescence from single silver nanorods," *ACS Photonics*, vol. 3, pp. 1248–1255, 2016.
- [187] J. Mertens, M.-E. Kleemann, R. Chikkaraddy, P. Narang, and J. J. Baumberg, "How light is emitted by plasmonic metals," *Nano Letters*, vol. 17, pp. 2568–2574, 2017.
- [188] T. Wen, Y. He, X.-L. Liu, M.-L. Lin, Y. Cheng, J. Zhao, Q. Gong, K. Xia, P.-H. Tan, and G. Lu, "Spectral shape of one-photon luminescence from single gold nanorods," *AIP Advances*, vol. 7, p. 125106, 2017.
- [189] Y.-Y. Cai, J. G. Liu, L. J. Tauzin, D. Huang, E. Sung, H. Zhang, A. Joplin, W.-S. Chang, P. Nordlander, and S. Link, "Photoluminescence of gold nanorods : Purcell effect enhanced emission from hot carriers," *ACS Nano*, vol. 12, pp. 976–985, 2018.
- [190] Y. Sivan and Y. Dubi, "Theory of "Hot" Photoluminescence from Drude Metals," *ACS Nano*, vol. 15, pp. 8724–8732, 2021.
- [191] Y. Dubi and Y. Sivan, ""Hot" electrons in metallic nanostructures—non-thermal carriers or heating?," *Light : Science & Applications*, vol. 8, pp. 1–8, 2019.
- [192] F. Wackenhut, A. V. Failla, and A. J. Meixner, "Multicolor microscopy and spectroscopy reveals the physics of the one-photon luminescence in gold nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 17870–17877, 2013.
- [193] A. Konrad, F. Wackenhut, M. Hussels, A. J. Meixner, and M. Brecht, "Temperature dependent luminescence and dephasing of gold nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 21476–21482, 2013.
- [194] G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum theory of the electron liquid*. Cambridge university press, 2005.
- [195] A. Chatterjee and S. Mukhopadhyay, *Polarons and Bipolarons : An Introduction*. CRC Press, 2018.
- [196] P. Allen, "Electron-phonon effects in the infrared properties of metals," *Physical Review B*, vol. 3, p. 305, 1971.
- [197] C.-Y. Tsai, C.-Y. Tsai, C.-H. Chen, T.-L. Sung, T.-Y. Wu, and F.-P. Shih, "Theoretical model for intravalley and intervalley free-carrier absorption in semiconductor lasers : beyond the classical Drude model," *IEEE journal of Quantum Electronics*, vol. 34, pp. 552–559, 1998.
- [198] A. M. Brown, R. Sundararaman, P. Narang, W. A. Goddard III, and H. A. Atwater, "Nonradiative plasmon decay and hot carrier dynamics : effects of phonons, surfaces, and geometry," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 957–966, 2016.
- [199] R. Gurzhi, "Mutual electron correlations in metal optics," *Soviet Physics JETP*, vol. 8, pp. 673–675, 1959.
- [200] J. B. Khurgin, "Hot carriers generated by plasmons : where are they generated and where do they go from there?," *Faraday Discussions*, vol. 214, pp. 35–58, 2019.
- [201] H. Hu, H. Duan, J. K. Yang, and Z. X. Shen, "Plasmon-modulated photoluminescence of individual gold nanostructures," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 10147–10155, 2012.

- [202] D. Huang, C. P. Byers, L.-Y. Wang, A. Hoggard, B. Hoener, S. Dominguez-Medina, S. Chen, W.-S. Chang, C. F. Landes, and S. Link, "Photoluminescence of a plasmonic molecule," *ACS Nano*, vol. 9, pp. 7072–7079, 2015.
- [203] M. Guerrisi, R. Rosei, and P. Winsemius, "Splitting of the interband absorption edge in Au," *Physical Review B*, vol. 12, p. 557, 1975.
- [204] M. Yorulmaz, S. Khatua, P. Zijlstra, A. Gaiduk, and M. Orrit, "Luminescence quantum yield of single gold nanorods," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 4385–4391, 2012.
- [205] Y. He, K. Xia, G. Lu, H. Shen, Y. Cheng, Y.-c. Liu, K. Shi, Y.-F. Xiao, and Q. Gong, "Surface enhanced anti-Stokes one-photon luminescence from single gold nanorods," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 577–582, 2015.
- [206] J. Saavedra, A. Asenjo-Garcia, and F. J. Garcia de Abajo, "Hot-electron dynamics and thermalization in small metallic nanoparticles," *ACS Photonics*, vol. 3, pp. 1637–1646, 2016.
- [207] P. Coleman, *Introduction to many-body physics*. Cambridge University Press, 2015.
- [208] A. Davydov, *Théorie du solide*. Traduit du russe, Editions Mir, 1980.
- [209] J. Bardeen and W. Shockley, "Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals," *Physical Review*, vol. 80, p. 72, 1950.
- [210] J. M. Ziman, *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001.
- [211] R. Kubo, "Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 12, pp. 570–586, 1957.
- [212] R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima, "Statistical-mechanical theory of irreversible processes. II. Response to thermal disturbance," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 12, pp. 1203–1211, 1957.
- [213] N. Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre*. EDP sciences, 2021.
- [214] A. Lucas and K. C. Fong, "Hydrodynamics of electrons in graphene," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 30, p. 053001, 2018.
- [215] P. B. Johnson and R.-W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Physical Review B*, vol. 6, p. 4370, 1972.
- [216] A. Vial and T. Laroche, "Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations," *Applied Physics B*, vol. 93, pp. 139–143, 2008.
- [217] 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, "Unidirectional luminescence from InGaN/GaN quantum-well metasurfaces," *Nature Photonics*, vol. 14, pp. 543–548, 2020.
- [218] P. Michler, A. Kiraz, L. Zhang, C. Becher, E. Hu, and A. Imamoglu, "Laser emission from quantum dots in microdisk structures," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 184–186, 2000.

- [219] S. Reitzenstein, A. Bazhenov, A. Gorbunov, C. Hofmann, S. Münch, A. Löffler, M. Kamp, J. Reithmaier, V. Kulakovskii, and A. Forchel, "Lasing in high-Q quantum-dot micropillar cavities," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 051107, 2006.
- [220] W. E. Hayenga, H. Garcia-Gracia, H. Hodaei, C. Reimer, R. Morandotti, P. Li-KamWa, and M. Khajavikhan, "Second-order coherence properties of metallic nanolasers," *Optica*, vol. 3, pp. 1187–1193, 2016.
- [221] W. Zhou, M. Dridi, J. Y. Suh, C. H. Kim, D. T. Co, M. R. Wasielewski, G. C. Schatz, and T. W. Odom, "Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 506–511, 2013.
- [222] F. Van Beijnum, P. J. Van Veldhoven, E. J. Geluk, M. J. de Dood, W. Gert, and M. P. Van Exter, "Surface plasmon lasing observed in metal hole arrays," *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 206802, 2013.
- [223] X. Meng, J. Liu, A. V. Kildishev, and V. M. Shalaev, "Highly directional spaser array for the red wavelength region," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 8, pp. 896–903, 2014.
- [224] T. Hakala, H. Rekola, A. Väkeväinen, J.-P. Martikainen, A. Moilanen, and P. Törmä, "Lasing in dark and bright modes of a finite-sized plasmonic lattice," *Nature Communications*, vol. 8, p. 13687, 2017.
- [225] B. Bahari, A. Ndao, F. Vallini, A. El Amili, Y. Fainman, and B. Kanté, "Nonreciprocal lasing in topological cavities of arbitrary geometries," *Science*, vol. 358, pp. 636–640, 2017.
- [226] P. St-Jean, V. Goblot, E. Galopin, A. Lemaître, T. Ozawa, L. Le Gratiet, I. Sagnes, J. Bloch, and A. Amo, "Lasing in topological edge states of a one-dimensional lattice," *Nature Photonics*, vol. 11, pp. 651–656, 2017.
- [227] M. Parto, S. Wittek, H. Hodaei, G. Harari, M. A. Bandres, J. Ren, M. C. Rechtsman, M. Segev, D. N. Christodoulides, and M. Khajavikhan, "Edge-mode lasing in 1d topological active arrays," *Physical Review Letters*, vol. 120, p. 113901, 2018.
- [228] N. Carlon Zambon, P. St-Jean, M. Milićević, A. Lemaître, A. Harouri, L. Le Gratiet, O. Bleu, D. Solnyshkov, G. Malpuech, I. Sagnes, *et al.*, "Optically controlling the emission chirality of microlasers," *Nature Photonics*, vol. 13, pp. 283–288, 2019.
- [229] V. N. Gladilin and M. Wouters, "Classical field model for arrays of photon condensates," *Physical Review A*, vol. 101, p. 043814, 2020.
- [230] T. Haug, P. Klemm, S. Bange, and J. M. Lupton, "Hot-electron intraband luminescence from single hot spots in noble-metal nanoparticle films," *Physical Review Letters*, vol. 115, p. 067403, 2015.
- [231] L. Roloff, P. Klemm, I. Gronwald, R. Huber, J. M. Lupton, and S. Bange, "Light emission from gold nanoparticles under ultrafast near-infrared excitation : Thermal radiation, inelastic light scattering, or multiphoton luminescence?," *Nano Letters*, vol. 17, pp. 7914–7919, 2017.
- [232] Y. Sivan, I. Un, I. Kalyan, K.-Q. Lin, J. Lupton, and S. Bange, "Crossover from nonthermal to thermal photoluminescence from metals excited by ultrashort light pulses," *ACS nano*, 2023.