

Titre: Spectroscopie optique des fluctuations de courants de charge dans les semiconducteurs centrosymétriques
Title: Spectroscopic optical study of current fluctuations in centrosymmetric semiconductors

Auteur: Amin Ayman Lakhal
Author:

Date: 2024

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Lakhal, A. A. (2024). Spectroscopie optique des fluctuations de courants de charge dans les semiconducteurs centrosymétriques [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/59174/>
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/59174/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Denis Seletskiy
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Spectroscopie optique des fluctuations de courants de charge dans les
semiconducteurs centrosymmetriques**

AMIN AYMAN LAKHAL

Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie physique

Août 2024

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Spectroscopie optique des fluctuations de courants de charge dans les
semiconducteurs centrosymétriques**

présenté par **Amin Ayman LAKHAL**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Stephan REUTER, président

Denis SELETSKIY, membre et directeur de recherche

Sean MOLESKY, membre

DÉDICACE

*À ma famille,
Et aux épreuves traversées...*

REMERCIEMENTS

Ces deux années à Montréal ont été riches d'émotions, d'aventures et de découvertes. Mes premiers chaleureux remerciements s'adressent à mes colocataires du 2180 rue de la Visitation à Montréal, tous également en maîtrise recherche : Luce, Yvan, Auguste, Romuald, Sofian et Lola. Nos séances à la gym, nos week-end camping sous la pluie et en totale autonomie, nos tournois de pétanque ou encore nos dîners de grandes poutines sont tous autant de joyeux moments qui ont été l'un des facteurs clés dans la réussite de ma maîtrise et mon épanouissement à Montréal.

Je remercie ma famille à Paris qui ont été un soutien durant ces deux années de l'autre côté de l'océan Atlantique.

Je remercie ensuite l'ensemble de mes collègues à femtoQ Emile, Patrick, Laurent, Bédi, Liu et Gabriel pour leur accueil et leur sympathie. Bien que je n'ai pas eu beaucoup de temps en laboratoire, j'ai pu compter sur les nombreuses présentations en réunions de groupe pour développer ma connaissance des différentes branches de l'optique quantique, et principalement celle de l'étude en temps des champs électromagnétiques eux-mêmes. Je les remercie pour leurs remarques avisées pour améliorer la communication de la méthode de mon expérience et mes résultats. Les moments partagés en conférences sont riches de souvenirs. Je remercie particulièrement Marco Scaglia, un ancien étudiant à la maîtrise, qui m'a initié au calibrage de différents éléments optiques en automne 2022, et Gabriel qui m'a permis d'avoir une vue d'ensemble des projets du laboratoire, et a fait preuve de pédagogie pour m'initier à certaines notions clés d'optique quantique.

J'exprime ma gratitude aux fonds de financements pour le projet MIRAQLS (Mid-Infrared Quantum Sensing and Technologies) qui ont permis l'existence de ce projet.

Par ailleurs, une pensée particulière au professeur Jacob B.Khurgin, de Johns Hopkins University à Baltimore, avec qui j'ai eu de nombreux échanges scientifiques inspirants. Il m'a permis d'avancer dans ma compréhension des interactions lumière/matière, et principalement dans le phénomène de Current Induced Second Harmonic Generation (CSHG). En tant que spécialiste en optoélectronique, il m'a donné une vision claire de la physique de la matière condensée, et apporté des corrections cruciales pour la soumission d'un article de recherche. Parmi les deux papiers de référence les plus importants de mon mémoire, il en a été le seul auteur pour l'un et un coauteur pour l'autre.

Je remercie chaleureusement le professeur Stéphane Virally, qui a été d'un grand soutien

dans la réussite de ce mémoire. J'ai pu collaboré avec lui sur deux projets différents : tout d'abord sur la description quantique de peignes de fréquences, puis sur ce mémoire. Il a fait preuve tout au long de ma formation d'une grande patience pour m'expliquer clairement et avec fluidité les concepts qui me bloquaient dans ma compréhension.

Et finalement, je souhaite adresser toute ma gratitude à mon directeur de recherche Pr.Denis Seletskiy qui m'a fait confiance après quelques échanges en visioconférence lorsque j'étais encore à Palaiseau, pour m'engager dans son laboratoire en tant qu'étudiant à la maîtrise. Très tôt, il m'a permis de choisir mon projet de recherche, puis de l'internaliser afin de trouver un axe qui correspondait le mieux à mon profil. J'ai réussi à développer mon sens physique auprès de lui, grâce à sa vision particulière de l'optique quantique. Je le remercie finalement d'avoir été présent lorsque j'avançais dans la mauvaise direction, et su me donner les outils pour déceler les erreurs que je pouvais commettre au cours de ces deux années. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait découvrir un tout nouveau domaine de la physique, et garde précieusement les clés qu'il m'a offert pour réussir ma poursuite doctorat dans le groupe de métrologie quantique du laboratoire Kastler-Brossel.

RÉSUMÉ

Les développements récents en spectroscopie de bruit offrent de nouvelles approches aux expérimentalistes pour caractériser les comportements de la matière à l'échelle microscopique ainsi que les dynamiques de ces systèmes hors équilibre. Alors que le bruit, c'est-à-dire les fluctuations spontanées qui viennent s'ajouter signal d'intérêt, est généralement considéré signal parasite destiné à être réduit le plus possible, l'émergence de systèmes d'interférométrie de plus en plus sensibles et de lasers pulsés de plus en plus courts viennent lui redonner ses lettres de noblesse. L'étude du bruit a permis de caractériser par exemple les dynamiques d'aimantation spontanée dans les matériaux paramagnétiques. Par ailleurs, des expérimentalistes se sont intéressés aux variations inhérentes d'intensité dans les régimes de laser pulsés d'une impulsion à l'autre pour développer de nouvelles approches en métrologie quantique et en spectroscopie. Cependant, une étude des dynamiques de courants de charge et de spins dans les solides n'a pas encore été réalisé. Voyons comment la disponibilité de sources d'impulsions lumineuses ultra-courtes permet au bruit de devenir une fenêtre nouvelle en physique de la matière condensée. Notre objectif est de concevoir un instrument de détection résolu dans le temps pour la dynamique ultrarapide d'observables fluctuant de manière stochastique.

Dans un semiconducteur centrosymétrique à l'équilibre thermique, la symétrie de la distribution en énergie des charges dans l'espace des impulsions est perpétuellement rompue par l'existence de courants générés par l'agitation thermique. Aux régimes pulsés femtosecondes, les impulsions lumineuses ont des durées bien plus courtes que le temps caractéristique des fluctuations du déplacement erratique des charges, de l'ordre de la picoseconde. Dès lors, la lumière perçoit alors les champs fluctuants intrinsèques au matériau comme des champs quasi-stationnaires. La brisure de symétrie engendré des susceptibilité non linéaires effectives du 2nd ordre proportionnelles au courant thermique sur des échelles de temps très courtes : la polarisation du matériau de seconde harmonique possède alors une composante induite par le courant thermique qui varie sur un temps caractéristique de la picoseconde. Une seconde harmonique (SH) induite par les courants thermiques est générée lorsque le semiconducteur centrosymétrique est éclairée par une impulsion femtoseconde, soumise à un champ de polarisation de seconde harmonique quasi-stationnaire dans le référentiel de l'impulsion.

Ce processus d'optique non linéaire du 3ème ordre nous permet de générer un signal proportionnel à une valeur possible du courant thermique. Ainsi, les impulsions successives émises par le semiconducteur centrosymétrique constituent des réalisations expérimentales de mesure du courant thermique, et des méthodes statistiques permettent alors de retrouver les

premiers moments de la distribution de probabilité du courant thermique en fonction des fluctuations temporelles du signal détectée. Néanmoins ce signal reste très faible. Par conséquent, nous avons choisi d'ajouter un Local Oscillator (LO) verrouillé en phase qui est ici une seconde harmonique générée par un processus d'optique non linéaire du 2nd ordre, par exemple avec un cristal Beta Barium Borate (BBO). Le montage expérimental est une détection homodyne, et équilibrée pour supprimer les fluctuations inhérentes d'une impulsion à l'autre du laser, tout en amplifiant le bruit thermique. Cependant, introduire le LO crée un terme de shot noise contribuant majoritairement aux fluctuations du photocourant détecté : en effet, le LO est bien plus brillant que le signal, en ce sens qu'il transporte nettement plus de photons. Le principal défi a été d'optimiser le montage pour amplifier le rapport bruit thermique par rapport au bruit quantique. Le but de ce mémoire est de vérifier si théoriquement, des signaux de seconde harmonique, induits par des courants stochastiques fluctuants, sont détectables.

Dans un premier temps, la construction d'un tel instrument de mesure doit nous permettre de retrouver le bruit classique de Johnson Nyquist dans un semiconducteur centrosymétrique. Le cadre de notre étude est l'approximation maxwellienne de la distribution du courant thermique dans un semiconducteur centrosymétrique générique : le Gallium Arsenide (GaAs) [100]. L'analyse des fluctuations temporelles nous permet de remonter aux statistiques du courant thermique grâce à l'hypothèse d'ergodicité. Comme les détecteurs les plus rapides ne peuvent détecter l'oscillation de champs électriques aux fréquences optiques, nous avons dû implémenter une méthodologie expérimentale pour retrouver les statistiques. Cette spectroscopie résolue en temps mesure l'intensité sur des fenêtres d'intégration de 10 ns centrés autour des maximums d'impulsion successives, puis les fluctuations temporelles du signal s'obtiennent en réalisant des moyennes de puissances adéquates sur ces intervalles de temps. La contribution majeure de ce mémoire est la linéarité entre le rapport du bruit thermique sur le shot noise avec le produit entre la puissance instantanée maximale émise par le laser et le bruit de Johnson Nyquist. Avec des valeurs réalistes trouvées dans la littérature, je peux, par exemple, contraindre le nombre d'électrons par unité de volume dans le silicium ou la fréquence du laser dans mon montage optique. Mes paramètres sont tels qu'aujourd'hui, le bruit thermique peut théoriquement s'imprimer sur le signal détecté. Nous estimons ainsi que l'ajout en quadrature du bruit thermique au bruit quantique peut accroître les fluctuations totales du photocourant détecté par l'expérience de quelques pourcents jusqu'à un ordre de grandeur comparable au bruit quantique lorsque l'on concentre l'impulsion lumineuse incidente sur le matériau échantilloné jusqu'à être limité par la diffraction. À partir de quelques pourcentages, ce bruit additionnel est détectable dans des environnements de laboratoire appropriés grâce aux technologies actuelles. Dans un deuxième temps, ce projet

théorique a vocation à être implémenté en laboratoire, et si la preuve de principe est réalisé, nous pourrons envisager d'employer ce système interférométrique avec des sources de lumière non-classique, et en plaçant des matériaux plus exotiques en tant qu'échantillon. Nous pourrions sonder le comportement quantique de matériaux présentant une superconductivité, des électrons fortement corrélés etc.

ABSTRACT

Recent developments in noise spectroscopy offer experimentalists new approaches to characterize the behavior of matter on a microscopic scale as well as the dynamics of these systems out of equilibrium. While noise, which refers to spontaneous fluctuations added to the signal of interest, is generally considered as a parasitic signal to be minimized, the advent of increasingly sensitive interferometric systems and ever-shorter pulsed lasers is giving noise its due recognition. The study of noise has, for example, enabled the characterization of spontaneous magnetization dynamics in paramagnetic materials. Moreover, experimentalists have explored the inherent intensity variations in pulsed laser regimes from one pulse to another to develop new approaches in quantum metrology and spectroscopy. However, a study of the dynamics of charge and spin currents in solids has not yet been conducted. Let's see how the availability of ultra-short pulse light sources allows noise to become a new window into condensed matter physics. Our objective is to design a time-resolved detection instrument for the ultrafast dynamics of stochastically fluctuating observables.

In a centrosymmetric semiconductor at thermal equilibrium, the symmetry of the energy distribution of charges in momentum space is perpetually broken by the existence of currents generated by thermal agitation. In the femtosecond pulsed regimes, the light pulses have durations much shorter than the characteristic time of the erratic displacement fluctuations of charges, on the order of picoseconds. Thus, the light perceives the intrinsic fluctuating fields of the material as quasi-stationary fields. The symmetry breaking induces effective second-order nonlinear susceptibilities proportional to the thermal current over very short time scales: the second harmonic polarization of the material then has a component induced by the thermal current that varies on a characteristic time of picoseconds. A second harmonic induced by thermal currents is generated when the centrosymmetric semiconductor is illuminated by a femtosecond pulse, subjected to a quasi-stationary second harmonic polarization field in the pulse's reference frame.

This third-order nonlinear optical process allows us to generate a signal proportional to a possible value of the thermal current, enabling us to perform statistics on the experimental realizations of this signal produced by all the pulses generated by the laser over the duration of the experiment. However, this signal remains very weak. Therefore, we have chosen to add a phase-locked LO, which in this case is a SH generated by a second-order nonlinear optical process, for instance with a BBO crystal, for homodyne detection of the signal. The homodyne detection setup is balanced to suppress detector technical noise from the laser

while amplifying the thermal noise of the signal. However, introducing the LO creates a shot noise term that predominantly contributes to the fluctuations of the detected photocurrent. The main challenge was to optimize the setup to amplify the Thermal noise over Shot noise ratio (ToS). The goal of this thesis is to theoretically verify if second harmonic signals induced by fluctuating stochastic currents are detectable.

Initially, the construction of such a measurement instrument should allow us to retrieve classical Johnson-Nyquist noise of a centrosymmetric semiconductor. The framework of our study is the Maxwellian approximation of the thermal current distribution in a generic centrosymmetric semiconductor: GaAs [100]. The analysis of temporal fluctuations allows us to infer the statistics of the thermal current using the ergodicity hypothesis. The noise spectroscopy is time-resolved over time windows of about 10 ns around the successive detected pulse maximum, and we get to the statistics of thermal currents while averaging methodologically the photocurrent integrated over these successive windows. The major contribution of this thesis is the linearity between the ratio of thermal noise to shot noise with the product of the peak instantaneous power emitted by the laser and the Johnson-Nyquist noise. With realistic values found in the literature, I can, for example, constrain the number of electrons per unit volume in silicon or the laser frequency in my optical setup. My parameters are such that today, thermal noise can theoretically imprint on the detected signal. We estimate that the in-quadrature addition of both shot noise and thermal noise can increase the total fluctuations from a few percent to dozens of percents, detectable contribution in suitable laboratory environments with current technologies. Besides, we demonstrate that the thermal noise is inversely proportional to the spot size of the beam incident on the centrosymmetric semiconductor. Subsequently, this theoretical project must be implemented in the laboratory, and if proof of principle is achieved, we can consider using this interferometric system with non-classical light sources. Indeed, in quantum matter, such fluctuations might also be adorned with quantum correlations, underpinning the formation of a macroscopic quantum state, and our experiment could serve as an efficient non-invasive probe for studying the quantum behavior of such materials.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	xi
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvii
LISTE DES ANNEXES	xviii
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION	 1
1.1 Introduction générale	1
1.2 Sonder les dynamiques classiques et quantiques des systèmes à l'équilibre thermique	3
1.3 Méthode employée pour la maîtrise recherche	4
1.4 Plan du mémoire	5
 CHAPITRE 2 RAPPELS THÉORIQUES : VERS LA MESURE EXPÉRIMENTALE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE EN SPECTROSCOPIE ULTRA-RAPIDE . . .	 7
2.1 Optique non linéaire : quelques rappels	7
2.1.1 Généralités sur la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu	7
2.1.2 Réponse linéaire d'un matériau à un champ incident	10
2.1.3 Milieu homogène et isotrope	12
2.1.4 Approximation de l'enveloppe lentement variable	13
2.1.5 Polarisation non linéaire : théorie générale	14
2.1.6 Optique non linéaire du 2ème ordre	18
2.1.7 Optique non linéaire du 3ème ordre	23
2.1.8 Brisure des symétries dans un matériau	27

2.1.9	Quelques applications en optique non linéaire centré autour de l'utilisation de la Second Harmonic Generation (SHG)	30
2.1.10	Les limites de l'approximation dipolaire : le quadrupole électrique	31
2.2	Génération et détection d'impulsions femtoseconde	32
2.2.1	Principe de fonctionnement d'un laser	32
2.2.2	Génération d'impulsions femtoseconde	34
2.2.3	Éléments optiques utilisées lors de la propagation d'un faisceau lumineux	35
2.2.4	Puissance optique d'un faisceau gaussien	36
2.2.5	Physique de la photodétection	37
2.2.6	Sources de bruit dans une expérience de lasers	38
2.3	Quelques éléments de physique de la matière condensée	41
2.3.1	Structure de bandes et semiconducteurs	41
2.3.2	Porteurs de charge et courant électrique	42
2.3.3	Dopage d'un semiconducteur	43
CHAPITRE 3 LE BRUIT EN PHYSIQUE EXPÉRIMENTALE		44
3.1	Méthodologie : remonter aux statistiques du courant thermique	44
3.1.1	Rappels sur les processus stochastiques	44
3.1.2	Densité spectrale d'énergie	45
3.1.3	Densité spectrale de puissance	46
3.1.4	Et en physique expérimentale ? L'hypothèse d'ergodicité	48
3.1.5	En pratique : les statistiques d'un signal physique dans notre expérience	49
3.2	Bruits et fluctuations d'un signal physique	50
3.2.1	Expression du shot noise	50
3.2.2	Dérivation du théorème de Nyquist	53
3.2.3	Théorème de fluctuation-dissipation	58
3.3	Spectroscopie de bruit	60
3.3.1	Motivations	60
3.3.2	Revue de littérature	60
3.4	Apports de l'optique ultra-rapide pour l'étude des propriétés du courant thermique	61
3.4.1	Fluctuations classiques du courant thermique	61
3.4.2	Temps caractéristique des fluctuations	63
3.4.3	Estimation de ΔJ_{th}	64
CHAPITRE 4 ANALYSE THÉORIQUE DES SECONDES HARMONIQUES INDUITES PAR LE COURANT THERMIQUE		67

4.1	CSHG : état de l'art	67
4.1.1	Résumé : génération de seconde harmonique dans un matériau centro-symétrique	67
4.1.2	Théorie du CSHG	68
4.1.3	Premières vérifications expérimentales	69
4.1.4	Comparaison entre CSHG et EFISH	71
4.1.5	Applications du CSHG	71
4.2	Choix de la source et du photodétecteur	71
4.3	Analyse du champ Thermal Current Induced Second Harmonic Generation (TCSHG)	73
4.3.1	Description quantique du TCSHG	73
4.3.2	Polarisation de seconde harmonique induite par le courant thermique	73
4.3.3	Puissance TCSHG	76
4.4	Analyse d'une spectroscopie de bruit sans oscillateur local	77
4.4.1	Expression de l'intensité détectée	77
4.4.2	Calcul du bruit de grenaille	78
4.4.3	Calcul du bruit thermique	78
4.4.4	Motivation pour une détection homodyne équilibrée	79
CHAPITRE 5 MISE EN OEUVRE EXPÉRIMENTALE (THÉORIQUE)		80
5.1	Description de l'expérience	80
5.2	Statistiques temporelles du photocourant détecté	80
5.2.1	Étude de l'oscillateur local	80
5.2.2	Étude du champ recombiné	82
5.2.3	Analyse des fluctuations temporelles du photocourant détecté	84
5.3	Optimisation du bruit thermique	84
5.3.1	Variation du bruit thermique sur le bruit de grenaille	84
5.3.2	Discussion sur la faisabilité	87
CHAPITRE 6 CONCLUSION		88
6.1	Synthèse des travaux	88
6.2	Limitations de la solution proposée	89
6.3	Études de dynamiques hors équilibre	90
6.4	Vers une spectroscopie de bruit quantique	90
RÉFÉRENCES		92

ANNEXES	96
-------------------	----

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma du QUIC de courants. 1. Une impulsion lumineuse engendre une absorption à deux photons ; 2 Une impulsion lumineuse de seconde harmonique par rapport à la première engendre une absorption à 1 photon ; 3. La différence de parité entre ces deux voies d'absorption engendre un courant J_{QUIC} non nul, d'amplitude pouvant être contrôlée.	4
Figure 1.2	Schéma de la génération d'un signal de seconde harmonique grâce à la polarisation du milieu à 2ω par un courant thermique quasi-stationnaire à l'échelle de l'impulsion lumineuse incidente	6
Figure 2.1	Diagrammes d'énergie des processus d'optique non linéaire du 2nd ordre. (a) SHG (b) SFG (c) DFG	21
Figure 2.2	Diagramme d'énergie pour les processus d'optique non linéaire du 3ème ordre. (a) Third Harmonic Generation (THG) (b) TeraHertz Field Induced Second Harmonic Generation (TFISH) (c) Optical Kerr effect	28
Figure 2.3	Cavité laser linéaire. Le coefficient r représente la réflectivité du miroir.	33
Figure 2.4	À gauche : profil temporel de l'amplitude du champ électrique analytique d'une impulsion femtoseconde. À droite : Spectre associé	36
Figure 2.5	Propagation d'un faisceau gaussien pour la sonde d'un cristal	37
Figure 2.6	Signaux bruités. Le modèle mathématique de bruit utilisé dans ce code python est le bruit blanc gaussien additif : il est blanc (sa densité spectrale de puissance est constante en fréquences) et la distribution en probabilité de ses réalisations temporelles est normale centrée à 0. À gauche le bruit possède un écart-type de 0.1. À droite de 0.5. Les paramètres en temps et en intensité ont été standardisés pour observer les conséquences de l'amplification du bruit sur la dégradation du signal.	40
Figure 3.1	a) Schéma du circuit électrique proposé par H.Nyquist pour calculer le bruit thermique d'une résistance bruitée b) Schéma équivalent obtenu par le théorème de Thévenin pour isoler la force électromotrice issue de l'agitation thermique aux bornes de la résistance bruitée c) Introduction d'un circuit RLC pour sélectionner une plage de fréquences précise dans l'échange de puissance thermique entre les deux conducteurs.	55

Figure 3.2	Description classique du mouvement des électrons à deux dimensions dans une enceinte à température T , permettant de retrouver la loi d'Ohm et la conductivité classique. La flèche rouge représente le vecteur vitesse.	64
Figure 3.3	Distribution de probabilité du courant thermique dans un semiconducteur GaAs hautement dopé dans l'approximation maxwellienne	66
Figure 4.1	Séquence d'évènements produisant le TCSHG dans un semiconducteur dopé-N. 1. Des transitions énergétiques spontanées dans la bande de conduction mène à un courant thermique ; 2. Un champ incident induit une transition à deux photons vers un état virtuel ; 3. Le couplage entre le courant thermique et les deux photons conduisent à l'émission d'un photon de seconde harmonique.	74
Figure 5.1	Détection homodyne équilibrée pour détecter les statistiques du courant thermique. $p_{\text{det}}(t)$ est l'expression temporelle du photocourant final, issu de la différence des deux photocourants $p_+(t)$ et $p_-(t)$ détectés au niveau de chaque bras de l'interféromètre.	81
Figure 5.2	Graphiques représentant l'évolution du rapport du bruit thermique sur le bruit quantique réalisés sur Python. Abscisses et ordonnées sont représentés en échelle logarithmique. Les paramètres fixés sont $\sigma_{\text{sc}} = 1 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$, $w_0 = 50 \text{ } \mu\text{m}$ et $P_{\text{peak}} = 1.4 \times 10^7 \text{ W m}^{-2}$. À gauche : l'évolution de ToS pour P_{peak} variant de 1 kW à 1 GW. Au milieu : l'évolution de ToS en fonction de la conductivité pour σ_{sc} variant entre $1 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ à $1 \times 10^{10} \text{ S m}^{-1}$. À droite : l'évolution de ToS en fonction de la taille de faisceau pour w_0 variant entre 1 μm à 1 mm.	86
Figure 6.1	Méthodologie expérimentale pour la détection homodyne des réalisations de signaux modulés par les fluctuations expérimentales.	89

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

SHG	Second Harmonic Generation (Génération de seconde harmonique)
CSHG	Current Induced Second Harmonic Generation (Génération de seconde harmonique induite par un courant continu)
TCSHG	Thermal Current Induced second harmonic generation (Génération de seconde harmonique induite par le courant thermique)
BS1	First beamsplitter (Premier diviseur de faisceau)
BS2	Second beamsplitter (Second diviseur de faisceau)
EFISH	Electric Field Induced Second Harmonic Generation (Génération de seconde harmonique par application d'un champ électrique)
BBO	Beta-barium borate
DC	Direct current (Courant continu)
QUIC	Quantum Interference Control (Contrôle par interférences quantiques)
LO	Local Oscillator (Oscillateur local)
GaAs	Gallium Arsenide (Arséniure de Gallium)
SH	Second harmonic
TPA	Two Photon Absorption
NLOM	Non linear Optical Microscopy (Microscopie Optique Non linéaire)
THG	Third Harmonic Generation
CB	Conduction band (bande de conduction)
VB	Valence band (bande de valence)
Si	Silicon (Silicium)
ToS	Thermal noise over Shot noise ratio
TFISH	TeraHertz Field Induced Second Harmonic Generation

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Formalisme vectoriel	96
Annexe B	Compléments d'optique non linéaire	98

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Introduction générale

La seconde moitié du XXème siècle a connu de grands progrès technologiques dans le domaine des lasers [1]. À partir de l'invention du laser continu dans les années 1960 émettant un faisceau de lumière quasi-monochromatique possédant une grande stabilité et cohérence, les scientifiques ont cherché à produire des faisceaux constitués d'impulsions lumineuses toujours de plus en plus courtes et transportant une énergie de plus en plus grande grâce à des techniques révolutionnaires comme le **Q-switching** qui permet de délivrer d'un coup d'un seul l'énergie lumineuse stockée dans la cavité laser pour produire une impulsion, le **verrouillage de phases** qui consiste à forcer un nombre important de modes à osciller en phase et produire un faisceau constitué d'un spectre étendu, et donc d'une enveloppe temporelle courte en temps, ou encore l'**amplification par dérive de fréquences (CPA** pour Chirped Pulse Amplifier en anglais) permettant d'amplifier énergétiquement une impulsion ultra courte initiale [2]. Ces avancées majeures ont alors permis aux scientifiques de sonder la dynamique de la matière à des échelles toujours de plus en plus courtes, grâce notamment à la découverte des lasers femtosecondes qui génèrent des impulsions dont l'enveloppe est petite devant la picoseconde, soit $= 1 \times 10^{-12}$ s, jusqu'à l'invention de la science attoseconde, soit 1×10^{-18} s qui a justement été le domaine où 3 chercheurs ont été récompensés en 2023 par le prix Nobel de Physique [3]. Pour se donner une image de la durée des impulsions femtosecondes, rappelons nous quelques ordres de grandeur. D'après les astrophysiciens, le Big Bang a eu lieu il y a $13,8 \cdot 10^9$ années. Il y a donc autant de **femtosecondes** dans une seconde que d'heures terrestres qui nous séparent de la création de l'univers ! Et l'exploration de la matière peut s'appuyant par des procédés dit d'optique non linéaire.

En effet, il y a une différence fondamentale entre un champ électromagnétique se déplaçant dans le vide et celui se propageant dans un solide. Un solide est constituée de multitudes d'atomes, et bien que neutres, ces derniers sont composées d'électrons chargées négativement et d'ions chargés positivement. Si un solide est éclairé, la force électromagnétique induite par le champ électromagnétique s'applique à ces charges, qui se mettront alors à osciller [4]. Or, une charge qui oscille produit à son tour un champ électromagnétique, qui vient s'ajouter au champ d'entrée. Ce nouveau champ interagira de nouveau avec les charges du matériau qui à leur tour produiront un nouveau champ etc. La cascade de ces phénomènes, qui concernent en ordre de grandeur les électrons des 10^{23} noyaux d'atomes dans un so-

lide, est donc extrêmement complexe à décrire : on l'appelle **la réponse du matériau au champ électromagnétique**. Cette réponse est décrite par une fonction très complexe nommée **polarisation du milieu**. Donc selon la nature des interactions entre la lumière et la matière que l'opticien souhaite caractériser, une approche perturbative de cette fonction sera privilégiée. Un phénomène très utilisé, se basant sur un développement de la réponse au second ordre, consiste à étudier le champ de seconde harmonique généré par la propagation d'un faisceau laser incident dans un semiconducteur non-centrosymétrique [5]. Un semiconducteur est un conducteur qui devient isolant en dessous d'une température limite, et non-centrosymétrique signifie une absence de centre de symétrie dans le solide. Pour autant, il est possible d'observer la génération d'une seconde harmonique au sein d'un semiconducteur centrosymétrique en y appliquant un courant électrique continu, processus d'optique non-linéaire démontré théoriquement dans les années 90 par J.B.Khurgin qui porte le nom de CSHG [6]. Ce phénomène a été démontré expérimentalement, par exemple par la collaboration impliquant J.Khurgin en 2012 [7], grâce à l'observation expérimentale d'un champ de seconde harmonique proportionnel au courant continu appliqué en imposant une tension entre deux électrodes faits d'or sur un semiconducteur de GaAs.

Avec les développements récents dans le contrôle cohérent du courant dans les semiconducteurs par interférences quantiques entre voies d'absorption, nommé Quantum Interference Control (QUIC) of currents en anglais [8], il est possible de contrôler l'amplitude et la phase du courant injecté par l'interaction lumière/matière dans un semiconducteur. Dans de tels schémas de couplage entre les photons incidents et le milieu matériel (voir Figure 1.1), c'est par la différence de phase entre la probabilité pour l'électron d'être porté dans la Conduction band (CB) soit par l'absorption d'un photon, soit par l'absorption de deux photons de fréquence moitié qu'un courant, labellisé J_{QUIC} , va circuler dans le continuum des bandes de conduction. En effet, lorsque les chemins d'absorption ne peuvent être distingués, les amplitudes de probabilité pour chaque voie interfèrent, renforçant ou annulant certaines transitions électroniques. Ces interférences affectent la distribution des états finaux des électrons, en particulier entraînent une direction préférentielle pour l'émission des photoélectrons (électrons excités de la Valence band (VB) à la CB par l'absorption de lumière). Et cette préférence peut être contrôlée par la relation de phase entre le champ de 1ère et de 2nde harmonique, générant un courant électrique mesurable. Dans notre projet, on étudie l'effet inverse : le milieu absorbe deux photons, et c'est parce que le courant thermique induit une polarisation à 2ω du milieu qu'un photon de seconde harmonique est émis puis étudié. Dès lors, en utilisant deux sources de lumière cohérentes et avec un déphasage déterminé et constante, on peut contrôler le déplacement des photoélectrons dans un matériau, ce qui a des applications d'intérêt dans les systèmes électroniques et photoniques. Schématiquement, nous pouvons

résumer que $\omega + 2\omega \mapsto J_{\text{QUIC}}$

La genèse de ce mémoire a été de s'interroger sur le procédé inverse : peut-on produire dans un semiconducteur une seconde harmonique contrôlée par une onde incidente et un courant circulant dans le semiconducteur ? Mais non un courant injecté ou appliqué, mais bien un courant thermique J_{th} inhérent aux mécanismes de transport électronique dans un semiconducteur à l'équilibre thermique ? La partie suivante se concentre sur l'analyse schématique de la conversion $\omega + \omega + J_{\text{th}} \mapsto 2\omega$.

1.2 Sonder les dynamiques classiques et quantiques des systèmes à l'équilibre thermique

Les principes de la thermodynamique nous enseignent qu'à l'équilibre thermique, les porteurs de charge dans un solide sont en mouvement, de vitesse moyenne d'autant plus importante que la température est élevée [9, 10]. À l'image du déplacement erratique de feuilles de thés en suspension sur une surface liquide par la résultante des forces s'appliquant à chaque feuille par les molécules du fluide à son voisinage, l'agitation thermique des électrons dans un semiconducteur revêt un caractère profondément erratique. Les électrons en mouvement vont changer de direction en interagissant par exemple avec les impuretés du réseau cristallin. On appelle **collision** ces changements de directions et d'énergie portée par l'électron. L'agitation thermique est alors caractérisée par un **temps de relaxation** τ_J , appelé encore temps moyen de collision, qui dépend des propriétés du matériau comme la densité électronique. Ce temps de relaxation dans un semiconducteur générique comme le GaAs est de l'ordre de la picoseconde voire de la subpicoseconde [11], ce qui en fait un phénomène ultra-rapide. Comme le courant électrique correspond au mouvement ordonné de porteurs de charge [9] et fluctue sur l'ordre de τ_J , la moyenne de ce courant généré thermiquement sur quelques dizaines de τ_J est nulle. En particulier, en moyennant sur quelques nanosecondes qui est l'échelle de temps de réponse de nos détecteurs optiques les plus rapides [12], des valeurs non nulles du courant thermique. L'enjeu de ce mémoire est alors de concevoir un instrument de mesure capable de sonder ces faibles fluctuations stochastiques ultra-rapides.

Classiquement, la répartition énergétique des électrons dans un solide suit la distribution de Maxwell-Boltzmann [13]. Si les règles de la thermodynamique classique nous enseignent que la distribution du courant thermique est centrée-gaussienne et de variance donnée par le théorème de Johnson Nyquist (voir 3.2.2), nous savons que ce modèle ne prend pas en compte les effets quantiques dans des milieux très denses, comme le principe d'exclusion de Pauli s'appliquant aux électrons qui sont des fermions, qui vont induire des corrélations dans la répartition en vitesses des électrons. L'objet de ma recherche est la conception théorique d'un « instru-

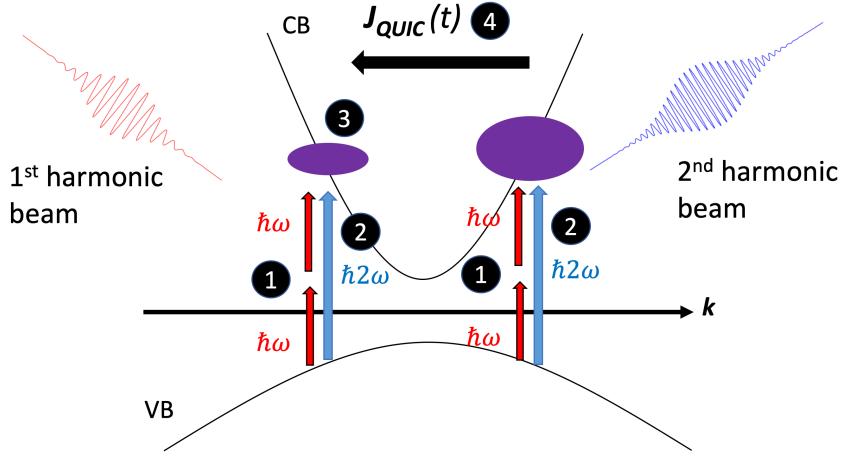


FIGURE 1.1 Schéma du QUIC de courants. 1. Une impulsion lumineuse engendre une absorption à deux photons ; 2 Une impulsion lumineuse de seconde harmonique par rapport à la première engendre une absorption à 1 photon ; 3. La différence de parité entre ces deux voies d'absorption engendre un courant J_{QUIC} non nul, d'amplitude pouvant être contrôlée.

ment de mesure» capable d'accéder aux fluctuations stochastiques et ultra-rapides inhérentes aux systèmes physiques. Un tel instrument pourrait être capable de sonder les comportements exotiques émergents de la nature quantique des électrons dans les solides. Pour ce mémoire, nous chercherons seulement à accéder au deuxième cumulant de la distribution du courant thermique, à savoir la variance. Ce qui revient à analyser temporellement les fluctuations du courant thermique imprimées sur le photocourant détecté d'après l'hypothèse d'ergodicité (voir 3.1.4 pour plus de détails). Nous utiliserons un laser femtoseconde générant des impulsions lumineuses dont l'état quantique est représenté par un état cohérent (ou quasi-classique) de la lumière : les statistiques sont équivalentes aux statistiques classiques de la lumière [14]. Ceci faisant, nous ne pourrons avoir accès à des corrélations dans le comportement des courants de charge, signatures d'un comportement quantique. Néanmoins, nous pouvons facilement imaginer remplacer la source classique par une source quantique dans l'instrument de mesure que nous présentons pour accéder aux propriétés quantiques de la matière [15]

1.3 Méthode employée pour la maîtrise recherche

L'originalité de ma recherche réside donc dans la conception d'un instrument pouvant détecter les statistiques quantiques du courant thermique grâce à une approche optique ! L'avantage de la méthode employée est qu'elle est **non-invasive**, ce qui signifie que l'on extrait des informations sur le matériau en le faisant interagir avec de la lumière, et ceci sans perturber

l'état fondamental de l'échantillon (par exemple en appliquant un courant électrique ou d'un champ magnétique intense). La difficulté première a été de développer un protocole expérimental s'appuyant sur les mathématiques probabilistes, afin de remonter aux statistiques d'ensemble du courant thermique à partir de la seule analyse des statistiques temporelles du signal.

Le laboratoire dans lequel j'ai effectué ma maîtrise recherche, femtoQ, est spécialisé en photonique ultra-rapide, et exploite des sources de lumière générant des impulsions femtosecondes pour réaliser des spectroscopies résolues en temps. Ces outils technologiques permettent de sonder les dynamiques à l'oeuvre dans un solide avec des impulsions d'une durée inférieure aux fluctuations thermiques du courant électrique : tout se passe comme si l'impulsion lumineuse observait une valeur possible et constante du courant thermique non nulle durant le temps d'interaction ! Et l'impulsion de seconde harmonique générée en sortie par le processus TCSHG sera alors notre vecteur d'information.

En effet, la puissance optique du champ TCSHG dépend du courant thermique dans le matériau et représente donc le "bruit" d'intérêt, car les fluctuations temporelles de ce signal seront directement reliées au bruit thermique. Cependant, ce signal de seconde harmonique induit par le courant thermique (sonde) sera très faible, et son bruit sera noyé par le bruit thermique du photodétecteur. Voilà pourquoi nous avons développé une méthode s'appuyant sur une détection homodyne équilibrée. Le signal que l'on détectera sera la combinaison cohérente du champ TCSHG en phase avec un deuxième champ de seconde harmonique (LO), générée par le couplage du laser avec un cristal de BBO : cette méthode permettra d'amplifier considérablement le bruit thermique porté par le TCSHG. Le photocourant issu de cette combinaison linéaire présentera un bruit d'origine thermique et quantique. Thermique car les fluctuations du courant thermique imposeront des fluctuations du champ sonde, et donc de l'intensité résultante. Et quantique de par la nature corpusculaire de la lumière.

1.4 Plan du mémoire

Ce mémoire est ainsi à la croisée de plusieurs branches de la physique :

- **La physique de la matière condensée** qui nous donne les outils pour décrire le transport électronique dans les semiconducteurs, comme la création de paires électrons/trous, et modéliser la nature quantique des phénomènes, engageant par exemple la forte corrélation entre les électrons à échelle nanométrique.
- **L'optique non linéaire** qui décrit la réponse d'un solide après le passage d'un champ électromagnétique d'intensité élevée.

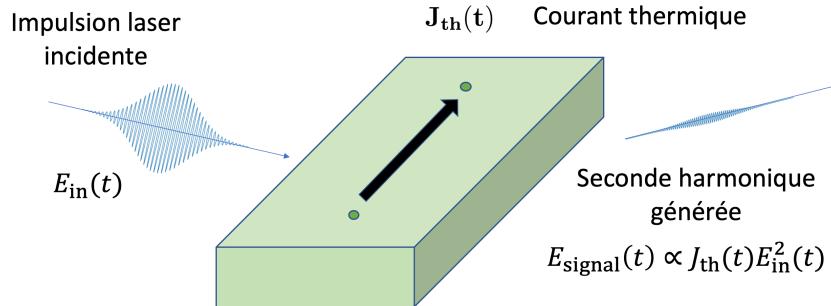


FIGURE 1.2 Schéma de la génération d'un signal de seconde harmonique grâce à la polarisation du milieu à 2ω par un courant thermique quasi-stationnaire à l'échelle de l'impulsion lumineuse incidente

- **L'optique ultra-rapide** qui s'intéresse à la génération d'impulsions lasers de puissances crêtes très importante dont l'enveloppe est extrêmement courte en temps, et donc de spectres étendues, ainsi qu'à leurs applications.

Les chapitres 2 et 3 constituent le socle théorique de ce mémoire, où le premier introduit les concepts clés d'optique non linéaire et de transport électronique dans les semiconducteurs, tandis que le second révise les notions de physique statistique à l'équilibre thermique en soulignant l'intérêt croissant du bruit en photonique. Le chapitre 3 développe en outre la méthode expérimentale pour récupérer les fluctuations temporelles du photocourant détecté, car une simple moyenne sur le temps de l'expérience donnera un résultat nul puisque le courant thermique est de moyenne nulle. Le chapitre 4 estimera la puissance optique du champ de seconde harmonique induit par l'interaction entre une impulsion lumineuse et un semiconducteur centrosymétrique où spontanément circule des courants thermiques, et concluera qu'il est nécessaire d'amplifier ce champ en sortie. La solution, discutée en chapitre 5, a été d'introduire un oscillateur local et d'effectuer une détection homodyne équilibrée entre le champ TCSHG et le LO : le photocourant détecté présente des fluctuations autour du zéro, et la contribution du bruit thermique à ces fluctuations bien que faible peut être détecté et faire l'objet d'une expérience à femtoQ .

CHAPITRE 2 RAPPELS THÉORIQUES : VERS LA MESURE EXPÉRIMENTALE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE EN SPECTROSCOPIE ULTRA-RAPIDE

2.1 Optique non linéaire : quelques rappels

2.1.1 Généralités sur la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu

La propagation d'une onde électromagnétique correspond à l'évolution de ses composantes champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et magnétiques $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ au cours du temps et l'espace. Pour caractériser sa propagation dans un milieu, il est nécessaire de considérer les paramètres physiques suivants [1] :

- la densité de charges $\rho(\mathbf{r}, t)$
- la densité de courant $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$
- la polarisation induite du milieu $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, modélisant la manière dont le milieu répond au champ électrique incident.
- l'aimantation $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$

Dès lors, on peut introduire les vecteurs **déplacement électrique**

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

et **induction magnétique**

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 (\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)) \quad (2.2)$$

Puisqu'on considère des matériaux non magnétiques dans ce mémoire, nous réduirons

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$$

L'évolution temporelle et spatiale des composantes du champ électromagnétique est gouvernée par les **équations de Maxwell**. Elles sont au nombre de 4 :

Équation de Maxwell-Gauss :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \quad (2.3)$$

Équation de Maxwell-Faraday :

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.4)$$

Équation de Maxwell-Thomson :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.5)$$

Équation de Maxwell-Ampère :

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.6)$$

Ces équations nous permettent alors d'obtenir une équation d'onde reliant les dérivées secondes temporelle et spatiale du champ électrique à la réponse dans un milieu sans courants initiaux, par exemple en l'absence de tension externe appliquée dans un matériau [voir Annexe A pour les détails de calculs] :

$$\Delta \mathbf{E} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

Il s'agit de la forme la plus générale en l'absence de courants en optique non linéaire. Dans le vide, puisqu'il n'y a pas de vecteur polarisation, la divergence du vecteur déplacement électrique et donc du champ électromagnétique est nulle. La forme de la solution s'exprime alors :

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.8)$$

En faisant l'hypothèse que le champ ne varie que dans une seule direction, on obtient des solutions ondes planes. Pour rappel, une onde plane est définie par son unique direction de propagation \mathbf{k} : les fronts d'ondes sont alors parallèles et perpendiculaires à cette direction.

Un deuxième ensemble de solutions élémentaires sont les fonctions sinusoïdales en temps, que l'on nomme monochromatique. Considérons désormais une onde électromagnétique monochromatique de fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ se propageant dans le vide. Sa composante électrique

s'exprime mathématiquement par :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) \cos(\omega t + \psi(\mathbf{r}, t)) \quad (2.9)$$

Il est alors utile de passer en notation complexe en faisant rentrer la phase de l'onde dans son amplitude complexe, et en adoptant conventionnellement le signe «-» pour l'exponentielle complexe afin de rester cohérent avec la définition de la transformée de Fourier :

$$\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) \longrightarrow \mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) e^{i\psi(\mathbf{r}, t)}$$

ce qui donne :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (2.10)$$

La transformation de Fourier champ électrique peut être alors vu comme une superposition linéaire de champs électriques monochromatiques [16, 17] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} \mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) e^{i\omega t} \quad (2.11)$$

Il est également possible de décomposer une onde monochromatique en une somme d'**ondes planes**, solutions respectant la condition :

$$\forall (\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad \{M \in \mathbb{R}^3 / \psi(M, t) = \psi(\mathbf{r}, t)\} // \{M \in \mathbb{R}^3 / \psi(M, t) = \psi(\mathbf{r}', t)\}$$

La décomposition générale du champ électrique d'une onde électromagnétique s'exprime donc par :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^4} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{E}_\omega(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} \quad (2.12)$$

Pour en finir avec la description des ondes planes monochromatiques caractérisées donc par une pulsation ω et un vecteur d'onde \mathbf{k} , un champ électrique est également défini par sa polarisation ϵ . Les champs électriques et magnétiques oscillent toujours dans la direction perpendiculaire à leur direction de propagation, donc pour une onde plane toujours dans le plan perpendiculaire à $\mathbf{k} = k \mathbf{e}_z$ pour simplifier. La polarisation appartient alors à un espace de dimension 2, générée par \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y est déterminée par la forme dessinée au cours du temps en un point donnée par les deux composantes vectorielles non nulles du champ électrique, qui peut être alors [18] :

- **linéaire** si elles forment un segment dans le plan d'onde. Les deux composantes de ϵ sont en phase.

- **circulaire** si elles décrivent un cercle dans le plan d'onde. Les deux composantes de ϵ sont en opposition de phase.
- **elliptique** si elles décrivent une ellipse dans le plan d'onde. Il s'agit de la forme la plus générale de lumière polarisée car il n'y a pas de condition sur les composantes du vecteur polarisation.

Reprendons la forme générale de l'équation d'onde 1.1.7. En réalité, le deuxième terme à gauche de l'égalité $\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E})$ est négligeable dans la plupart des expériences d'interaction lumière/matière [19, 20], et en particulier dans les phénomènes étudiés dans ce mémoire. De plus, on remarque qu'en interagissant avec un milieu, un terme de création (ou **source**) apparaît dans l'équation de propagation. L'équation d'onde avec laquelle nous travaillerons désormais s'exprime alors dans l'espace direct et le domaine temporel :

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (2.13)$$

Et dans l'espace réciproque et le domaine fréquentiel :

$$-\mathbf{k}^2 \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = -\mu_0 \omega^2 \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.14)$$

2.1.2 Réponse linéaire d'un matériau à un champ incident

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un matériau, ses champs exercent une force électromagnétique sur les électrons du solide qui se mettent à osciller. Aux régimes où l'intensité de l'onde est suffisamment faible, l'oscillation du nuage électronique autour du noyau atomique est harmonique, et ce dipôle électromagnétique produit un rayonnement oscillant à la même fréquence que le champ incident. Pour modéliser ces interactions, nous allons donc nous placer dans l'**approximation dipolaire** [21] qui consiste à considérer la nature des forces responsables du déplacement des nuages électroniques comme fondamentalement électriques, en négligeant l'induction magnétique et les termes quadrupolaires. Elle est valide lorsque la longueur d'onde du champ électrique est bien plus grande que la taille caractéristique de l'atome qui est de l'ordre de l'Ångstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), vérifiée pour des longueurs d'ondes dans le visible ou l'infrarouge. Ainsi, dans le cadre de ce mémoire, on ne conservera que le premier terme du développement du vecteur potentiel qui rentre en jeu dans l'hamiltonien d'interaction :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(t) \left(1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \right) \quad (2.15)$$

où

$$H_{int} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}})^2}{2m} \quad (2.16)$$

Un terme quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique apparaissent lorsqu'on applique la théorie des perturbations au 2e ordre [?]. On négligera ces termes dans le reste de l'étude, sauf spécification précise.

En optique linéaire, on considère que la polarisation induite est une combinaison linéaire des champ électriques appliqués depuis tout temps jusqu'à l'instant considéré, pour rester dans l'hypothèse de **causalité**. En effet, la réponse du matériau n'est à priori pas instantanée, mais on peut être supposé **homogène en temps** : il est concevable que le matériau réponde de la même manière en tout temps, que l'on commence à appliquer un champ électromagnétique à l'instant 0 et qu'on étudie la réponse du matériau à l'instant t , ou que l'on étudie la réponse à l'instant $t+T$ en commençant à appliquer le champ à l'instant T . Autrement dit, la réponse du matériau ne dépendra que de l'intervalle de temps entre la mesure et l'application du champ. Par ailleurs, l'approximation dipolaire impose que le nuage électronique n'est sensible qu'à la valeur du champ en un point, donc la réponse est **locale**. La polarisation induite peut alors s'écrire [17]

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int_0^\infty dt' R(\mathbf{r}, t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t - t'), \quad (2.17)$$

où $R(t') \in \mathcal{M}(\mathbb{R}^3)$ caractérise le poids de la réponse pour un décalage de t' en temps entre mesure et excitation. Cette fonction permet alors la définition formelle du tenseur **suscéptibilité électrique linéaire du matériau** $\chi^{(1)}$ comme étant sa transformée de Fourier, i.e :

$$\forall (i, j) \in \{1, 2, 3\}^2, \quad \chi_{ij}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int_{\mathbb{R}} dt R_{ij}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} \quad (2.18)$$

où $\{1, 2, 3\}$ réfère aux coordonnées cartésiennes du champ. Dès lors, $\chi^{(1)}$ est un tenseur symétrique et vérifiant :

$$\forall \omega, \forall (i, j) \in \{1, 2, 3\}^2, \chi_{ij}^{(1)}(\mathbf{r}, -\omega) = \chi_{ij}^{(1)\star}(\mathbf{r}, \omega)$$

En conclusion, les composantes fréquentielles de la polarisation induite s'expriment (voir la démonstration en annexe B) :

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}_j(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.19)$$

Ainsi, une composante fréquentielle de la polarisation n'est couplée à aucune autre fréquence du champ électromagnétique. La grandeur χ revêt une importance capitale en optique puisque

c'est elle qui modélise la réponse du matériau au champ appliqué. Il s'agit donc d'une grandeur caractéristique d'un matériau que les opticiens vont essayer de mesurer expérimentalement. Voyons donc les conséquences de cette linéarité des composantes fréquentielles de la polarisation induite dans le matériau et du champ électromagnétique appliqué en injectant cette formule dans (1.1.14) :

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi_{ii}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)) - \mathbf{k}^2 \right) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \left(\sum_{j \neq i} \chi_{ij}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}_j(\mathbf{k}, \omega) \right) = 0 \quad (2.20)$$

En définitive, l'hypothèse de linéarité entraîne un découplage total entre les différentes composantes fréquentielles du champ électrique. Un corollaire est donc qu'une **onde électromagnétique ne pourra jamais générer de champs électriques à des fréquences absentes de son spectre en optique linéaire**, puisqu'une telle composante serait proportionnelle à une composante fréquentielle absente du champ incident ! Le spectre du champ incident ne pourra qu'être amplifié, absorbé ou voir sa phase changer.

L'optique linéaire est alors une branche de la physique où l'on peut prédire le champ en sortie en étudiant la réponse du milieu à chacune des fréquences contenues dans le spectre du champ incident indépendamment l'une de l'autre. De manière analogue, deux ondes monochromatiques de fréquences différentes se propageront dans le milieu comme si l'autre y était absente. Nous allons à présent faire une série d'approximations supplémentaires avant de décrire l'optique non linéaire.

2.1.3 Milieu homogène et isotrope

En général, la plupart des grandeurs physiques, comme la permittivité d'un matériau, dépendent de son orientation par rapport à un système de coordonnées [?] : on parle alors d'**anisotropie**. Un des phénomènes les plus connus en optique linéaire est la **biréfringence** qui se caractérise par la variation de l'indice de réfraction selon la direction du champ incident. Ainsi, les composantes du champ électrique se propagent dans un tel cristal biréfringent à des vitesses différentes : la vitesse de l'onde dépend alors de sa polarisation.

Nous allons à présent faire l'hypothèse du milieu **isotrope** pour simplifier nos relations. Par définition, il s'agit d'un milieu dont les propriétés physiques sont les mêmes dans toutes les directions à partir d'un point d'observation. Concrètement, la mesure des composantes d'une grandeur tensorielle comme la susceptibilité électrique ou la polarisation induite ne dépendent pas de la direction de mesure. Mathématiquement, cela signifie qu'une matrice qui caractérise une grandeur physique d'un tel matériau isotrope en un point et instant

donné est proportionnel au tenseur identité : la preuve est donnée en annexe B]. Il est nécessaire de distinguer les hypothèses d'istropie et d'**homogénéité** : cette dernière impose que les propriétés physiques comme la distribution de charges sont identiques en tout point du matériau. Un milieu peut donc être homogène et non isotrope, non homogène mais isotrope ou les deux ! Nous ferons désormais l'hypothèse du milieu homogène, qui nous permettra d'abandonner le paramètre \mathbf{r} pour les grandeurs caractéristiques du matériau, comme l'indice de réfraction ou la susceptibilité.

En particulier, les tenseurs qui donnent une relation entre excitation et réponse de la matière d'ordre 2 comme la conductivité qui lie champ électrique externe et courant électrique induit, ou la permittivité diélectrique d'un milieu qui décrit la capacité d'un milieu isolant à conduire le courant sous l'effet d'un champ électrique, sont proportionnels à l'identité dans un milieu isotrope ! C'est pourquoi l'on parle alors plus souvent de scalaires.

2.1.4 Approximation de l'enveloppe lentement variable

Pour se représenter la propagation d'une onde dans l'espace, le concept d'ondes planes, bien que non physique est souvent utile. Une dernière approximation que l'on va introduire est l'approximation paraxiale, encore appelé l'approximation de l'enveloppe lentement variable qui consiste à écrire la composante spatiale de l'amplitude du champ électrique pour une fréquence donnée comme le produit d'une enveloppe qui évolue lentement à l'échelle de la longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|}$ et d'une porteuse. Soit pour une onde de polarisation linéaire se propageant selon l'axe (Oz), sa composante à ω s'exprime :

$$\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) = u_\omega(x, y, z) e^{ikz} \quad (2.21)$$

avec

$$\int_{\mathbb{R}^2} dx dy |u_\omega(x, y, 0)|^2 = 1$$

Caractérisons ce que signifie "évolution lente". Pour cela, abandonnons l'indexation de u par ω pour alléger les notations et réécrivons l'équation d'onde sans terme source de polarisation d'ordre supérieur à 2 donné en 2.34 dans l'espace direct en introduisant :

$$k(\omega) = \frac{n(\omega)\omega}{c}$$

Il vient :

$$(k(\omega)^2 + \Delta) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (2.22)$$

Avant de continuer, justifions la notation introduite. L'équation 2.34 démontre que les solutions non triviales pour la propagation d'une onde en optique linéaire sont celles le vecteur d'onde et la pulsation obéissent à la précédente équation, appelée **relation de dispersion**. Et ce donc celles-ci que l'on considérera

$$k(\omega)^2 u + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + 2ik(\omega) \frac{\partial u}{\partial z} - k^2(\omega)u = 0.$$

Or dans l'approximation paraxiale, la distance caractéristique de variation de u , disons ℓ_z est grande devant la longueur d'onde, i.e $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, ce qui se réécrit

$$k \gg \frac{1}{\ell_z},$$

i.e

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \sim \frac{1}{\ell_z} \ll k \frac{1}{\ell_z},$$

soit :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2ik(\omega) \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (2.23)$$

2.1.5 Polarisation non linéaire : théorie générale

Déterminons dans un premier temps l'ordre de grandeur du champ électrique exercée par l'atome, donc par le noyau atomique, sur l'électron. Pour cela, nous utilisons le modèle semi-classique de l'atome de Bohr, où est défini le **rayon de Bohr** comme la longueur caractéristique entre l'électron et le proton :

$$a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m_e c} \approx 0.5 \text{ \AA}, \quad (2.24)$$

avec α la constante de structure fine [22]. Dès lors, le champ électrostatique atomique caractéristique s'écrit :

$$E_{\text{at}} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \approx 5 \times 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}}. \quad (2.25)$$

E_{at} est ainsi très élevée, et la polarisation induite par la force électromagnétique appliquée aux charges liées de l'atome dans un solide peut être traitée comme une simple perturbation linéaire avec un champ incident suffisamment faible. Au 1er ordre développé en section 2.1.2, le déplacement du nuage électronique était proportionnel au champ électrique appliqué. Mais

plus la puissance optique transportée par le champ incident est grande et plus la force externe appliquée aux électrons prend de l'importance sur le champ atomique : des comportements anharmoniques apparaissent. Cette remarque motive une **approche perturbative** de l'optique non linéaire, tant que l'onde excitatrice a une intensité bien plus faible que le champ atomique. La condition sur la puissance optique transportée par l'onde, paramètre que nous analyserons plus en détail ensuite, s'écrit :

$$I_{\text{laser}} \ll I_{\text{at}} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_{\text{at}}^2 \approx 3.3 \times 10^{20} \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (2.26)$$

Cette condition sera réalisé en pratique dans ce mémoire.

L'optique non linéaire est née avec l'invention des lasers à haute intensité capables d'altérer profondément le comportement des charges liées dans l'atome, et sa naissance est souvent attribuée à la première génération expérimentale d'une seconde harmonique avec l'expérience de doublement de fréquences du laser à rubis en 1961 par Franken [23], un an après l'invention du premier laser. Physiquement en optique non linéaire, un faisceau peut changer de couleur lorsqu'il est réémis par le matériau. Théoriquement, sortir du cadre linéaire impose de considérer la réponse du matériau comme une combinaison de puissances d'ordres supérieurs du champ. Le développement perturbatif en fonction des puissances successives de $\left(\frac{E_{\text{incident}}}{E_{\text{at}}}\right)$ donne :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{P}^{\text{L}}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{\text{NL}}(\mathbf{r}, t) \\ &= \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots \end{aligned}$$

avec $\mathbf{P}^{\text{L}} \stackrel{\text{déf}}{=} \mathbf{P}^{(1)}$ la polarisation induite linéaire du matériau développé en 2.1.2. Cette somme converge tant que 2.26 est vérifiée. À l'ordre n , la fonction réponse permettant de définir la polarisation induite d'ordre n est un tenseur d'ordre $n+1$ à coefficients réels, noté \mathbf{R} , à n paramètres. Pareillement que dans le cas linéaire, le j ème argument de la fonction réponse ne dépend que de l'intervalle de temps entre l'instant t où l'on mesure la polarisation et l'instant t_j où la j ème contribution du champ a été appliquée, et donc une valeur négative de ce j ème argument entraîne la nullité de \mathbf{R} par le principe de causalité. Finalement la j ème composante du vecteur polarisation s'exprime :

$$\mathbf{P}_i^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^n} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \mathbf{R}_{i j_1 j_2 \dots j_n}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) \mathbf{E}_{j_1}(\mathbf{r}, t - \tau_1) \dots \mathbf{E}_{j_n}(\mathbf{r}, t - \tau_n) \quad (2.27)$$

Remarque : \mathbf{R} est invariant sous les $n!$ permutations de $(i_1, \tau_1), ((i_1, \tau_1), \dots, (i_1, \tau_1))$ puisqu'on considère le même champ incident, et la réponse est identique que ce soit la j ème contribution

au temps t_j et la l ème au temps t_l ou que ce soit l'inverse.

On généralise alors l'expression de la susceptibilité linéaire pour définir la **susceptibilité électrique non linéaire d'ordre n** qui correspond à la transformée de Fourier multidimensionnelle du tenseur réponse d'ordre $n+1$ [4] :

$$\chi_{ij_1j_2\dots j_n}^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \equiv \int_{\mathbb{R}^n} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \mathbf{R}_{ij_1j_2\dots j_n}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) e^{i(\omega_1\tau_1 + \dots + \omega_n\tau_n)} \quad (2.28)$$

qui possède également la propriété d'invariance de \mathbf{R} et est soumise à la relation

$$\chi_{ij_1j_2\dots j_n}^{(n)*}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = \chi_{ij_1j_2\dots j_n}^{(n)}(-\omega_1, -\omega_2, \dots, -\omega_n)$$

Finalement, la forme la plus générale la polarisation induite d'ordre n s'exprime via la susceptibilité électrique d'ordre n et de n contributions du champ électrique par :

$$\mathbf{P}_i^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^n} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \dots \frac{d\omega_n}{2\pi} \chi_{ij_1j_2\dots j_n}^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \mathbf{E}_{j_1}(\mathbf{r}, \omega_1) \dots \mathbf{E}_{j_n}(\mathbf{r}, \omega_n) e^{-i(\omega_1 + \dots + \omega_n)t} \quad (2.29)$$

Usuellement, la polarisation non linéaire est défini dans le domaine fréquentiel, où elle prend la forme d'un produit de n composantes fréquentielles du champ incident facteur du tenseur de susceptibilité électrique non linéaire d'ordre n :

$$\mathbf{P}_i^{(n)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = \epsilon_0 \chi_{ij_1j_2\dots j_n}^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \mathbf{E}_{j_1}(\mathbf{r}, \omega_1) \dots \mathbf{E}_{j_n}(\mathbf{r}, \omega_n) \quad (2.30)$$

Comme toujours, la somme est implicite sur les indices répétées. En vertu des propriétés de la transformation de Fourier, il vient immédiatement la propriété importante que l'on exploitera dans notre mémoire qui est que dans un milieu où la susceptibilité non linéaire d'ordre n est indépendant de la fréquence, on peut facilement réécrire la polarisation induite dans le domaine temporel :

$$\mathbf{P}_i^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi_{ij_1j_2\dots j_n}^{(n)} \mathbf{E}_{j_1}(\mathbf{r}, t) \dots \mathbf{E}_{j_n}(\mathbf{r}, t) \quad (2.31)$$

Dans un tel milieu, appelé **milieu non dispersif**, la réponse du matériau apparaît alors «instantanée» sous une excitation tierce. Ce cas important n'existe pas physiquement, mais en pratique, il peut exister dans les matériaux des régions spectrales où le comportement des porteurs de charge du milieu en un point donné se déplacent pareillement sous une

même intensité indépendamment de l'énergie transportée par le photon. Et l'idée sera de faire correspondre cette région spectrale particulière avec le spectre de la lumière incidente. De telles régions spectrales sont explorées pour de futures applications avec des lasers [24].

Voyons à présent comme l'onde se propage en prenant en compte ces réponses anharmonique. L'équation d'onde à l'ordre n se réexprime :

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^1}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{\text{NL}}}{\partial t^2} \quad (2.32)$$

Donc dans un matériau isotrope et non dispersif, la polarisation linéaire induite est proportionnelle au champ électrique, de telle sorte que l'équation d'onde se réécrit :

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{\text{NL}}}{\partial t^2} \quad (2.33)$$

où

$$n(\mathbf{r}, \omega) \equiv \sqrt{1 + \epsilon_0 \chi^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)}$$

définit l'indice de réfraction complexe du milieu. En l'absence du terme de source non linéaire, les solutions sont donc des ondes se propageant librement avec une vitesse de phase $\frac{c}{n}$, où en réécrivant 2.20 en milieu homogène où en particulier l'indice de réfraction est indépendant de \mathbf{r} et isotrope, on obtient en projetant selon l'axe de polarisation :

$$\left(\frac{n(\omega)^2 \omega^2}{c^2} - \mathbf{k}^2 \right) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = 0 \quad (2.34)$$

Revenons sur l'approche perturbative développée ici en donnant les ordres de grandeur des susceptibilités introduites. La littérature offre de nombreux ouvrages dédiés à l'optique linéaire, et le calcul de la polarisation linéaire avec un modèle semi-classique de l'interaction lumière/matière comme dans [4] : $\chi^{(1)}$ est ainsi de l'ordre de l'unité. Alors dans les conditions hors résonnance, c'est à dire lorsque l'énergie apportée par le laser reste en dessous de l'énergie nécessaire pour transformer l'électron lié en électron libre,

$$\chi^{(2)} \sim \frac{\chi^{(1)}}{E_{\text{at}}} \sim 2.10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$$

Et dans ce développement perturbatif,

$$\chi^{(n)} \sim \frac{\chi^{(n-1)}}{F_{\text{at}}} \sim \frac{\chi^{(1)}}{F_{\text{at}}^n} \sim 10^{-12n} \frac{m^{n-1}}{V^{n-1}} \quad (2.35)$$

Ainsi, l'unité de la susceptibilité électrique non linéaire est :

$$[\chi^{(n)}] = \frac{m^{n-1}}{V^{n-1}} \quad (2.36)$$

En particulier, puisqu'on considérera des effets optiques du 3ème ordre dans ce mémoire :

$$\chi^{(3)} \sim 4 \times 10^{-24} \frac{m^2}{V^2}$$

La caractérisation des paramètres optiques des matériaux, tels les susceptibilités électriques, sont un sujet expérimental de première importance et les expériences confirment ces ordres de grandeur.

2.1.6 Optique non linéaire du 2ème ordre

Désormais, nous oublierons le formalisme tensoriel et réexprimons la polarisation en termes complexes comme pour le champ électrique afin de ne manipuler que des champs scalaires et complexes. Dans le cadre de l'approximation paraxiale, réécrivons l'équation d'onde en intégrant le terme source polarisation du 2nd ordre grâce à 2.23 :

$$\frac{\partial^2 u_\omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_\omega}{\partial y^2} + 2ik(\omega) \frac{\partial u_\omega}{\partial z} = -\mu_0 \omega^2 P^{(2)}(x, y, z, \omega) e^{-ik(\omega)z}$$

avec $k = k(\omega)$ pour respecter la relation de dispersion. On se contentera d'étudier la propagation de l'onde dans un plan (x_0, y_0) fixé en négligeant les variations transverses du champ et de sa polarisation. L'équation se réécrit :

$$\frac{\partial u_\omega}{\partial z}(z) = i \frac{\mu_0 \omega^2}{2k(\omega)} P^{(2)}(z, \omega) e^{-ik(\omega)z} \quad (2.37)$$

Les champs électriques considérés dans ce mémoire seront des impulsions brèves, constitués donc d'une infinité continue de modes réparties sur un spectre de fréquences très larges. D'un autre côté, la composante fréquentielle du champ polarisation du 2nd ordre s'écrit d'après

2.30 :

$$\begin{aligned}
 P^{(2)}(z, \omega) &= \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega) \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega_1}{2\pi} E(z, \omega_1) E(z, \omega_2) \\
 &= \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega) \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega_1}{2\pi} u_{\omega_1}(z) e^{ik(\omega_1)z} u_{\omega-\omega_1}(z) e^{ik(\omega-\omega_1)z} \\
 &= \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega) \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega_1}{2\pi} u_{\omega_1}(z) u_{\omega-\omega_1}(z) e^{i(k(\omega_1)+k(\omega-\omega_1))z}
 \end{aligned}$$

En somme, les modes du champ électrique sont couplés via la susceptibilité électrique du 2nd ordre par le système vérifié pour tout ω pour une impulsion brève se comportant comme une onde plane :

$$\frac{\partial u_{\omega}}{\partial z}(z) = i \frac{\omega \chi^{(2)}(\omega)}{2cn(\omega)} \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega_1}{2\pi} u_{\omega_1}(z) u_{\omega-\omega_1}(z) e^{i(k(\omega-\omega_1)-(k(\omega)-k(\omega_1)))z} \quad (2.38)$$

où

$$E(z, t) = \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} u_{\omega}(z) e^{i(k(\omega)z-\omega t)}$$

Ce système est difficilement résoluble analytiquement. Pour y voir plus clair, considérons deux composantes fréquentielles d'un champ électrique polarisée linéairement et voyons quels sont les processus non linéaires résultants d'un couplage d'ordre 2 entre champ électromagnétique et charges liées entre ces deux fréquences. Le champ réel résultant s'écrit :

$$E_{1 \times 2}(z, t) = \underbrace{u_1(z) e^{i(k_1 z - \omega_1 t)}}_{\equiv E_1(z, t)} + \underbrace{u_2(z) e^{i(k_2 z - \omega_2 t)}}_{\equiv E_2(z, t)} + c.c \quad (2.39)$$

où "c.c" désigne "complexe conjugué". Sa transformée de Fourier s'écrit :

$$\begin{aligned}
 E_{1 \times 2}(z, \omega) &= \frac{u_1(z)}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_1 z} \delta(\omega - \omega_1) + \frac{u_2(z)}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_2 z} \delta(\omega - \omega_2) + \left(\frac{u_1(z)}{\sqrt{2\pi}} \right)^* e^{-ik_1 z} \delta(-\omega - \omega_1) \\
 &\quad + \left(\frac{u_2(z)}{\sqrt{2\pi}} \right)^* e^{-ik_2 z} \delta(-\omega - \omega_1)
 \end{aligned} \quad (2.40)$$

L'expression de la polarisation d'ordre 2 est développé en annexe B :

$$\begin{aligned}
(2\pi)^3 P_{1\times 2}(z, t) = & \underbrace{\epsilon_0 \left(\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_1) E_1(z, t)^2 + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_2, \omega_2) E_2(z, t)^2 + c.c \right)}_{\equiv \text{SHG}} \\
& + 2\epsilon_0 \underbrace{\left(\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_1(z, t) E_2(z, t) + c.c \right)}_{\equiv \text{SFG}} \\
& + 2\epsilon_0 \underbrace{\left(\chi^{(2)}(\omega_1, -\omega_2) E_1(z, t) E_2(z, t)^* + c.c \right)}_{\equiv \text{DFG}} \\
& + 2\epsilon_0 \underbrace{\chi^{(2)}(\omega_1, -\omega_1) |E_1(z, t)|^2}_{\equiv \text{OR}} \\
& + 2\epsilon_0 \underbrace{\chi^{(2)}(\omega_2, -\omega_2) |E_2(z, t)|^2}_{\equiv \text{OR}}
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Ainsi, il apparaît 4 processus non linéaires induit par la réponse du matériau :

- **Génération de seconde harmonique** (ou SHG pour Second Harmonic Generation) : propagation d'un champ à la fréquence double de chacune des fréquences initiales
- **Génération de champs par sommation de fréquences** (ou SFG pour Sum Frequency Generation) : propagation d'un champ résultant de la somme de deux fréquences des composantes fréquentielles du champ initial
- **Génération de champs par différence de fréquences** (ou DFG pour Difference Frequency Generation) : propagation d'un champ résultant de la différence de deux fréquences des composantes fréquentielles du champ initial
- **Rectification Optique** (ou Optical Rectification) : création d'un champ de polarisation statique

Pour obtenir ensuite le champ électrique de sortie, il faut résoudre le système d'équations couplés 2.37. En général, on isole un des 4 processus évoqués plus haut. Nous verrons également au cours de ce mémoire que le champ électrique incident peut se coupler avec le $\chi^{(2)}$ du matériau et d'autres phénomènes physiques, comme un champ électrique déjà appliqué au matériau, pour produire de nouvelles fréquences.

Génération de Seconde Harmonique (SHG)

Ce mémoire exploite une phénomène de génération de seconde harmonique du 3ème ordre. Pour autant, étudions déjà comment une seconde harmonique, disons $2\omega_0$ (avec ω_0 une fréquence présente dans le spectre du champ incident) est produite grâce à la polarisation non

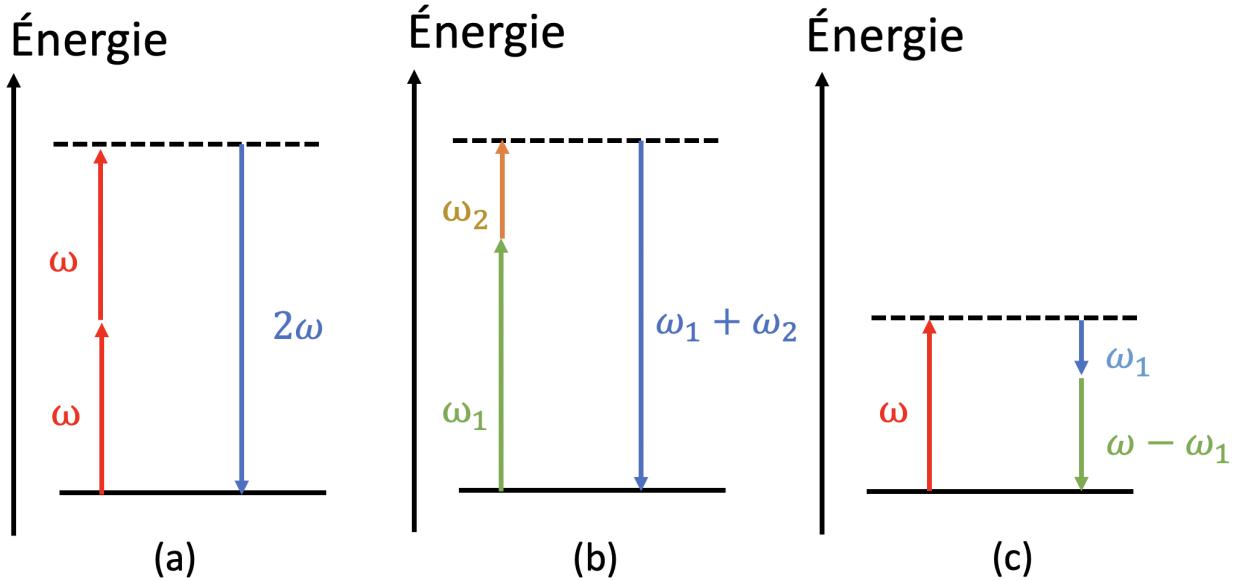


FIGURE 2.1 Diagrammes d'énergie des processus d'optique non linéaire du 2nd ordre. (a) SHG (b) SFG (c) DFG

linéaire du 2nd ordre. On réécrit le système 2.38 sous la forme :

$$\begin{cases} \frac{\partial u_\omega}{\partial z}(z) = i \frac{\omega}{2n(\omega)c\epsilon_0} P^{(2)}(z, \omega) e^{-ik(\omega)z} \\ \frac{\partial u_{2\omega_0}}{\partial z}(z) = i \frac{\omega_0}{n(2\omega_0)c\epsilon_0} P^{(2)}(z, 2\omega_0) e^{-ik(2\omega_0)z} \end{cases}$$

La résolution de ce système est très compliqué. C'est pourquoi les ouvrages de littérature fournissent une solution analytique en étudiant la génération de seconde harmonique créée à partir de la combinaison de deux ondes monochromatiques comme fait plus haut, et en extrapolant l'expression du SHG pour une onde pulsé. En notant L la longueur du cristal, et en supposant que l'amplitude du champ électrique incident peut être considéré constant sur la longueur du matériau traversé [25], un champ de seconde harmonique généré en sortie de cristal s'exprime :

$$E_{2\omega_0}(L, t) = - \frac{i\omega_0 \chi^{(2)}(2\omega_0; \omega_0, \omega_0)}{n(2\omega_0)c\Delta k} E_\omega^2(0, \omega) e^{i\frac{\Delta k L}{2}} \sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) e^{-2i\omega_0 t} \quad (2.42)$$

en prenant l'origine au point d'indiscence du champ avec le cristal, et avec

$$\Delta k = k(2\omega_0) - 2k(\omega_0) = \frac{2\omega_0}{c} (n(2\omega_0) - n(\omega_0)) \quad (2.43)$$

qui est un paramètre important que les expérimentalistes chercheront à contrôler finement dans des expériences exploitant la SHG, appelé **accord de phase**. Ce paramètre caractérise la dispersion au sein du cristal et on essaie de l'avoir au plus proche de 0 pour générer la seconde harmonique la plus intense possible. En effet, la puissance optique s'exprime en sortie par :

$$\begin{aligned}
 I_{2\omega_0}(L, t) &= \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E_{2\omega_0}(L, t)|^2 \\
 &= \frac{1}{2} \frac{L^2 \omega_0^2 |\chi^{(2)}(\omega_0, \omega_0)|^2}{4|n(2\omega)|^2 c^2} \left(|E_\omega^2(0, \omega)|^2 \right)^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \\
 &= \frac{c \epsilon_0 L^2 \omega_0^2 |\chi^{(2)}(\omega_0, \omega_0)|^2}{8|n(2\omega)|^2 c^2} \left(\frac{2I_{\omega_0}}{c \epsilon_0} \right)^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \\
 &\equiv \Lambda_{SHG}(\omega_0) I_{\omega_0}^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

On définit :

$$\eta_{SHG}(\omega_0) = -i \frac{\omega_0 \chi^{(2)}(\omega_0, \omega_0)}{2c n(2\omega_0)} L \tag{2.45}$$

et

$$\Lambda_{SHG}(\omega_0) = \frac{L^2 \omega_0^2 |\chi^{(2)}(\omega_0, \omega_0)|^2}{2|n(2\omega)|^2 c^3 \epsilon_0} \tag{2.46}$$

Le sinus cardinal passe par un maximum 1 en 0 et tend vers 0 lorsque la valeur absolue de son argument augmente. On introduit alors la **longueur de cohérence** ℓ_c du matériau qui vaut :

$$\ell_c = \frac{2\pi}{\Delta k} \tag{2.47}$$

et caractérise l'épaisseur maximale de cristal à travers laquelle le champ incident doit se propager pour générer la seconde harmonique la plus intense possible. À partir de ℓ_c , l'intensité décroît pour se répéter de manière sinusoïdale avec des pics successifs décroissant vers 0. D'où l'intérêt d'avoir un accord de phase le plus petit possible. La limite physique où $\Delta k \rightarrow 0$, dite **approximation de l'accord de phase parfait**, donne alors les champs et intensité de seconde harmonique suivants, toujours en restant dans l'hypothèse de conversion en seconde harmonique faible [25] :

$$E_{2\omega_0}(L, t) = \eta_{SHG}(\omega_0) E_\omega^2(0, \omega) e^{-2i\omega_0 t} \tag{2.48}$$

$$I_{2\omega_0}(L, t) = \Lambda_{SHG}(\omega_0) I_{\omega_0}^2 \tag{2.49}$$

Si le champ incident est une impulsion lumineuse, la résolution analytique devient très compliquée. Puisque le SHG résulte du couplage deux à deux de multiples modes présentant des relations de phases particulières, le spectre de l'onde produite est difficile à établir. La théorie en [25] donne les conditions pour se placer dans ce que l'auteur nomme "la limite du laser quasi-monochromatique", sous lesquelles la forme du champ de seconde harmonique généré et son intensité sont analogues au cas discret décrit au dessus. Sans rentrer dans les détails, ces conditions concernent l'importance du développement au 1er ordre de l'accord de phase, nommé **accord sur la vitesse de groupe**, et donc concernent la vitesse à laquelle les différentes composantes fréquentielles de l'impulsion se propagent dans le matériau.

Pour terminer cette revue de littérature sur le traitement théorique du SHG en photonique ultra-rapide, l'article [26] propose une méthode de résolution originale de ce système dans le cas de lasers pulsés ultra-rapides, où le spectre de l'impulsion lumineuse est divisé en N paquets d'ondes très étroits, à l'image d'un **peigne de fréquences**. Chaque composante est alors modélisée par une onde monochromatique, et leurs couplages mutuels est décrite par un système d'équations non linéaires, résolus par une méthode numérique spécifique, qui présente toujours selon l'article des concordances majeures avec une expérience utilisant un cristal BBO de 1mm de longueur et un laser femtoseconde Ti :Sa.

2.1.7 Optique non linéaire du 3ème ordre

Les phénomènes du 3ème ordre se manifestent généralement par la génération de champs de faibles amplitudes, qui nécessitent des expériences de haute sensibilité pour être détectés, et l'un de ces processus motive la conception de la spectroscopie ultra-rapide de ma thèse. La méthode pour distinguer les différents mécanismes à l'oeuvre est analogue à celle de la sous-section portant sur l'optique non-linéaire du 2nd ordre, et les mathématiques se complexifient exponentiellement car de tels processus engagent souvent une **combinaison à 4 ondes**. Le couplage de l'onde résultante avec trois ondes incidentes, chacune au tiers de l'énergie de l'onde générée. Ainsi si le champ incident s'écrit comme la somme de 3 champs monochromatiques à ω_1 , ω_2 et ω_3 , la polarisation non linéaire d'ordre 3 comportera 108 composantes fréquentielles [16] de la forme :

$$\pm\omega_i \pm \omega_j \pm \omega_k \quad \forall(i, j, k) \in \{1, 2, 3\}$$

dont :

- ω_i : les fréquences initiales
- $3\omega_i$: les troisièmes harmoniques (processus nommé **THG** pour Third harmonic generation)

Par ailleurs, comme l'accord de phase l'exigeait pour les processus d'ordre 2, la fréquence n'est pas le seul paramètre conservé : en effet, pour que le processus non linéaire soit le plus efficace possible, i.e le plus intense possible pour un champ incident d'intensité donné, la quantité de mouvement doit être conservé [27]. En notant \mathbf{k}_4 le vecteur d'onde du champ de sortie, avec $|\mathbf{k}_4| = \frac{n(\omega_4)\omega_4}{c}$, il faut :

$$\mathbf{k}_4 = \pm \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3 \quad (2.50)$$

Parmi les différents mécanismes d'ordre 3, le THG ne sera généralement pas exploité, car il est plus simple et efficace de faire d'abord une SHG d'ordre 2, $\omega \rightarrow 2\omega$ puis une SFG $\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$, processus qu'on appelle une cascade $\chi^{(2)}$ [27]. En revanche, un mécanisme très exploité porte le nom d'**effet Kerr optique** qui se caractérise par la propagation d'une onde à la fréquence de l'onde incidente mais dont l'indice de réfraction dépend de son intensité [16].

Une autre panoplie de phénomènes très intéressants correspond aux phénomènes associés à l'optique linéaire de 2nd ordre comme le SHG ou le SFG, induits par des brisures de symétrie dans le matériau. Des champs physiques comme un champ électrique ou une densité de courant appliqués créent une assymétrie dans la répartition des charges, et dotent le cristal d'une susceptibilité effective du second ordre $\chi^{(2)}_{\text{eff}}$. Illustrons cette catégorie de processus par une technique de génération de seconde harmonique très exploité pour sa capacité de contrôle : le Electric Field Induced Second Harmonic Generation (EFISH), [28, 29]. Ce mécanisme décrit le couplage du champ incident E_{in} avec un matériau dans lequel un champ statique E_{DC} est appliqué. Le champ électrique statique induit une composante de seconde harmonique au champ de polarisation, et donc une susceptibilité électrique non linéaire effective du 2nd ordre. En pratique, le champ induisant cette génération de seconde harmonique pourra être oscillant, mais de fréquence beaucoup plus faible que les champs optique ou proche-infrarouge sonde. Ce champ dictant l'EFISH pourra alors être vu comme «statique» par les champs incidents . Pour simplifier l'étude, considérons un faisceau incident monochromatique de fréquence ω_0 , $E_{\text{in}}(t) = E_{\omega_0}(t)e^{-i\omega_0 t} + c.c$, interagissant avec un milieu traversé par un champ électrique statique. Le champ total ressenti par les charges liées s'écrit :

$$E_{\text{tot}}(t) = E_{\omega_0}(t)e^{-i\omega_0 t} + E_{\omega_0}(t)^*e^{i\omega_0 t} + E_{\text{DC}}$$

et la polarisation non linéaire d'ordre 3 :

$$\begin{aligned}
P^{(3)}(t) &= \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{d\omega''}{2\pi} \chi^{(3)}(\omega, \omega', \omega'') \left[E_{\omega_0}(t) e^{-i\omega_0 t} \delta(\omega' - \omega_0) + E_{\omega_0}(t)^* e^{i\omega_0 t} \delta(\omega' + \omega_0) + E_{\text{DC}} \delta(\omega') \right. \\
&\quad \left. \left[E_{\omega_0}(t) e^{-i\omega_0 t} \delta(\omega'' - \omega_0) + E_{\omega_0}(t)^* e^{i\omega_0 t} \delta(\omega'' + \omega_0) + E_{\text{DC}} \delta(\omega'') \right] \right. \\
&\quad \left. \left[E_{\omega_0}(t) e^{-i\omega_0 t} \delta(\omega - \omega_0) + E_{\omega_0}(t)^* e^{i\omega_0 t} \delta(\omega + \omega_0) + E_{\text{DC}} \delta(\omega) \right] e^{-i(\omega+\omega'+\omega'')t} \right] \\
&= \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) E_{\omega_0}(t)^3 e^{-3i\omega_0 t}}_{=THG} + \underbrace{3\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega) E_{\omega_0}(t) |E_{\omega_0}(t)|^2 e^{-i\omega_0 t}}_{=Kerr} \\
&\quad + \underbrace{6\epsilon_0 \chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) E_{\omega_0}(t)^2 e^{-2i\omega_0 t} E_{\text{DC}}}_{=EFISH} + 6\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega, 0, 0) E_{\omega_0}(t) e^{-i\omega_0 t} E_{\text{DC}}^2 \\
&\quad + E_{\text{DC}}^3 + c.c
\end{aligned} \tag{2.51}$$

Ainsi, un champ de seconde harmonique est généré. En isolant la composante EFISH de la polarisation non linéaire d'ordre 3, on peut définir en effet :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = 6\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) E_{\text{DC}} \tag{2.52}$$

Dans le cas général, pour une impulsion lumineuse sans polarisation particulière de champ électrique E , on obtiendrait par analogie pour la composante EFISH de la polarisation non linéaire d'ordre 3 :

$$\begin{aligned}
P_i^{(3)}(\mathbf{r}, 2\omega_0)_{\text{EFISH}} &= \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{d\omega''}{2\pi} \chi_{ijkl}^{(3)}(2\omega_0; \omega, \omega', \omega'') E_i(\mathbf{r}, \omega) E_j(\mathbf{r}, \omega') (E_{\text{DC}})_l(\mathbf{r}, \omega'') \\
&\quad e^{-i(\omega+\omega'+\omega'')t} \delta(2\omega_0 - \omega - \omega' - \omega'') \\
&= \epsilon_0 \left(\int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\omega'}{2\pi} \chi_{ijkl}^{(3)}(2\omega_0; \omega, \omega', 0) E_i(\mathbf{r}, \omega) E_j(\mathbf{r}, \omega') \right. \\
&\quad \left. (E_{\text{DC}})_l(\mathbf{r}, 0) e^{-i(\omega+\omega')t} \delta(2\omega_0 - \omega - \omega) \right) \\
&\equiv \epsilon_0 \left(\int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\omega'}{2\pi} \left(\chi_{ijk}^{(2)} \right)_{\text{eff}}(2\omega_0; \omega, \omega') E_i(\mathbf{r}, \omega) E_j(\mathbf{r}, \omega') e^{-i(\omega+\omega')t} \delta(2\omega_0 - \omega - \omega) \right)
\end{aligned} \tag{2.53}$$

avec

$$\left(\chi_{ijk}^{(2)} \right)_{\text{eff}}(2\omega_0; \omega, \omega') \equiv \chi_{ijkl}^{(3)}(2\omega_0; \omega, \omega', 0) (E_{\text{DC}})_l(\mathbf{r}, 0) \tag{2.54}$$

En pratique, le EFISH peut être vu comme le cas limite du TFISH, où le mélange à 4 ondes entre une impulsion sonde et un champ THz transitoire incidents sur un matériau $\chi^{(3)}$

induisent un champ de seconde harmonique à l'impulsion sonde. En effet, le champ THz peut être vu comme quasi-stationnaire par rapport à la durée de l'impulsion sonde. La génération et la détection de champs THz résolue en temps exploitant ce procédé d'optique non linéaire a fait l'objet d'un précédent mémoire du groupe femtoQ [30].

Enfin, une précision sur la distinction entre les processus qu'on appelle **paramétriques** de ceux **non-paramétriques**. Un faisceau lumineux peut être vu comme un ensemble de photons, possédant une distribution de probabilité sur leur fréquence ω . La quantité de mouvement d'un photon est défini par $\hbar|\mathbf{k}|$. Cette image est importante car elle permet de représenter le mélange à 4 ondes comme un processus engageant 4 photons de fréquences différentes. Un catalogue non exclusif des processus d'optique non linéaire du 3ème ordre est présenté par les diagrammes d'énergie en terme de transition énergétiques à un ou multiples photons en figure 2.2. Un processus paramétrique décrit une absence d'échange d'énergie entre la lumière et la matière lors de l'interaction, ce qui exclut alors l'absorption de photons aux niveaux d'énergies du système. Hors résonnance, donc loin de l'état d'énergie du premier niveau d'excitation, l'absorption de photons conduit le système dans un état d'énergie virtuel, dans lequel il ne peut rester qu'un infime instant dont la durée est déterminée par le principe d'incertitude d'Heisenberg [27], de l'ordre de $\frac{\hbar}{\Delta E}$ où ΔE représente la différence d'énergie entre l'état excité virtuel et l'état fondamental. Plus fondamentalement, si échange d'énergie il y a, cela signifie également un transfert de population des électrons de leur état fondamental vers des états de niveaux supérieurs. Une différence importante alors entre paramétriques et non paramétriques tient dans la forme de la susceptibilité électrique d'ordre impliquée : une description quantique fournit par [27] montre en particulier que la susceptibilité devient beaucoup plus grande en s'approchant de la résonnance, et devient complexe grâce à un terme phénoménologique complexe qui apparaît dans son dénominateur. Ainsi, certains phénomènes $\chi^{(3)}$ non-paramétriques sont beaucoup plus important comme le Two Photon Absorption (TPA) qui mixe 4 ondes : $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4$, ou la diffusion Raman où l'onde émise peut avoir une fréquence légèrement différente de celle incidente bien que l'on considère la polarisation du milieu au 1er ordre.

Distinguons le TPA du SHG. Bien que ces deux processus engagent deux photons incidents, dans le TPA un porteur de charge est transféré dans un état excité réel tandis que dans le SFG il n'y a pas de prélèvement de l'énergie du photon et un photon dont la fréquence correspond à la somme des deux fréquences des photons incidents est généré [31]. De son côté, le TPA émet après un laps de temps gouverné par des probabilités un photon à une fréquence différente de la somme des fréquences incidents à cause de phénomènes de relaxation au sein du solide .

Pourquoi étudier ces phénomènes du 3ème ordre, compte tenu de l'écart en ordre de grandeurs lorsqu'on développe la polarisation non linéaire un degré au-dessus. Tout d'abord, les processus du 2nd ordre peuvent être freinés par certains paramètres du matériau, qui n'influent en revanche pas des processus du 3ème ordre souvent caractérisés par "le mélange à quatre ondes". En faisant intervenir une onde de plus dans les relations de couplage, on peut obtenir des accords de phase que l'on ne pouvait obtenir avec des réponses du 2nd ordre. Deuxièmement, le 3ème ordre a une importance capitale en spectroscopie ultra rapide car permet de moduler temporellement ou fréquenciellement des impulsions, comme détaillé en [28]. Citons par exemple l'**automodulation de phase** ou la **compression d'impulsions** grâce à la présence d'une composante oscillant à la fréquence du champ incident dans la réponse du matériau. Troisièmement, les symétries du matériau qu'on a pas encore évoqué jouent un rôle essentiel en opto-électronique, et la sous section suivante s'intéressera de près à leurs conséquences dans les réponses du matériau. Ainsi, la susceptibilité électrique du 2ème ordre est identiquement nulle dans des matériaux qui ne présentent pas d'inversion de symétrie, et c'est pourquoi les phénomènes non linéaires couplés par $\chi^{(3)}$ peuvent être capitales car les seuls à se manifester dans certaines expériences utilisant des matériaux centrosymétriques en l'absence de processus de 2nd ordre.

2.1.8 Brisure des symétries dans un matériau

Comme nous l'avons vu pour le cas d'un milieu isotrope, les symétries du matériau imposent des conditions sur réponse du cristal au champ incident, et donc direction sur la forme des tenseurs de susceptibilité linéaires et non linéaires. La théorie des groupes est donc largement usité en cristallographie, comme présenté en [32]. Ce mémoire étudie des semiconducteurs **centrosymétriques** : en cristallographie, la **centrosymétrie** désigne la propriété d'un cristal de demeurer invariant par une toute symétrie par rapport à son point central : en particulier, tout plan passant par le centre du cristal est alors plan de symétrie.

Dans un matériau centrosymétrique, la structure du cristal est donc inchangée par la symétrie $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. Cependant, les champs vectoriels subissent un effet miroir décrit mathématiquement par la transformation :

$$\mathbf{X}(\mathbf{r}) \rightarrow -\mathbf{X}(-\mathbf{r})$$

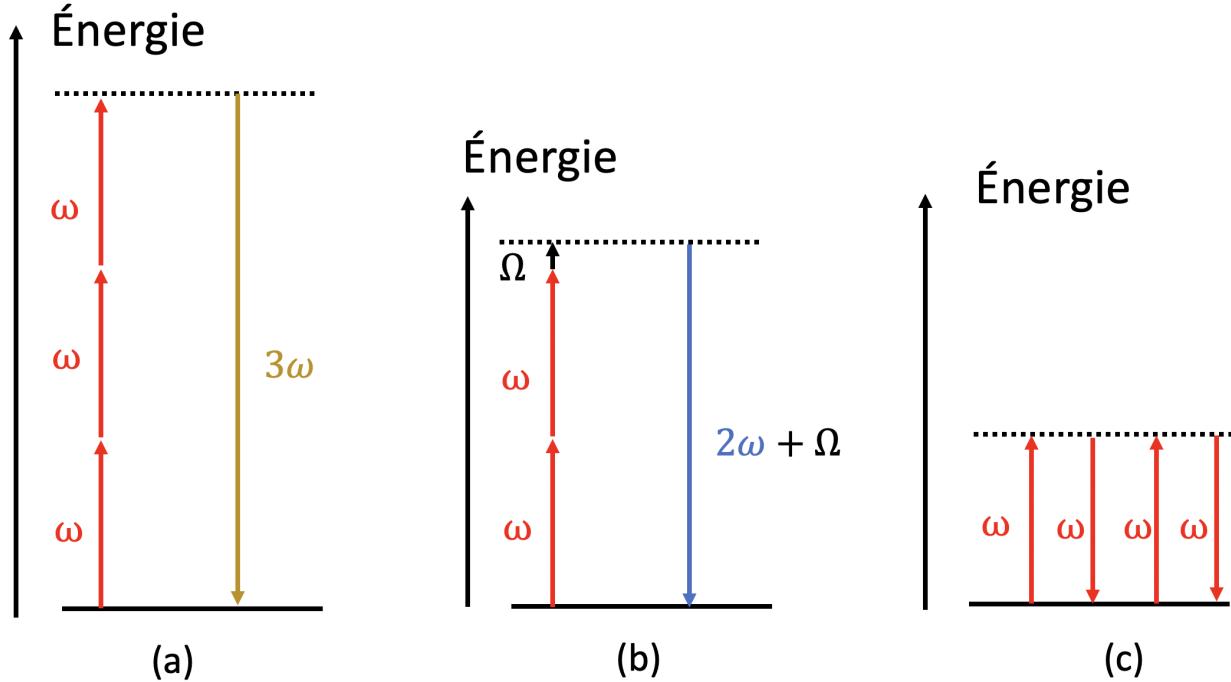


FIGURE 2.2 Diagramme d'énergie pour les processus d'optique non linéaire du 3ème ordre.
 (a) THG (b) TFISH (c) Optical Kerr effect

ce qui vaut pour la polarisation du 2nd ordre et le champ électrique. D'après 2.29 :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_i^{(2)}(\mathbf{r}, t) &= \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \chi_{ijk}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) E_j(\mathbf{r}, \omega_1) E_k(\mathbf{r}, \omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \\
 \rightarrow -\mathbf{P}_i^{(2)}(-\mathbf{r}, t) &= \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} [\pm \chi_{ijk}^{(2)}(-\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)] [-E_j(-\mathbf{r}, \omega_1)] [-E_k(-\mathbf{r}, \omega_2)] e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \\
 \iff \mathbf{P}_i^{(2)}(-\mathbf{r}, t) &= \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} (-\pm) \chi_{ijk}^{(2)}(-\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) E_j(-\mathbf{r}, \omega_1) E_k(-\mathbf{r}, \omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}
 \end{aligned}$$

Nous en déduisons que

$$\chi^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) \rightarrow -\chi^{(2)}(-\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$$

Or, pour un tel matériau, les paramètres physiques du matériau doivent rester inchangés pour une telle transformation, donc en particulier :

$$\chi^{(2)}(-\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) = \chi^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$$

On a alors :

$$\chi^{(2)}(-\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) = -\chi^{(2)}(-\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) = 0$$

En conclusion, **la susceptibilité électrique non linéaire du 2nd ordre disparaît au sein du cristal**. Le corollaire serait qu'il ne peut y avoir de génération de seconde harmonique au sein d'un semiconducteur centrosymétrique. On sait déjà depuis 2.1.7 que c'est faux grâce au procédé EFISH. Nous allons voir que ce n'est pas la seule brisure de symétrie qui existe.

La structure à l'échelle nanométrique du solide joue un rôle très important dans la réponse du matériau. On définit par **bulk** la partie du solide loin de la surface, où les atomes répondent comme s'ils étaient plongés dans un solide homogène de dimensions infinies : c'est l'espace où notre théorie est alors la plus proche de la réalité physique. Tandis qu'à la surface des cristaux, les nuages électriques sont confinés dans une direction de l'espace : les symétries sont brisées. En particulier, la valeur de la susceptibilité électrique non linéaire à la surface d'un semiconducteur centrosymétrique prend alors une valeur non nulle. C'est d'ailleurs cette observation qui a justifié le développement de structures confinant les électrons dans certaines directions de l'espace en optoélectronique, par la réduction des dimensions accessibles. On peut citer notamment puits quantiques (quantum wells en anglais) où l'électron est confiné dans un plan ou les points quantiques (quantum dots), des sortes de cube de quelques nanomètres. À ces échelles, les électrons se comportent de manière radicalement différente, et permettent d'observer des phénomènes quantiques surprenants.

Ainsi, une seconde harmonique peut être générée à la surface d'un matériau centrosymétrique, comme le théorise ce papier portant sur les conditions aux limites pour la réponse des matériaux centrosymétriques à un champ laser cohérent, co-écrit par le colauréat du prix Nobel de Physique de 1981 Nicolaas Bloembergeen pour avoir contribué à l'essor de la spectroscopie laser [33]. La brisure de la centrosymétrie à l'interface à cause de la discontinuité cristal/environnement direct provoque alors d'une onde **réfléchie** de seconde harmonique. Mathématiquement, cela se traduit par [34, 35] une contribution surfacique à la composante de seconde harmonique de la polarisation non linéaire, induite par une susceptibilité dipolaire électrique surfacique $\chi^{(2)}_{\text{surf}}$. À présent, nous réservons le vocabulaire «du 2nd ordre» pour le tenseur de susceptibilité non linéaire électrique $\chi^{(2)}_{\text{bulk}}$. Car en réalité, dans l'approche perturbative, $\chi^{(2)}_{\text{surf}}$ est un développement du 3e ordre. En prenant un point à la surface du matériau centrosymétrique sans champ électrique ou courant appliqué, et dans l'approximation dipolaire, il vient :

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{P}^{(2)}\right)_i(2\omega) &= \underbrace{\left(\mathbf{P}_{\text{bulk}}^{(2)}\right)_i(2\omega)}_{=0} + \left(\mathbf{P}_{\text{surf}}^{(2)}\right)_i(2\omega) \\ &= \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \left(\chi_{\text{surf}}^{(2)}\right)_{ijk} (2\omega; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \end{aligned} \quad (2.55)$$

La littérature ajoute parfois un terme lié à une déformation mécanique appliquée à la surface également, qui de fait change la topologie à l'interface entre l'environnement et le matériau et modifie le déplacement des charges sous l'effet d'un champ. On modélise ce phénomène par l'ajout d'une polarisation non linéaire lié aux contraintes (stress) appliquée :

$$\left(\mathbf{P}_{\text{stress}}^{(2)}\right)_i(2\omega) = \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \left(\chi_{\text{stress}}^{(2)}\right)_{ijk}(2\omega; \omega_1, \omega_2, \sigma) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}$$

avec σ le tenseur de contrainte mécanique.

2.1.9 Quelques applications en optique non linéaire centré autour de l'utilisation de la SHG

Une des branches de l'optique non linéaire qui connaît de grands progrès est celle étudiant la surface de matériaux centrosymétriques, en exploitant la génération de seconde harmonique réfléchie sur une surface [34] grâce aux règles de sélection qui permettent à l'expérimentateur d'isoler ce champ (absence de $\chi_{\text{bulk}}^{(2)}$ s'il y a inversion de symétrie pour le cristal). Par ailleurs, des techniques ont été mis au point pour amplifier le signal réfléchi [36], qui le rend alors plus intéressant à exploiter. Cette seconde harmonique contient alors des informations importantes, car son intensité fonction de l'angle solide variera selon la morphologie de la surface. Ainsi, le SHG a un rôle fondamental en recherche dans la cristallographie.

La SHG a également d'intéressantes applications en biologie où elle permet de réaliser des images hautes en résolution [36, 37], grâce à une méthode nommée Non linear Optical Microscopy (NLOM) [38]. La microscopie optique vise à observer et contrôler le mouvement des atomes au sein de tissus biologiques afin de comprendre les mécanismes opérant à l'intérieur du vivant, grâce à des lasers. Alors que l'optique linéaire utilise l'absorption à un photon, la diffusion et la réfraction permet de fournir des images de résolutions adéquates pour la recherche médicale, et reste adapté pour des tissus fins et transparents par l'utilisation de longueurs d'onde plus courtes [36], elle devient beaucoup moins précise en fonction de l'épaisseur de la couche biologique à mesurer, ou de la surface à étudier. En effet, l'optique non linéaire exploite des lasers centrés à des longueurs d'ondes plus longue grâce à la combinaison de plusieurs photons plus faibles en fréquence pour exciter un électron sur un même gap d'énergie, et peuvent avoir alors comme conséquences :

- le faisceau incident pénètre plus profondément dans le système biologique sous étude, pouvant aller au-delà de 500 μm [36]. Ajouter ainsi un tel degré de profondeur permet d'obtenir des images tridimensionnelles.

- Les effets de diffusion, inversement proportionnels à la longueur d'onde sont minimisées (ce qui est en lien avec une plus grande profondeur de pénétration). Ce qui a pour conséquence de cibler un bien plus petit volume d'étude, et donc une bien plus haute résolution de l'espace biologique que l'on cherche à isoler
- Une réduction des dommages cellulaires, car l'énergie transportée par une photon diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Cette technique est donc moins invasive.

Le NLOM exploite préférentiellement certains procédés d'optique non linéaire, et notamment la génération de seconde harmonique. La particularité du SHG est qu'elle implique deux photons qui s'annihile pour générer un 3ème photon, produisant un signal de seconde harmonique cohérent et instantanée car repose sur la promotion d'un électron à un état énergétique virtuel, comparé à l'exploitation de l'émission suivant l'absorption de deux photons (appelée **fluorescence**), sans polarisation définie et survenant après un certain temps. L'instantanéité peut être souhaitable lorsque les biologistes cherchent à caractériser la dynamique à l'intérieur de tissus biologique. L'anisotropie intrinsèque du SHG est souhaitable pour disposer d'une analyse tridimensionnelle de haute qualité. Par ailleurs, le SHG de par sa symétrie est sélectif car n'est pas sensible aux composants centrosymétriques d'un tissu biologique, et permet donc d'offrir un fort contraste pour une structure désirée, comme les fibres de collagène [36].

2.1.10 Les limites de l'approximation dipolaire : le quadrupole électrique

On peut complexifier l'approche théorique utilisée jusqu'à lors en abandonnant l'approximation dipolaire pour l'approximation quadrupolaire : en d'autres termes prendre en compte le développement du vecteur potentiel électrique jusqu'au 2nd ordre. Il apparaît alors deux nouveaux termes dans la réponse du matériau : un quadrupole électrique et un dipôle magnétique. Il est usuel de négliger la contribution du dipôle magnétique pour des semiconducteurs comme le Silicium qui ont une faible concentrations en porteurs libres, à l'inverse des métaux qui ont alors une très forte conductivité et magnétisation [35]. Ainsi, ne prenons en compte que le terme quadrupolaire. Le tenseur de susceptibilité non linéaire électrique associée à la réponse quadrupolaire est alors un tenseur d'ordre 4, car prend en compte un degré de liberté supplémentaire qui est la dispersion spatiale du champ électrique au sein du matériau. La contribution à la composante de seconde harmonique de la réponse induite s'exprime [28, 29] :

$$\mathbf{P}_Q^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \left(\chi_Q^{(2)} \right)_{ijkl} (2\omega; \omega_1, \omega_1) E_j(\omega_1) \Delta_k E_l(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \quad (2.56)$$

À ce stade du développement perturbatif, on ne prendra alors pas en compte la contribution quadrupolaire surfacique à la réponse **quadratique** du matériau $\mathbf{P}^{(2)}$ (quadratique et non du

second ordre car on a déjà dépassé le second ordre comme défini dans la partie 2.1.6). Ainsi, en l'absence de champ électrique et dans la partie bulk, $\chi^{(2)}$ qui disparaissait en approximation dipolaire réapparaît dans l'approximation quadrupolaire.

À présent, nous sommes armés pour décrire, et exprimer mathématiquement le CSHG d'un semiconducteur centrosymétrique et comprendre ce qui en fait son intérêt grandissant en opto-électronique. Mais avant, continuons notre révision des grands concepts au coeur de la spectroscopie ultra-rapide pour justifier son exploitation dans l'étude des électrons de la matière.

2.2 Génération et détection d'impulsions femtoseconde

2.2.1 Principe de fonctionnement d'un laser

Le laser est un outil permettant de produire une lumière cohérente, spatialement localisée, avec un spectre en fréquences précis, et est l'acronyme de Light Amplified by Stimulated Emission of Radiation, qui se traduit par lumière amplifiée par émission stimulée. De manière simplifiée, il s'agit le plus généralement d'une cavité résonnante dans laquelle la lumière va circuler un nombre important de fois, d'un milieu de gain constituée d'atomes qui amplifie la lumière et d'une source d'énergie externe qui permettra au laser d'atteindre ce qu'on appelle son régime de fonctionnement. La forme du faisceau laser dépend de la géométrie de la cavité : la figure représente une cavité linéaire constituée de deux miroirs plans parallèles dont le premier (à gauche) est totalement réfléchissant, tandis que le deuxième est semi-réfléchissant et permet à la lumière de s'échapper. Des éléments d'optique non linéaire sont également présent pour compenser les effets de dispersion de la lumière qui fait des allers-retours dans la cavité.

L'émission stimulée désigne le processus par lequel un atome passe d'un niveau d'énergie excité à un niveau d'énergie inférieur lors de l'interaction avec un photon résonnant à la transition électronique, générant alors deux photons identiques au photon incident (en particulier de même fréquence et vecteur d'onde). Il s'agit de l'un des trois mécanismes avec l'absorption et l'émission spontanée qui va induire des transitions énergétiques dans la population atomique, et le mécanisme à privilégier pour générer une grande quantité de photons à partir de quelques photons initiaux. Pour cela, la source d'énergie devra briser l'équilibre thermique dans lequel la plupart des atomes occupent les états de plus faible énergie pour les amener dans leur état excité : on nomme ceci réaliser une **inversion de population**.

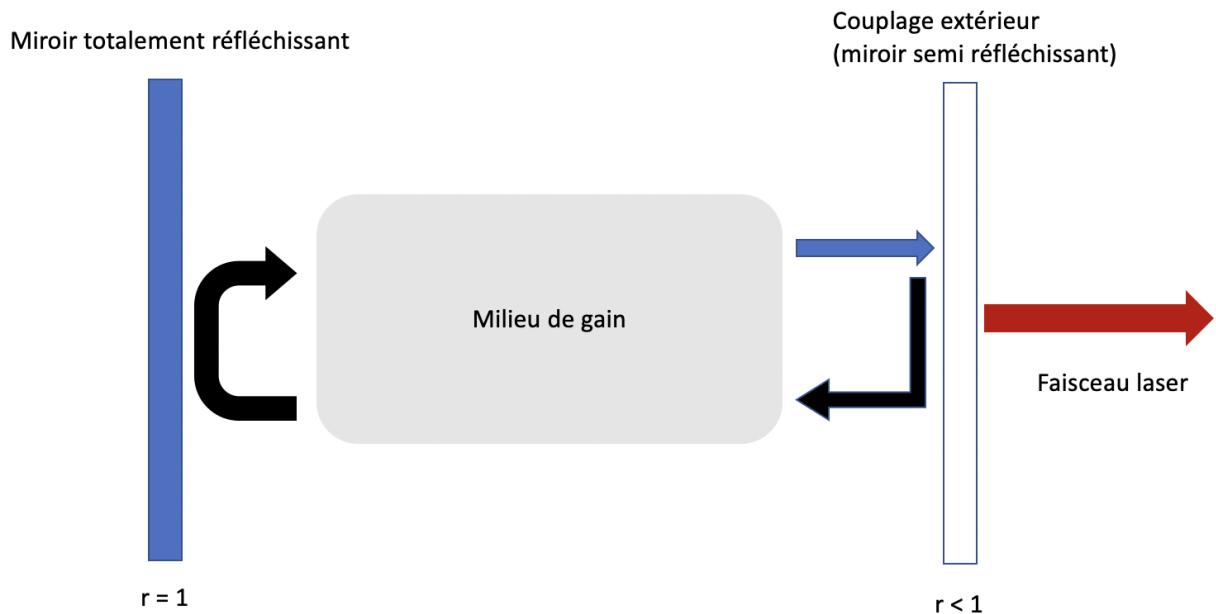


FIGURE 2.3 Cavité laser linéaire. Le coefficient r représente la réflectivité du miroir.

Les photons ainsi stimulés seront réfléchis par les miroirs dans la cavité, et participeront à l'émission stimulée de nouveaux photons. En plus d'augmenter le nombre initial de photons, la cavité va sélectionner préférentiellement certains modes : elle joue alors un rôle de filtre en imposant des règles de quantification sur les ondes pouvant se propager. La cavité linéaire présentée en figure 2 est en réalité un **interféromètre de Fabry-Pérot** : seules les harmoniques de $\frac{c}{L}$ avec c la célérité de la lumière et L la longueur de la cavité existent.

En régime de fonctionnement, le faisceau laser émis est stable et de puissance moyenne constante. Donc le nombre de photons générés par émission stimulée est égal au nombre de photons transmis ou absorbés sur un aller-retour, autrement dit les gains égalisent les pertes, ce qu'on nomme la **condition en gain** : en général, le gain est très haut juste après le pompage optique, puis tend à diminuer jusqu'à une valeur de saturé. Ce gain saturé est fonction de la fréquence car dépendant des résonances du milieu amplificateur. Finalement, la double condition en fréquence et en gain se schématise aisément en figure 2.3.

Pour la cavité linéaire, la cohérence spatiale s'obtient par le fait que seules les ondes se propageant selon l'axe de la cavité vont pouvoir interférer constructivement, les modes de vecteur d'onde possédant un léger angle avec cet axe ne vont pas pouvoir se superposer compte tenu de l'angle qui va grandir au fur et à mesure des allers-retours.

En conclusion, cette sous-section nous a permis de montrer qu'un laser émet certaines fréquences, que l'on nomme **modes longitudinaux**.

2.2.2 Génération d'impulsions femtoseconde

La plupart des lasers ne produisent presque qu'une couleur unique : les lasers monochromatiques ou continus. Réflechissons aux conditions pour produire des impulsions optiques. Une fonction temporelle et sa transformée de Fourier ont des répartitions antagonistes : un poids temporel concentré sur une plage courte entraînera une répartition en fréquences large de son spectre, que l'on peut traduire mathématiquement par :

$$\Delta\omega\Delta t \sim 1$$

Obtenir des impulsions lumineuses de plus en plus courtes nécessite d'augmenter le nombre d'ondes de fréquences différentes, ou modes. Cependant, cette condition n'est pas suffisante, car les différences relatives de phases entre les modes de la cavité joue un rôle important dans la réduction de la durée de l'impulsion : il faut que les modes interfèrent de manière cohérente, c'est-à-dire réussir à synchroniser les phases des impulsions se propageant à l'intérieur de la cavité. Une méthode largement répandue est le **verrouillage de modes**, qui peut être actif ou passif. Par exemple, le **verrouillage de modes actifs**, consiste à ajouter un dispositif électronique à l'intérieur de la cavité qui module les pertes en fonction du temps et permet aux modes fréquentiels de la cavité d'osciller en phase. Par ailleurs, la bande passante du milieu de gain doit être assez large pour que la condition en gain du laser soit vérifiée pour un très grand nombre de ces modes.

Une impulsion lumineuse est caractérisée par sa longueur d'onde centrale λ_c (ou pulsation centrale ω_c), sa durée τ (ou largeur du spectre B) qui correspond à la largeur à mi-hauteur du profil temporel de l'intensité et sa puissance moyenne P_{av} . La laser émet des impulsions à intervalles réguliers, avec une période de répétition Δt . À femtoQ, nous disposons d'un laser femtoseconde PHARAS couplé à un amplificateur d'impulsions optiques (OPA pour Optical Pulse Amplifier en anglais), qui nous permet de produire des impulsions de l'ordre de la dizaine de femtosecondes dans la gamme du visible et proche infrarouge.

Pour le traitement mathématique dans ce papier, nous pouvons faire l'approximation l'impulsion optique femtoseconde comme gaussienne. Il s'agit une oscillation sinusoïdale correspondant aux variations du champ électrique optique, donc dans la gamme de fréquence de 10^{15} Hz, modulée en amplitude par une enveloppe de période sub-picoseconde. Le signal

analytique s'exprime dans le domaine temporel

$$E(t) = E_0 e^{i\omega_c t} e^{-\Gamma t^2}, \quad (2.57)$$

et dans le domaine fréquentiel (on n'y retrouve donc que les composantes de fréquence positives)

$$\tilde{E}(\omega) = \frac{E_0}{\sqrt{2\Gamma}} e^{-\frac{(\omega - \omega_c)^2}{4\Gamma}}, \quad (2.58)$$

où Γ caractérise la largeur du spectre de l'onde. Plus précisément, le temps caractéristique de l'impulsion correspondant à la largeur à mi-hauteur du profil temporel de l'impulsion (FWHM pour Full Width at Half Maximum), appelé aussi durée de l'impulsion τ est relié à la largeur du spectre par

$$\tau = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\Gamma}}. \quad (2.59)$$

Le profil temporel et spectral d'une impulsion gaussienne est schématisé en figure 2.4 pour les paramètres indiqués en légende.

2.2.3 Elements optiques utilisées lors de la propagation d'un faisceau lumineux

L'approximation la plus communément admise consiste à traiter la propagation spatiale du faisceau en sortie de laser comme gaussienne. Autrement dit, en analysant une section du faisceau perpendiculaire à sa direction de propagation, la distribution en intensité est à symétrie centrale et diminue exponentiellement à fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre. Et ce profil d'intensité lumineuse varie avec z en fonction de sa distance par rapport à une zone nommée *waist* où le rayon caractéristique de la distribution est la plus petite : w_0 .

Le faisceau gaussien diverge à la sortie du laser. Afin de conserver la plus grande intensité optique par unité de surface lors de l'incidence avec le matériau étudié, il est nécessaire de focaliser le faisceau en un spot localisé au niveau du matériau.

- Un **collimateur** : permet de transformer le faisceau gaussien en une onde plane
- Une **lentille convergente** : transforme une onde plane en un faisceau gaussien dont le *waist* se trouve à la focale de la lentille.

Grâce aux règles de l'optique géométrique, on peut jouer sur la position du collimateur et de la focale de la lentille pour obtenir le spot désiré sur le matériau, qui est borné inférieurement par la limite de diffraction définie comme le rapport de la longueur d'onde avec la focale de

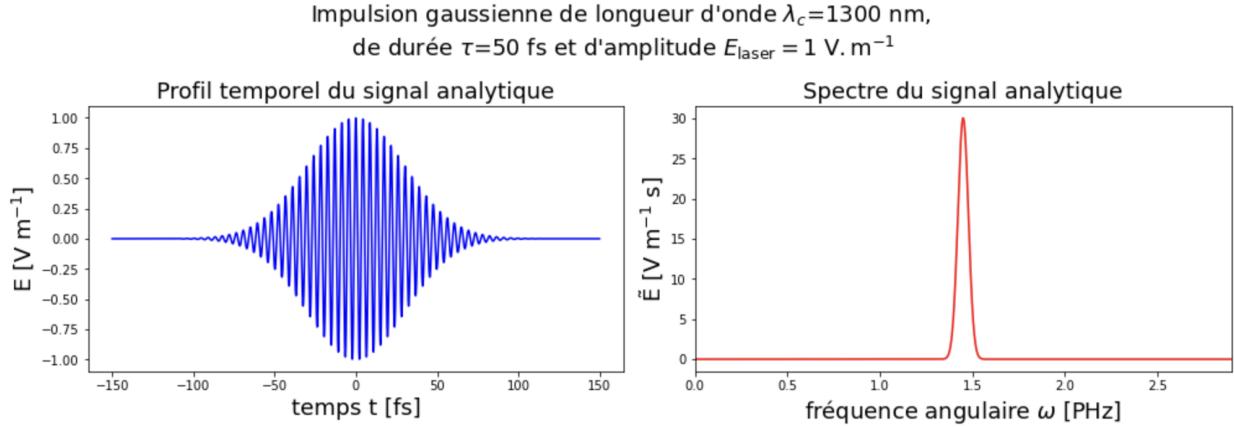


FIGURE 2.4 À gauche : profil temporel de l'amplitude du champ électrique analytique d'une impulsion femtoseconde. À droite : Spectre associé

la lentille. Finalement, cette méthode d'alignement optique permet de sonder des matériaux en certains points précis avec de la lumière cohérente spatialement et temporellement, en ne perdant que très peu de puissance par rapport à celle en sortie de laser. Une telle configuration optique pour une expérience de sonde est schématisé figure 2.5.

2.2.4 Puissance optique d'un faisceau gaussien

L'intensité optique, définie comme la puissance moyenne transportée par unité de surface est une fonction des variables temporelles et spatiales exprimée à partir de l'amplitude du champ électromagnétique

$$I(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \|\mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t)\|. \quad (2.60)$$

Pour un faisceau gaussien polarisée linéairement se propageant le long d'un axe avec r la distance au centre du faisceau, et $w(z)$ le diamètre caractéristique du faisceau à z , la distribution en intensité s'exprime

$$\begin{aligned} I(r, z, t) &= \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E^2(r, t)| \\ &= \frac{1}{2} c \epsilon_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-2\frac{r^2}{w(z)^2}} e^{-2\Gamma t^2} |E(0, 0)^2| \\ &= I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-2\frac{r^2}{w(z)^2}} e^{-2\Gamma t^2}, \end{aligned} \quad (2.61)$$

avec

- $I_0 = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E(0, 0)^2|$ l'intensité optique maximale.

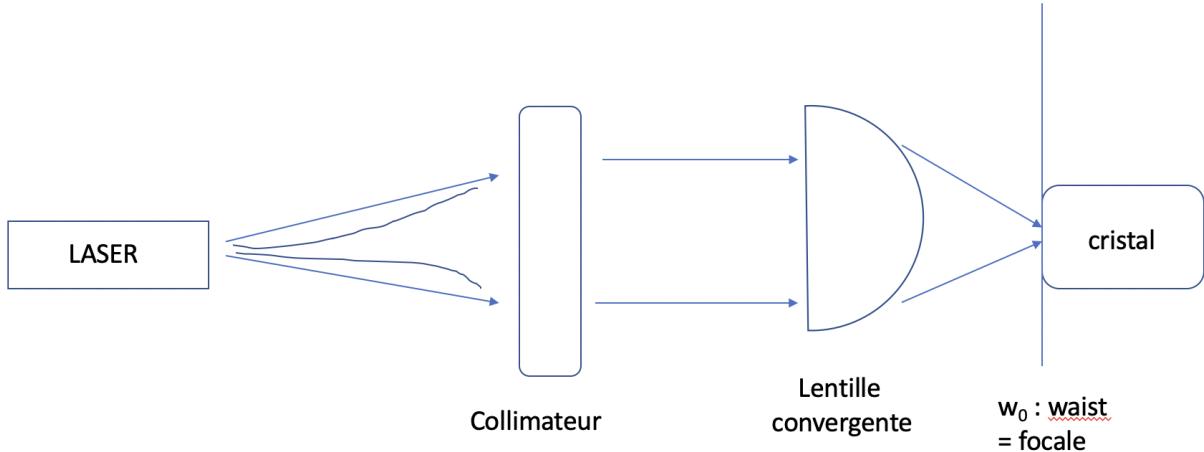


FIGURE 2.5 Propagation d'un faisceau gaussien pour la sonde d'un cristal

- w_0 le diamètre minimal du faisceau.

Pour autant, la grandeur physique d'intérêt pour les calculs menés dans ce mémoire sera la puissance optique P d'un faisceau gaussien, quantité conservée lors de la propagation d'une dans le vide (donc indépendant de z). Il s'exprime

$$P(t) = \int_{\mathbb{R}} dr 2\pi r I(r, 0, t), \quad (2.62)$$

ou de manière équivalente

$$P(t) = \pi \left(\frac{w(z)}{2} \right)^2 I(z, t), \quad (2.63)$$

où $I(z, t)$ représente la densité de puissance optique moyenne sur une section $S(z)$ de faisceau, défini à partir de $r \mapsto I(r, z, t)$ pour vérifier l'égalité entre les deux formes de $P(t)$.

2.2.5 Physique de la photodétection

Intéressons nous aux dispositifs opto-électroniques qui permettent de convertir un signal lumineux, constitué de photons, en un signal électrique (appelé aussi **photocourant**), constitué d'électrons, que l'on peut lire sur un appareil électronique. Le but de cette section est de montrer la limite des spectroscopies à résolution temporelle avec les méthodes conventionnelles, et la nécessité de développer des outils adéquats pour sonder des dynamiques ultra-rapides à l'intérieur de la matière. Il existe deux grandes catégories de photodétecteurs : thermique ou photonique, et c'est à cette dernière que nous allons nous intéresser. Les photodétecteurs photoniques s'appuient majoritairement sur l'**effet photoélectrique**, qui correspond à l'ex-

traction de charges au sein d'un matériau grâce à des photons incidents au dessus d'un certain seuil de fréquence. Un exemple de photodétecteur très utilisé est le **photomultiplicateur**, qui s'appuie sur l'extraction d'électrons par effet photoélectrique, puis le transfert et l'amplification du signal électrique grâce à un principe d'émissions secondaires qui permet à des électrons énergétiques de transférer leur énergie puis d'extraire d'autres électrons au moment de leur impact avec une électrode.

Deux paramètres importants pour le choix du photodétecteur sont son **rendement quantique** et son **temps de réponse**. Le rendement quantique η_q mesure le nombre d'électrons photo-excités collectés par photon incident, qui est souvent faible à cause des collisions de l'électron au sein du matériau, participant à ses pertes d'énergie. Il est relié à l'efficacité R du photodétecteur qui s'exprime en Watts par Ampère. Le temps de réponse T_m correspond au temps nécessaire pour que le signal électrique atteigne sa valeur asymptotique lors d'un input type escalier (i.e une variation rapide d'éclairement). Les photomultiplicateurs ont un temps de réponse de l'ordre de la nanoseconde, et une très grande sensibilité, ce qui en fait un détecteur de choix en physique expérimentale. Néanmoins, en physique des lasers ultra-rapide, il n'existe aucun photodétecteur assez rapide pour suivre en temps réel l'oscillation du champ électrique optique. L'intensité que mesurera le détecteur sera en réalité la moyenne temporelle de l'intensité sur un temps d'intégration égale au temps de réponse T_m du photodétecteur :

$$I(t) = R \langle I^{opt} \rangle (t) \equiv \frac{R}{T_m} \int_{t - \frac{T_m}{2}}^{t + \frac{T_m}{2}} dt' I(t'). \quad (2.64)$$

2.2.6 Sources de bruit dans une expérience de lasers

En physique expérimentale, une grandeur temporelle présente des fluctuations par rapport à sa valeur moyenne, que l'on nomme **bruit**. Le signal électrique sera en particulier parasité par divers sources de bruit, intrinsèques ou extrinsèques au photodétecteur. Premièrement, le photodétecteur émet toujours un signal résiduel en absence d'éclairement que l'on nomme **courant d'obscurité**. En effet, à l'équilibre thermique les électrons possèdent une énergie cinétique moyenne $\frac{k_B T}{2}$, et le milieu peut créer spontanément des porteurs de charge qui forment un courant. Par ailleurs, le signal utile est constitué des photons transportant une énergie $\hbar\omega$ sur une certaine plage de fréquences, et si ces énergies sont comparables à l'énergie thermique, le signal risquera d'être fortement parasité. De plus, l'environnement émet toujours un rayonnement thermique de type corps noir, détecté par le photodétecteur. Ainsi, ces deux origines internes et externes existent en tout temps, et forment le signal d'obscurité. Néanmoins, dans notre expérience, $\lambda_c = 1.3 \mu_m$ et $T = 300 \text{ K}$, donc il y a deux ordres de

grandeur entre l'énergie thermique des électrons ou le rayonnement de corps noir et l'énergie transportée par les photons, ainsi le courant d'obscurité est négligeable.

Il existe trois contributions principales aux fluctuations du signal output, qui ne peuvent être éliminés même en utilisant un système parfaitement conçu et configuré :

- Le **bruit en $\frac{1}{f}$** (ou **bruit de scintillement** ou **flicker noise** en anglais) : toujours présent dans les composants électroniques à basses fréquences.
- Le **bruit de grenade** (ou **bruit quantique** ou **shot noise**) : conséquence de la dualité onde-corpuscule.
- Le **bruit thermique** (ou **bruit de Johnson-Nyquist**) : résulte du mouvement erratique des porteurs de charge à l'équilibre thermique.

Comme ces sources de bruit sont décorrélées du signal utile, on peut simplement les sommer : analysons-les indépendamment l'une de l'autre.

À très basses fréquences, généralement en dessous de 10kHz, le bruit d'un composant électronique est dominé par des dynamiques complexes dans le matériau, comme des recombinaisons électron-trou spontanées. Il est principalement dû à des inhomogénéités dans la structure du composant. La densité spectrale de puissance décroît en $\frac{1}{f^\alpha}$ avec $\alpha \sim 1$ jusqu'à une certaine valeur en fréquence où le bruit devient blanc. En d'autres termes, c'est un bruit dont les composantes de basse fréquences contribue majoritairement aux fluctuations temporelles du signal.

En vertu de la dualité onde/corpuscule, une onde peut être vue comme un flux de particules et inversement, et dans la mesure où dans un tel flux (courant électrique pour les porteurs de charge, faisceau laser pour les photons), les mouvements individuels sont décorrélés, un bruit dit de grenade apparaît. Dans une expérience de lasers, deux approches s'opposent : ou bien le shot noise émerge du comportement corpusculaire de la lumière, ou bien du caractère quantique des constituants du photodétecteur. Dans la première les photons arrivent par grappes sur le photodétecteur, à des intervalles de temps différents, la puissance optique incidente sur deux plages de temps infinitésimales sera différente. Ainsi, l'intensité présente des fluctuations temporelles dû au caractère granulaire de la lumière incidente. Il apparaît que la variable aléatoire "nombre de photons incident sur le photodétecteur par unité de temps" suit une loi poissonienne. Dans la deuxième approche, c'est le débit des électrons sur un élément de comptage dans le photodétecteur qui suit une loi poissonienne, et responsable des fluctuations spontanées de l'intensité détectée. Intuitivement, moins il existe de porteurs de charge et plus ce bruit se manifeste fortement, ce qui est vérifié expérimentalement et

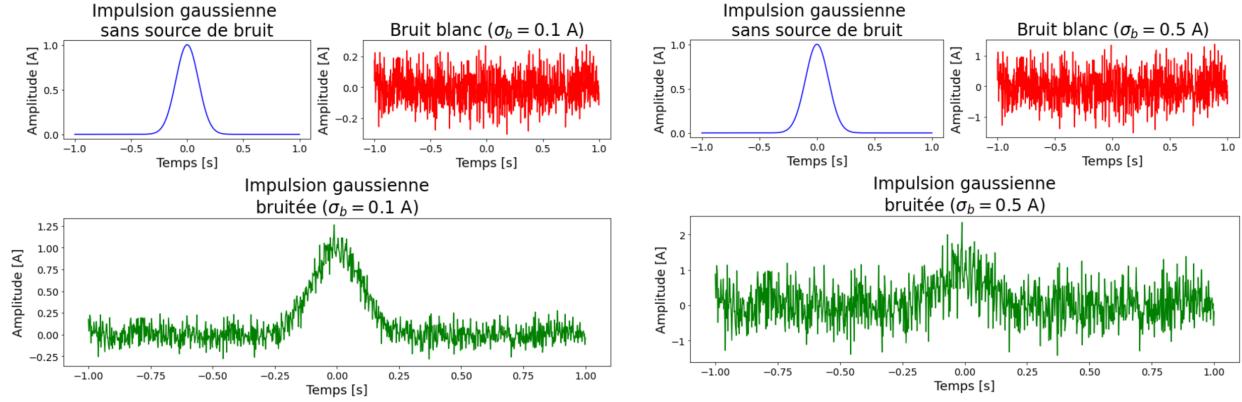


FIGURE 2.6 Signaux bruités. Le modèle mathématique de bruit utilisé dans ce code python est le bruit blanc gaussien additif : il est blanc (sa densité spectrale de puissance est constant en fréquences) et la distribution en probabilité de ses réalisations temporelles est normale centrée à 0. À gauche le bruit possède un écart-type de 0.1. À droite de 0.5. Les paramètres en temps en en intensité ont été standardisés pour observer les conséquences de l'amplification du bruit sur la dégradation du signal.

théoriquement. Pour autant, dans les deux cas, si I_0 est le courant moyen traversant le photodéTECTeur, B la plage de fréquences des photons incidents et e la charge élémentaire de l'électron, le bruit quantique s'exprime (voir la démonstration en 3.2.1) :

$$\Delta^{\text{SN}} I = \sqrt{2eBI_0} \quad (2.65)$$

Le bruit thermique est prédominant à haute température et à basses fréquences. Le **théorème de Johnson-Nyquist** postule qu'à l'équilibre thermique à température T , les fluctuations de tension U_{th} aux extrémités d'un conducteur de résistance R pour une plage de fréquences B est (voir la démonstration en 3.2.2) :

$$\langle U_{\text{th}}^2 \rangle = 4k_{\text{B}}TRB \quad (2.66)$$

De manière équivalente, une résistance bruitée R peut se modéliser par le théorème de Norton comme un générateur de courant η_{th} placée en parallèle d'une résistance idéale R , dont les fluctuations temporelles valent sur une plage de fréquence B :

$$\langle \eta_{\text{th}}^2 \rangle = \frac{4k_{\text{B}}TB}{R} \quad (2.67)$$

Les deux contributions principales aux fluctuations temporelles de l'intensité détectée de notre spectroscopie de bruit seront le bruit thermique $\Delta p_{\text{det}}^{\text{th}}$ qui est le support de l'information physique intéressante, et le bruit quantique $\Delta p_{\text{det}}^{\text{SN}}$. Tout l'enjeu de ce mémoire sera donc de quantifier le rapport des deux, avec l'ambition de privilégier le premier par rapport au second. Le bruit total de l'expérience Δ_{det} associé au photocourant $i(t)$ sera :

$$\Delta i_{\text{det}} = \sqrt{(\Delta i_{\text{det}}^{\text{th}})^2 + (\Delta i_{\text{det}}^{\text{SN}})^2} \quad (2.68)$$

2.3 Quelques éléments de physique de la matière condensée

2.3.1 Structure de bandes et semiconducteurs

Un courant électrique est la manifestation d'un transport ordonné de charges : les propriétés électroniques d'un matériau dépendent fortement du nombre de porteurs de charges pouvant circuler d'atomes en atomes. La compréhension de la répartition des états électroniques dans un solide va s'avérer essentielle pour étudier la génération du courant électrique.

Dans un solide, tous les niveaux d'énergie ne sont pas accessibles aux électrons. La **théorie des bandes** explique que la structure des niveaux d'énergies permises est une succession de plages d'énergies, ou bandes, séparées les unes des autres par des bandes interdites. Ces bandes d'énergies permises sont en réalité discrètes car dans ce modèle, un état électronique est repéré par son énergie E et son vecteur d'onde \mathbf{k} . Il peut également être repéré par le nombre moyen d'électrons occupant cet état n_e puisque pour chaque couple (E, \mathbf{k}) , le caractère fermion des électrons rend impossible l'occupation de plus de deux électrons.

La répartition des niveaux électroniques à l'équilibre thermique dans ces bandes obéit alors à la statistique de Fermi-Dirac : les électrons occupent d'abord préférentiellement les niveaux de plus basse énergie. La valeur d'énergie clé en physique de la matière condensée est le niveau de Fermi E_F du matériau, qui correspond à la limite haute d'énergie de l'état électronique que peut occuper un électron à température nulle. À 0K, la dernière bande totalement remplie est appelée **bande de valence**, correspondant aux électrons liés aux atomes dans le cristal, tandis que la suivante, qui peut être vide ou partiellement remplie, est appelée **bande de conduction** : la bande d'énergie interdite entre les deux se nomme le **gap**. Ce sont ces deux bandes qui conditionnent le caractère isolant ou conducteur du solide :

- Si E_F est situé au niveau de la bande de conduction, alors celle-ci est partiellement

occupée même à 0K : le solide est **conducteur**. Un faible champ électrique peut facilement exciter les électrons de plus hautes énergies et un courant peut circuler. En fait deux cas peuvent se produire : ou bien les bandes de valence et de conduction se recouvrent, ou bien la bande de conduction est déjà partiellement occupé à 0K.

- Si E_F est situé au niveau du gap, alors la bande de valence est entièrement remplie : aucun autre niveau électronique est disponible pour être occupé. Le solide est **isolant**

Remarque importante : un isolant est appelé **semiconducteur** si la différence E_g entre l'énergie minimum de la bande de conduction E_c et l'énergie maximum de la bande de valence E_v est faible, de l'ordre de 1 eV : une élévation de température permet alors à des électrons de la bande de valence d'acquérir suffisamment d'énergie cinétique pour passer dans la bande de conduction, et participer ainsi au courant. Ce sont les semiconducteurs, comme l'Arséniure de Gallium (GaAs) ou le Silicium (Si), que nous étudions dans ce mémoire.

Nous distinguons deux transitions électroniques : la transition **interbande** où un électron de la bande de valence est promu vers la bande de conduction ou inversement, et transition **interbande**, où un électron passe d'un niveau électronique donné dans une bande à un autre au sein de la même bande.

2.3.2 Porteurs de charge et courant électrique

Une notion essentielle en physique des semiconducteurs est celle de **trou**, une quasiparticule de charge positive. Lorsqu'un électron est promu de la bande de valence à la bande de conduction par un apport d'énergie (électromagnétique, thermique . . .), un état électronique de la bande de valence se retrouve inoccupé. Tel l'électron devenu libre se déplaçant d'atomes en atomes, et comme nous allons le voir participant au courant, tout se passe comme si ce trou circulera également d'atomes en atomes, et sera également source d'un courant.

On peut montrer qu'à chaque état électronique de niveau d'énergie n et de quasi-impulsion \mathbf{k} est associé une fonction de probabilité d'occupation $f_n(\mathbf{k})$ paire en \mathbf{k} en l'absence de champ appliqué, et une vitesse de groupe moyenne $\langle \mathbf{v} \rangle_{n\mathbf{k}}$ impaire [9]. La notion de **masse effective** permet de traiter l'électron occupant un état électronique donnée comme une quasiparticule n'interagissant pas avec son environnement, mais de masse différente de la masse fondamentale de l'électron. Dès lors, le courant thermique moyen dans la bande de conduction s'écrit

$$\langle \mathbf{J} \rangle = - \sum_{\mathbf{k} \in \text{CB}} e \langle \mathbf{v} \rangle_{n\mathbf{k}} f_{\text{CB}}(\mathbf{k}) \quad (2.69)$$

Si aucun champ n'est appliqué, les électrons en $\pm \mathbf{k}$ ont des vitesses différentes et donc la somme s'annule : le courant thermique moyen est nul.

2.3.3 Dopage d'un semiconducteur

Pour un semiconducteur pur, dit **intrinsèque**, c'est-à-dire sans modification de sa composition atomique, le nombre d'états vacants dans la bande de valence, donc de trous, reste très faible par rapport au nombre d'états occupés. Le nombre d'états occupés dans la bande de conduction est très faible également. Or, ce sont ces porteurs de charge qui participent au courant. En augmenter la concentration augmenterait la conductivité du matériau. Ainsi, il existe des méthodes dit de dopages de semiconducteurs qui consiste à ajouter minutieusement des impuretés au matériau, mais très faiblement. Généralement, on vient substituer à un atome du semiconducteur pur un autre possédant plus ou moins d'électrons sur leur couche de valence, perturbant alors la périodicité des électrons dans le cristal, et modifiant donc les fonctions d'ondes électroniques du solide dopé : des nouveaux niveaux d'énergie sont alors accessibles aux électrons. Un tel atome d'impureté sera dit **dopant**. Toutefois, les niveaux d'intérêt sont ceux accessibles dans les bandes interdites, et plus particulièrement ceux apparaissant entre la bande de valence et la bande de conduction.

Un semiconducteur dopé, dit **extrinsèque**, sera de :

- **type N** lorsqu'un électron du dopant ne peut former de liaison covalente avec les électrons de ses voisins, et devient alors très faiblement lié au dopant : tout se passe comme s'il apportait des électrons libres au réseau, d'où le nom d'**atome donneur** pour le dopant. Il ne faut alors que très peu d'énergie pour cet électron faiblement lié pour passer dans la bande de conduction du solide : l'agitation thermique suffit généralement. Le dopage de type P augmente donc la conductivité par électrons, qui sont les **porteurs majoritaires**. Le silicium est dopé négativement avec du phosphore par exemple.
- **type P** lorsqu'une valence est non satisfaite entre le dopant et ses voisins, qu'on appelle **liaison pendante**, et ionise négativement ce premier : le dopant est appelé dans ce cas **atome accepteur**. L'agitation thermique apporte des trous supplémentaires dans la bande de valence, et la conduction du courant s'effectue principalement par trous, qui deviennent à leur tour **porteurs majoritaires**. Le silicium est dopé positivement avec du bore par exemple.

CHAPITRE 3 LE BRUIT EN PHYSIQUE EXPÉRIMENTALE

3.1 Méthodologie : remonter aux statistiques du courant thermique

On s'autorise à intégrer des fonctions si elles ont une limite dans $\mathbb{R} \cup \{+\infty\}$.

3.1.1 Rappels sur les processus stochastiques

Un **processus stochastique à temps continu** est une famille de variables aléatoires $\{X(t), t \in [0, +\infty[\}$, chaque $X(t)$ étant défini sur un même espace de probabilité, en l'occurrence \mathbb{C} pour une grandeur physique. Cette approche est nécessaire en physique expérimentale, où pour connaître la valeur d'une grandeur physique à un instant précis, il est nécessaire de la mesurer un grand nombre de fois dans les mêmes conditions expérimentales pour en prendre la moyenne. On définit par $f_X(x; t)$ la densité de probabilité d'ordre 1 à l'instant t , correspondant à la distribution des valeurs de la variable aléatoire X à l'instant t , et la **moyenne statistique à l'instant t** $\mathbb{E}(X)(t)$ par

$$\mathbb{E}(X)(t) = \int_{\mathbb{R}} dx x f_X(x; t), \quad (3.1)$$

et la variance statistique :

$$\Delta X^2(t) = \int_{\mathbb{R}} dx (x - \mathbb{E}(X)(t))^2 f_X(x; t). \quad (3.2)$$

Soit un ensemble statistique de mesures $\{X_1(t), X_2(t), X_3(t), \dots, X_N(t)\}$ pour un instant donné t et N grand. Dans le cas idéal où il n'y a pas de points aberrants et que chaque mesure est réalisé indépendamment l'une de l'autre dans les mêmes conditions, chaque X_n pour $n \in \mathbb{N}$ a le même poids. On approche alors expérimentalement l'espérance du processus à instant t fixé en estimant la moyenne d'ensemble de N réalisations $\overline{X(t)}$ en t par

$$\mathbb{E}(X(t)) \approx \overline{X(t)} \equiv \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n(t). \quad (3.3)$$

Pour finir, un processus stochastique est dit **stationnaire** si :

- sa moyenne statistique est constante dans le temps
- sa variance statistique est constante dans le temps
- sa fonction d'autocorrélation statistique défine pour deux instants t_1 et t_2 , $\mathbb{E}[X(t_1)X(t_2)]$,

ne dépend que de $\tau = t_1 - t_2$

Pour un tel processus, nous pouvons donc définir la fonction d'autocorrélation du signal $X(t)$, R_X , qui mesure la similitude du signal avec une version retardée de celle-ci

$$R_X(\tau) = \mathbb{E}(X(t)X(t + \tau)) = \overline{X(t)X(t + \tau)}. \quad (3.4)$$

3.1.2 Densité spectrale d'énergie

Soit une fonction réelle de la variable temporelle $X(t)$ représentant les variations d'une quantité physique (une tension, un courant électrique transitoire ...), considéré comme un signal dans cette section. Nous pouvons alors la voir comme un ensemble statistique de variables aléatoires, chacune d'entre elles correspondant à la valeur de cette grandeur physique à l'instant t . L'énergie de ce signal peut être distribuée sur la ligne du temps en exploitant la puissance instantanée $|X(t)|^2$

$$E_S = \int_{\mathbb{R}} dt |X(t)|^2. \quad (3.5)$$

Cette définition énergétique tient du fait qu'on peut supposer en électronique qu'une tension ou un courant est mesurée aux bornes d'une résistance, de valeur normalisée à 1Ω , et que l'énergie dissipée par effet Joule est effectivement exprimée par 3.5. Et pour des raisons de terminologie, l'appellation énergie est restée même si E ne s'exprime pas en Joules. Afin de définir la densité spectrale d'énergie, nous devons passer en domaine fréquentiel. On définit la transformée de Fourier d'une quantité physique $X(t)$ par

$$\tilde{X}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt X(t) e^{i\omega t}. \quad (3.6)$$

La transformée de Fourier inverse s'exprime également :

$$X(t) = \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{X}(\omega) e^{-i\omega t}. \quad (3.7)$$

Une approche fréquentielle de l'énergie s'obtient grâce au théorème de Parseval qui donne la relation suivante :

$$E_S = \int_{\mathbb{R}} dt |X(t)|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} d\omega |\tilde{X}(\omega)|^2 \quad (3.8)$$

La densité spectrale d'énergie, qui représente la distribution d'énergie du signal dans le domaine fréquentiel, s'exprime par :

$$G_X(\omega) \equiv |\tilde{X}(\omega)|^2, \quad (3.9)$$

et s'interprète comme l'énergie de la grandeur physique transitoire par unité de plage de fréquences. En considérant un système linéaire de fonction de réponse $H(\omega)$, avec $X(t)$ et $Y(t)$ en input et output, alors

$$\begin{aligned}\tilde{Y}(\omega) &= H(\omega) \times \tilde{X}(\omega) \\ \implies |\tilde{Y}(\omega)|^2 &= |H(\omega)|^2 \times |\tilde{X}(\omega)|^2 \\ \implies G_Y(\omega) &= |H(\omega)|^2 \times G_X(\omega).\end{aligned}$$

Puisque $\{X(t), t \in [0, +\infty[\}$ définit un processus stochastique, la densité spectrale d'énergie est mesurée en prenant l'espérance, ou moyenne d'ensemble

$$G_X(\omega) \equiv \overline{|\tilde{X}(\omega)|^2} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |\tilde{X}_n(\omega)|^2. \quad (3.10)$$

3.1.3 Densité spectrale de puissance

Définissons la moyenne temporelle du signal pour une réalisation X_n de la variable aléatoire X , qu'on note $\langle \cdot \rangle$ par

$$\langle X_n \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt' X_n(t'). \quad (3.11)$$

La puissance moyenne P_S du signal est une variable aléatoire qui s'exprime par

$$P_S \equiv \langle X^2 \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_T^T dt' |X(t')|^2. \quad (3.12)$$

Ainsi, un signal possédant une énergie finie a une puissance moyenne nulle. Mais généralement, l'énergie n'est pas de carré sommable, donc on définit le signal tronqué qui est de carré sommable car de support borné

$$X_T : t \mapsto \begin{cases} X(t) & \text{pour } |t| \leq T \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}. \quad (3.13)$$

Sa transformée de Fourier s'exprime alors

$$\begin{aligned}\tilde{X}_T(\omega) &= \int_{\mathbb{R}} dt X_T(t) e^{-i\omega t} \\ &= \int_{-T}^T dt X(t) e^{-i\omega t}.\end{aligned} \quad (3.14)$$

Le théorème de Parseval donne

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} dt' |X_T(t')|^2 &= \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} |\tilde{X}_T(\omega)|^2 \\ \iff \int_{-T}^T dt' |X_T(t')|^2 &= \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} |\tilde{X}_T(\omega)|^2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Le rapport de l'énergie du signal tronqué avec l'intervalle de temps d'intégration s'exprime donc d'après ce qui précède

$$\frac{E_S^{(T)}}{2T} = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt' |X(t')|^2 = \frac{1}{2T} \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} |\tilde{X}_T(\omega)|^2. \quad (3.16)$$

et permet de définir, sous réserve d'existence, la puissance moyenne du signal par passage à la limite :

$$P_S = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\overline{E_S^{(T)}}}{2T}. \quad (3.17)$$

Suivant notre construction, on définit la **densité de puissance spectrale tronquée** en passant à l'espérance (i.e en moyennant sur un ensemble de réalisations de la variable aléatoire X_T)

$$S_{X_T}(\omega) = \frac{1}{2T} \overline{|\tilde{X}_T(\omega)|^2}. \quad (3.18)$$

La **densité spectrale de puissance** du signal $X(t)$ s'obtient par passage à la limite de l'expression précédente

$$S_X \equiv \lim_{T \rightarrow +\infty} S_{X_T}(\omega) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \overline{|\tilde{X}_T(\omega)|^2}, \quad (3.19)$$

de telle sorte que, sous réserve d'existence, la puissance moyenne s'exprime

$$P_S \equiv \overline{< X^2 >} \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} d\omega S_X(\omega). \quad (3.20)$$

Le théorème fondamental pour manipuler les densités spectrales de puissance en théorie du signal est le **théorème de Wiener-Khintchine**, qui stipule que si X est un processus stochastique **stationnaire**, alors R_X la fonction d'autocorrélation dépendant du temps et S_X densité spectrale de puissance dépendant de la fréquence existent sont conjuguées l'une de l'autre, i.e

$$S_X(\omega) = \int_{\mathbb{R}} d\tau R_X(\tau) e^{-i\omega\tau}, \quad (3.21)$$

ou de manière équivalente,

$$R_X(\tau) = \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} S_X(\omega) e^{i\omega\tau}. \quad (3.22)$$

En réalité, puisque S_X est une fonction paire de la fréquence, les physiciens considèrent que la densité spectrale de puissance s'exprime par $S'_X = 2S_X 1_{\geq 0}$, de telle sorte que

$$\int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} S'_X(\omega) e^{i\omega\tau} = \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} S_X(\omega) e^{i\omega\tau}.$$

On abandonne le label "" pour ne considérer que cette nouvelle définition arbitraire de la densité spectrale de puissance. Elle aura une importance pour la définition du shot noise. Le théorème de Wiener-Kintchine se réécrit

$$S_X(\omega) = 2 \int_{\mathbb{R}} d\tau R_X(\tau) e^{-i\omega\tau}. \quad (3.23)$$

3.1.4 Et en physique expérimentale ? L'hypothèse d'ergodicité

En pratique, nous ne récoltons des données de mesure que sur une courte période de temps. La période d'échantillonage du courant thermique dans notre spectroscopie correspond à la période des impulsions lumineuses, donc les moments du courant thermique sont en réalité intégrés sur un temps de la nanoseconde. De plus, l'analyse en temps du signal de notre détection homodyne équilibrée se fait pour une seule réalisation expérimentale.

L'hypothèse principale qui s'applique en physique expérimentale permettant le lien entre moyenne statistique et moyenne temporelle est la propriété d'**ergodicité**. En effet, c'est cette deuxième moyenne que l'on est souvent capable de mesurer expérimentalement car on dispose généralement que d'une seule réalisation en spectroscopie. L'hypothèse d'ergodicité permet d'affirmer que la moyenne statistique d'une grandeur physique calculée pour un très grand nombre de réalisations est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures dans le temps réalisée une seule fois.

Par exemple, supposons que l'on est à disposition un nombre N très grand de semiconducteurs, et que l'on soit capable à un même instant de mesurer l'ensemble des courants thermiques de chaque semiconducteur pour connaître la répartition de la distribution du courant thermique. Une approche équivalente consiste à dire considérons un seul de ces semiconducteurs, et observons l'évolution temporelle du courant thermique : sur un temps infiniment long, ses valeurs vont prendre l'ensemble des valeurs permises pour le courant thermique, en suivant la même loi de probabilité que pour la distribution statistique du courant thermique. C'est ce qu'on appelle appliquer l'hypothèse d'ergodicité.

Bien qu'elle n'est pas vérifiable à priori, les expérimentalistes se placent dans ce cadre pour retrouver les propriétés statistiques d'un signal aléatoire comme le TCSHG par l'analyse en temps du signal affichée par l'oscilloscope. Autrement dit

$$\forall t, \overline{X^2}(t) = \overline{X^2} = \langle X^2 \rangle. \quad (3.24)$$

En particulier, sous l'hypothèse d'ergodicité, puisque moyenne temporelle et moyenne d'ensemble sont égales, la fonction d'autocorrélation R_X s'écrit comme la convolution entre X et $t \mapsto X(-t)$

$$R_X(\tau) = \int_{\mathbb{R}} dt X(t)X(t + \tau). \quad (3.25)$$

3.1.5 En pratique : les statistiques d'un signal physique dans notre expérience

Désormais le signal LO comporte une partie déterministe, qui est l'expression mathématique de l'impulsion gaussienne de seconde harmonique, et une partie aléatoire, liée au shot noise. Le signal TSCHG est purement aléatoire car naît de la polarisation intrabande spontanée du cristal centrosymétrique : on ne peut le prédire avant de le mesurer, même en connaissant parfaitement les conditions initiales. Signaux aléatoires et déterministes sont support physique de l'information. Nous ne pouvons en revanche pas considérer ces processus comme stationnaires puisque l'amplitude des signaux analytiques dépendent de l'émission des impulsions par le laser femtoseconde qui s'effectuent en temps discrets, tous les Δt . En revanche, en échantillonnant le signal sur les $p\Delta t$, puisque les conditions sont les mêmes et que la valeur du courant thermique en $(p+1)\Delta t$ est indépendante de celle de $p\Delta t$, on peut justifier l'application de l'hypothèse d'ergodicité et lier les statistiques du courant thermique avec la moyenne temporelle du support de cette information dans le signal output.

Pour cela, nous introduisons les moyennes temporelles suivantes :

- La moyenne temporelle d'intégration du signal associée à un signal $X(t)$, support de l'information portée par le couplage entre le cristal et la $p^{\text{ème}}$ impulsion s'écrit

$$\langle X \rangle(t) \equiv \frac{1}{T_m} \int_{t-\frac{T_m}{2}}^{t+\frac{T_m}{2}} dt' X(t'). \quad (3.26)$$

- La moyenne temporelle sur l'analyse en temps de la spectroscopie

$$\langle X \rangle \equiv \frac{1}{N_{\text{impulsions}}} \sum_{p=1}^{N_{\text{impulsions}}} \langle X \rangle(p\Delta t), \quad (3.27)$$

où $N_{\text{impulsions}}$ correspond au nombres d'impulsions sondes sur la durée de la spectroscopie.

pie.

Finalement, les moments d'ordre 1 et 2 d'un signal $X(t)$ stationnaire s'expriment sous l'hypothèse d'ergodicité

$$\mathbb{E}(X) = \overline{X} \underset{\text{ergodicité}}{=} \frac{1}{N_{\text{impulsions}}} \sum_{p=1}^{N_{\text{impulsions}}} \langle X \rangle (p\Delta t), \quad (3.28)$$

et

$$\mathbb{V}(X) = \overline{X^2} - \overline{X}^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (3.29)$$

3.2 Bruits et fluctuations d'un signal physique

Dès lors que l'on peut caractériser les propriétés statistiques des grandeurs physiques de notre expérience, on peut démontrer les expressions données en 2.2.6.

3.2.1 Expression du shot noise

Deux points de vue peuvent être adoptés pour arriver à l'expression du shot noise en 2.65. Le premier quantique s'intéresse aux fluctuations du nombre de photons du faisceau laser incident sur le photodétecteur, le second semi-classique s'intéresse aux fluctuations du nombre d'électrons photo-excités dans le photodétecteur. Nous allons examiner ces deux approches, puis préciser quelles sont les conséquences de la première approche au regard du développement des nouvelles technologies quantiques.

Sans rentrer dans les détails du formalisme car il nécessiterait des chapitres entiers, l'optique quantique permet de quantifier le champ électromagnétique à l'intérieur d'une cavité, en construisant un espace de Hilbert dont les vecteurs propres sont étroitement liés au caractère corpusculaire de la lumière, composée de photons. Il existe en particulier des états de la lumière, appelés **états quasi-classiques**, ou encore états cohérents de la lumière, faciles à produire expérimentalement et décrivant de manière très satisfaisante dans le formalisme quantique la lumière produite par un laser monochromatique. Et un état cohérent au mode ℓ est en réalité une superposition d'états **nombre de photons** au mode ℓ , où ces derniers forment une base de l'espace de Fock du rayonnement au mode ℓ . Ces états sont d'intérêt crucial, car la moyenne de l'opérateur champ électrique au mode ℓ (pulsation ω_ℓ , vecteur d'onde \mathbf{k}_ℓ , polarisation ϵ_ℓ) dans le temps correspond à l'expression scalaire de la fonction temporelle champ électrique classique du mode ℓ , et pour lesquels le produit des variances des opérateurs quadratures du champ sont égales et vérifient l'égalité d'Heisenberg [14]. La

construction de ces états et les règles de probabilité de la mécanique quantique conduisent à une distribution poissonienne du nombre de photons pour un état cohérent, et ce résultat est indépendant du temps. Considérons désormais un faisceau laser se propageant et l'opérateurs d'intérêt qui est le nombre de photons mesurées sur un temps T qui impactent un détecteur parfait interceptant le faisceau entier, qu'on note $\hat{\Psi}_{\text{photon}}$. Le détecteur supposé idéal convertit chaque photon en électron de charge e . Le shot noise correspond alors à la dispersion du nombre d'électrons constituant le photocourant, égale à la dispersion du nombre de photons dans l'état cohérent, s'exprime alors

$$\Delta i^{\text{SN}} = e \Delta \hat{\Psi}_{\text{photon}}. \quad (3.30)$$

La largeur de bande de fréquences correspondant à la mesure est $B = \frac{1}{2T}$, et le shot noise est proportionnel à la racine carrée de la moyenne du photocourant détecté pour un état cohérent.

Le shot noise peut aussi être décrit comme résultant des propriétés quantiques du photodétecteur, et non de la lumière elle-même : une telle approche modélisant la lumière classiquement et la matière quantiquement est appelée **approche semi-classique**. Le courant électrique est composé de charges élémentaires portées par les électrons, dont le taux de passage à travers une section perpendiculaire à la direction de ce flux par unité de temps n'est pas constant, mais varie autour d'une moyenne. Ce sont ces fluctuations que l'on qualifie de bruit quantique. Et le nombre d'électrons photo-excités pour une certaine énergie de radiation est un processus stochastique poissonien. Il s'agit alors d'un bruit lié à la mesure électronique, et est indépendant donc de l'état de la lumière incidente. Pour la démonstration, considérons le flux d'électrons entre l'anode et la cathode d'un photodétecteur simple, et considérons $n(t)$ le processus stochastique stationnaire représentant le nombre de porteurs de charge impactant la cathode par unité de temps t , et N sur une plage de temps donnée T , i.e $N(T) = \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt' n(t') dt'$. $\frac{N(T)}{T}$ correspond alors au nombre moyen de charges comptés pendant T . Par hypothèse d'ergodicité, l'intensité moyenne s'exprime alors en faisant tendre le temps de comptage T vers l'infini

$$\bar{I} = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{eN(T)}{T}. \quad (3.31)$$

On peut également exprimer la fonction temporelle intensité en fonction de l'arrivée discrète des électrons sur la cathode aux instants t_1, t_2, \dots décorrélées les uns des autres, soit comme

une somme infinie d'impulsions

$$I(t) = e \sum_{n \in \mathbb{N}} \delta(t - t_n), \quad (3.32)$$

avec δ la fonction de Dirac. Puisque I est un processus stationnaire, le théorème de Wiener-Kichnin s'applique, et permet de relier la densité spectrale de puissance de $I(t)$ à la fonction d'autocorrélation de $I(t)$ (voir 3.23). Sous l'hypothèse d'ergodicité où moyenne d'ensemble est équivalente à la moyenne temporelle sur un temps infini, pour $\tau \in \mathbb{R}$

$$\begin{aligned} R_I(\tau) &= \overline{I(t)I(t + \tau)} \\ &\equiv \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt' I(t')I(t' + \tau) \\ &= \lim_{T \rightarrow +\infty} \left[\frac{e^2}{2T} \int_{-T}^T dt' \sum_{(n,m) \in \mathbb{N}^2} \delta(t' - t_m) \delta(t' - t_n - \tau) \right] \\ &= \lim_{T \rightarrow +\infty} \left[\frac{e^2}{2T} \sum_{(n,m) \in [0, N(2T)]^2} \delta(t_m - t_n - \tau) \right]. \end{aligned} \quad (3.33)$$

En effet, sur une plage de temps $2T$, il y a $N(2T)$ arrivées d'électrons sur le détecteur, donc l'indice des t_i peut être majoré par $N(2T)$. Par suite

$$\begin{aligned} R_I(\tau) &= \lim_{T \rightarrow +\infty} \left[\frac{e^2}{2T} \sum_{(n=m) \in [0, N(2T)]^2} \delta(t_m - t_n - \tau) + \frac{e^2}{T} \sum_{(n < m) \in [0, N(2T)]^2} \delta(t_m - t_n - \tau) \right] \\ &= \lim_{T \rightarrow +\infty} \left[\frac{e^2}{2T} \sum_{n=1}^{N(2T)} \delta(\tau) + \frac{e^2}{T} \sum_{(n < m) \in [0, N(2T)]^2} \delta(t_m - t_n - \tau) \right] \end{aligned} \quad (3.34)$$

Nous pouvons supposer que le deuxième membre du terme à droite de l'égalité approche 0 pour un temps de moyennage T assez grand, puisque les temps d'arrivée sont aléatoirement distribuées, et donc les relations de coïncidences $\tau = t_n - t_m$ sont rares. L'hypothèse que la contribution de ce terme est quasi-nulle est vérifiée expérimentalement. Dès lors, le passage à la limite donne

$$\begin{aligned} R_I(\tau) &= e \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{eN(2T)}{2T} \delta(\tau) \\ &= e \bar{I} \delta(\tau). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Par suite, la densité de puissance spectrale s'obtient par 3.23

$$S_I(\omega) = 2e\bar{I}. \quad (3.36)$$

La densité spectrale de puissance du bruit de grenaille est donc un bruit blanc. Sur une plage de fréquences $\Omega = 2\pi\Delta f$, la variance de l'intensité s'exprime alors

$$\begin{aligned}\overline{I^2} &= \int_{\Omega} \frac{d\omega}{2\pi} S_I(\omega) \\ &= 2e\bar{I}\Delta f\end{aligned}\tag{3.37}$$

L'approche à privilégier dépend fortement du rendement quantique du photodétecteur, décrit en 2.2.5. Si $\eta_q \ll 1$, le bruit sera essentiellement de nature électronique, et donc dépendra des constituants du photodétecteur. Pour η_q de l'ordre de l'unité, si l'état de la lumière incidente est cohérent, l'expression donnée par l'approche quantique est identique à celle donnée par l'approche semi-classique. Cependant, si l'on considère des états quantiques exotiques de la lumière, permises par exemple par le développement récent de la lumière comprimée [39], le bruit quantique en amplitude sera en fait bien en-dessous du shot noise usuel que l'on qualifie de "bruit quantique standard", et l'expression présentée n'est donc plus valide.

3.2.2 Dérivation du théorème de Nyquist

Au début du XXème siècle, l'ingénieur électricien John Bertrand Johnson observe expérimentalement dans tout type de conducteur électrique que des fluctuations statistiques d'un signal y sont inhérentes, et l'interprète en tant que bruit thermique dû à l'agitation des électrons. S'appuyant sur les travaux de Johnson, Harry Nyquist publie en 1928 le papier intitulé *Thermal agitation of electric charge in conductors* théorisant la découverte de Johnson. L'objectif est de déterminer les fluctuations de la tension aux bornes d'un matériau de résistance R à l'équilibre thermique, sans l'application d'un potentiel externe.

Considérons le circuit électrique à l'équilibre thermique schématisé en a) de la figure ??, constitué de deux conducteurs ohmique de même résistance R à la même température T en parallèle. Notons U_1 et U_2 les tensions aux bornes des conducteurs 1 et 2, et $I(t)$ le courant circulant dans le circuit. Notons également $P_{1 \rightarrow 2}$ la puissance totale reçue par 2 de 1, qui est donc l'énergie thermique délivrée par 1 vers 2 par unité de temps. Le théorème de Thevenin permet de décomposer le conducteur de résistance R bruitée en un générateur de bruit idéal $U_1^{\text{th}}(t)$, appelée encore **force électromotrice**, générée par l'agitation thermique des porteurs de charge et un résistor idéal (i.e sans bruit)

$$U_1 = U_1^{\text{th}} - U_R, \tag{3.38}$$

avec $U_R = RI$

Dès lors, le circuit équivalent est représenté en b) de la figure ??, et l'intensité s'exprime comme le rapport entre la force électromotrice et $2R$

$$I = \frac{U_1^{\text{th}}}{2R}. \quad (3.39)$$

La densité spectrale de puissance du générateur de bruit U_1^{th} , noté S_1^{th} , est relié par définition aux fluctuations de la tension aux bornes du conducteur 1 selon les propriétés énoncées en 3.1.3

$$\overline{(U_1^{\text{th}})^2} \equiv \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} S_1^{\text{th}}(\omega). \quad (3.40)$$

Supposons que les deux conducteurs soient reliés par une ligne de transmission idéale, c'est-à-dire sans pertes. Il existe des moyens expérimentaux d'adapter l'impédance de cette ligne de transmission pour que le rayonnement thermique émis par le conducteur 1 dans le câble soit intégralement absorbé par la résistance du conducteur 2. Le câble est de longueur ℓ , et les ondes s'y propagent à la vitesse v . En vertu des lois de la thermodynamique, 1 transmet à 2 la même quantité de chaleur qu'elle reçoit de 2, sinon nous aurions un échange net de chaleur à l'équilibre thermique, ce qui est impossible. Ainsi, le flux thermique total qui va de 2 vers 1 est identique à celui qui va de 1 vers 2, i.e

$$P_{1 \rightarrow 2} = P_{2 \rightarrow 1}. \quad (3.41)$$

Cette propriété demeure vraie même pour le flux thermique par unité de fréquences, car on peut arbitrairement restreindre le système à échanger de l'énergie sur une plage de fréquences donnée, par exemple en y ajoutant un filtre comme représenté en c) de la figure 3.1. En effet, si par l'absurde il existe une plage de fréquences $\Delta\omega_1$ où le flux thermique entre 1 et 2 est plus grand que celui entre 2 et 1 à l'équilibre thermique, il suffit d'insérer un circuit RLC en parallèle résonnant aux fréquences d'intérêt : il forme un filtre passe-bande de largeur $\Delta\omega_1$. Dès lors le conducteur 2 recevra une quantité de chaleur strictement positive, et sa température devrait augmenter. Or on est à l'équilibre thermique et les deux conducteurs sont à la même température, ce qui mène à une contradiction. Mathématiquement

$$S_1^{\text{th}}(\omega) = S_2^{\text{th}}(\omega). \quad (3.42)$$

Quelle est donc la puissance délivrée par la source de bruit 1 au conducteur 2 ?

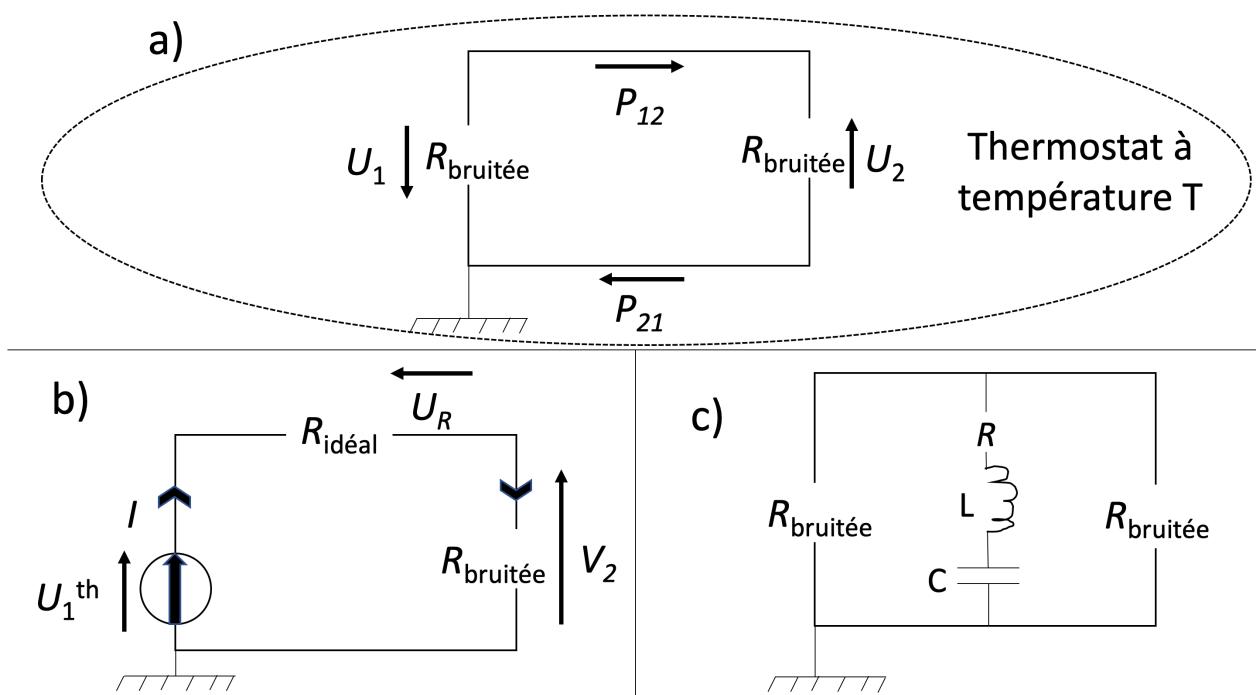


FIGURE 3.1 a) Schéma du circuit électrique proposé par H.Nyquist pour calculer le bruit thermique d'une résistance bruitée b) Schéma équivalent obtenu par le théorème de Thévenin pour isoler la force électromotrice issue de l'agitation thermique aux bornes de la résistance bruitée c) Introduction d'un circuit RLC pour sélectionner une plage de fréquences précise dans l'échange de puissance thermique entre les deux conducteurs.

Par propriété de diviseur de tension, nous avons

$$U_2 = \frac{R}{R+R} \times U_{\text{th}} = \frac{1}{2} U_1^{\text{th}}. \quad (3.43)$$

Donc par définition de la puissance absorbée par la résistance du conducteur 2

$$\begin{aligned} P_{1 \rightarrow 2} &= \langle U_2 * I \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle U_1^{\text{th}} * I \rangle \\ &= \frac{1}{4R} \langle (U_1^{\text{th}})^2 \rangle. \end{aligned} \quad (3.44)$$

où $\langle (U_1^{\text{th}})^2 \rangle$ correspond aux fluctuations temporelles du bruit thermique que l'on cherche à exprimer. Ainsi, la densité de puissance du spectre du rayonnement reçue par U_2 , noté S_r vaut

$$\begin{aligned} dP_{1 \rightarrow 2} &= S_r(\omega) \frac{d\omega}{2\pi} \\ &= \frac{1}{4R} S_1^{\text{th}}(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Le conducteur ohmique peut être identifié à un corps noir, c'est-à-dire une sorte de boîte noire emmagasinant toute l'énergie du rayonnement électromagnétique et émettant un rayonnement purement thermique. Donc il n'existe pas de rayonnement transmis ou réfléchi. L'expression de la distribution d'énergie dans le spectre du rayonnement en fonction de la température a été démontré par Planck grâce à une approche quantique de la matière, qui a réconcilié les formules de Wien pour les basses fréquences et de Rayleigh Jeans pour les hautes fréquences [40]. Le théorème d'équipartition en thermodynamique classique impose que dans une cavité à l'équilibre thermique où oscillent des ondes stationnaires, chaque degré de liberté du mode d'oscillation contribue à hauteur de $\frac{k_B T}{2}$ à l'énergie du rayonnement thermique émis. Puisque il y en a 2 pour la contribution électrique et magnétique dans l'hamiltonien, chaque mode contribue donc de $k_B T$. Planck ajoute cependant que la perte d'énergie de la cavité ne peut se faire que par **quantas** qu'Einstein nommera plus tard photons, et donc que l'énergie d'un mode d'oscillation de la cavité ne peut prendre que des valeurs discrètes d'énergie, multiple d'une énergie fondamentale propre à ce mode, qui vaut $\hbar\omega$ avec \hbar une constante introduite par Planck. Dès lors, à l'équilibre thermique, la statistique de Maxwell-Boltzmann [41] fournit l'énergie thermique par mode $\bar{\epsilon}_\omega(T)$ pour une température T . En notant la fonction de répartition du système

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}},$$

la probabilité qu'un oscillateur ait une énergie $\epsilon_n = n\hbar\omega$ est

$$\mathbb{P}[\epsilon_n] = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B T}}. \quad (3.46)$$

L'énergie moyenne pour le mode ω à température T s'exprime

$$\overline{\epsilon_\omega}(T) \equiv \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^{\infty} (n\hbar\omega) e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (3.47)$$

Étudions les ondes électromagnétiques émises par le conducteur 1 qui se propagent dans le câble. Dans cette analyse à une dimension, à chaque fréquence, il existe deux modes de propagation pour les photons dans le câble, ceux qui vont du conducteur 1 au 2 et ceux qui font le chemin inverse. Pour cela réalisons l'expérience de pensée suivante : à l'équilibre T , et une fois le régime stationnaire atteint, court-circuitons le circuit en isolant la ligne de transmission idéale des conducteurs. Dans ce cas, l'énergie électromagnétique dans le câble y demeure emprisonnée et les ondes se réfléchissent à chaque extrémité du câble, de sorte que l'on impose la condition aux limites $V(0) = V(\ell)$, où V représente la fonction potentiel (à une dimension). L'onde de potentiel se propageant peut donc être décrit comme la superposition d'ondes stationnaires, dont celle de plus faible fréquence correspond à celle de longueur d'onde double de la longueur du câble, i.e $\lambda_0 = 2\ell$, ou encore

$$\omega_0 = \frac{2\pi v}{\lambda_0} = \frac{\pi v}{\ell}. \quad (3.48)$$

ω_0 correspond à la séparation en fréquences entre deux modes du spectre du rayonnement thermique. Le nombre de modes sur une plage infinitésimale de fréquence $d\omega$, $\sigma(\omega)$, vaut

$$\sigma(\omega) \equiv \frac{\ell d\omega}{\pi v}. \quad (3.49)$$

Donc le nombre de mode sur une plage de fréquences donnée augmente avec la longueur du câble. Ce qui revient à dire que le nombre total de degrés de liberté du système, proportionnel au nombre de fréquences permises, augmente avec la longueur du câble. Ainsi, à l'équilibre thermique T , la quantité d'énergie par mode dE sur une plage infinitésimale de fréquences

correspond au produit de l'énergie moyenne par mode avec le nombre de modes sur $d\omega$

$$dE(\omega) = \overline{\epsilon_\omega}(T) \times \frac{\ell d\omega}{\pi v}. \quad (3.50)$$

À la limite classique où les fréquences sont très inférieures $\frac{k_B T}{\hbar}$, $\overline{\epsilon_\omega}(T)$ est indépendante de la fréquence et vaut $k_B T$. Par ailleurs, le temps de transmission de l'énergie du conducteur 1 au conducteur 2 vaut $\tau = \frac{\ell}{v}$. Ainsi,

$$dE(\omega) = k_B T \tau \frac{d\omega}{\pi}. \quad (3.51)$$

La puissance reçue par le conducteur 2 de la part du conducteur 1, i.e des photons se propageant de 1 vers 2 durant le temps de propagation de l'onde entre les deux extrémités du câble par unité de plage de fréquences, correspond alors à

$$dP_{1 \rightarrow 2}(\omega) = \frac{dE(\omega)}{2\tau} = k_B T \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (3.52)$$

Il suffit alors d'égaliser l'expression 3.45 avec 3.52 pour conclure :

$$\begin{aligned} \frac{1}{4R} S_1^{\text{th}}(\omega) \frac{d\omega}{2\pi} &= k_B T \frac{d\omega}{2\pi} \\ \iff S_1^{\text{th}}(\omega) &= 4k_B T R. \end{aligned} \quad (3.53)$$

En définitive, le bruit thermique est un **bruit blanc** car sa densité de puissance est constante. Ce qui nous amène à nous interroger sur la réalité physique de la puissance totale reçue de 2 par 1 qui serait infinie. En réalité, l'énergie moyenne d'un mode décroît exponentiellement aux fréquences élevées avec la fréquence, donc $\langle U_1^{\text{th}} \rangle^2$ reste bornée.

En conclusion, pour une expérience dans laquelle on filtre les fréquences sur une plage de fréquences Δf , les fluctuations de la tension aux bornes d'un conducteur de résistance R à l'équilibre thermique de température T, ou bruit thermique, s'exprime dans le régime classique par :

$$\langle U^2 \rangle = 4k_B T R \Delta f. \quad (3.54)$$

3.2.3 Théorème de fluctuation-dissipation

Analysons l'équation 3.54 : le membre de gauche mesure l'intensité des fluctuations de la tension aux bornes à l'équilibre thermique, tandis que le membre de droite fait intervenir un

terme de dissipation, i.e. la résistance. En effet, plus la résistance d'un conducteur est élevée et plus la fraction d'énergie électrique transportée à l'intérieur du conducteur se dissipant sous forme de chaleur est élevée. Donc la valeur de la résistance s'obtient en mesurant le courant circulant travers un conducteur auquel on applique une force électromotrice (la tension aux bornes). Le théorème de Johnson-Nyquist relie donc les fluctuations temporelles et spontanées d'un système à l'équilibre thermique, avec le terme dissipatif décrivant le comportement du système subissant des pertes énergétiques face à une perturbation externe, donc caractérisant ses propriétés hors-équilibre. Cette relation entre l'évolution spontanée d'une grandeur physique (ici le courant électrique circulant dans un conducteur) à l'équilibre thermique et la réponse du système (ici le conducteur) face à une perturbation s'applique en fait à un grand nombre de systèmes macroscopiques dont les observables sont intimement liés aux dynamiques microscopiques du système [42].

Plus généralement, le bruit thermique est plus généralement une application du théorème de fluctuation-dissipation. Celui-ci prédit que le spectre des fluctuations thermiques associé à l'observable d'un système à l'équilibre se dérive de la partie dissipative de la réponse du système à une force extérieure. Ce théorème revêt une importance capitale en physique statistique et s'applique à la fois en mécanique classique et à des systèmes décrits par la physique quantique. En effet, il permet aux expérimentalistes d'étudier les systèmes hors équilibre par le prisme des variations internes microscopiques de ce système à l'équilibre .

Mathématiquement, considérons une observable $X(t)$ d'un système macroscopique à l'équilibre thermique de moyenne $\langle X \rangle_0$ et d'une densité spectrale de puissance $S_X(\omega)$. Si on applique au système une force variant dans le temps $f(t)$, on place le système hors équilibre. La théorie de la réponse linéaire, dont le théorème de fluctuation-dissipation en est en réalité qu'une application, permet de modéliser la réponse du système en introduisant un coefficient nommé susceptibilité linéaire $\chi(t)$ lorsque le système est au voisinage de l'équilibre. La réponse du système s'exprime alors au 1er ordre

$$\langle X(t) \rangle = \langle X \rangle_0 + \int_{-\infty}^t dt' \chi(t-t') f(t')$$

Dans sa version classique, le théorème de fluctuation dissipation relie alors la densité spectrale de puissance des fluctuations à la partie imaginaire de la transformée de Fourier de la susceptibilité linéaire

$$S_X(\omega) = -\frac{2k_B T}{\omega} \operatorname{Im}\{\tilde{\chi}(\omega)\} \quad (3.55)$$

3.3 Spectroscopie de bruit

3.3.1 Motivations

En spectroscopie linéaire ou non linéaire, on cherche à extraire des informations sur un matériau test en étudiant sa réponse à un stimuli externe. Par exemple, lorsqu'on réalise une spectroscopie d'absorption d'un élément chimique, on peut l'éclairer par un laser monochromatique et faire varier adiabatiquement la fréquence du laser : le spectre obtenu nous renseigne alors sur les transitions énergétiques de cet élément. Un autre exemple lors de la mesure d'un courant I à travers un conducteur, on détermine son impédance en faisant varier la tension V à ses bornes. À l'inverse, une spectroscopie de bruit étudie les fluctuations inhérentes à un système : le bruit de Johnson-Nyquist peut être à la fois considéré comme un parasite dans la plupart des expériences d'opto-électroniques (comme dans l'exemple ci-dessus), ou bien considéré comme un vecteur d'information primordial sur les mécanismes de conduction dans les matériaux. Donc au lieu d'étudier une intensité circulant à travers un conducteur en réponse à l'application d'une tension, nous allons étudier simplement le courant thermique circulant à l'équilibre thermique sans appliquer de tension à ses bornes.

3.3.2 Revue de littérature

Le bruit s'avère donc être une ressource métrologique d'intérêt primordial. Voici quelques exemples tirés de la littérature scientifique.

Dans les milieux paramagnétiques, l'aimantation devient non négligeable qu'à partir du moment où un champ magnétique est appliqué, auquel cas les spins s'orientent dans le même sens que le champ. Cependant, des fluctuations stochastiques de spin existent dans les milieux paramagnétiques même en l'absence de champ magnétique, générant des aimantations non nulles sur des dynamiques de la nanoseconde. Une équipe a été capable de mesurer la densité spectrale de puissance du bruit associé [43]. Cette spectroscopie de bruit porte des informations sur les dynamiques individuelles de spin, et apporte un éclairage nouveau sur les résonances de spin électronique : ainsi, en étudiant les fluctuations inhérentes au système à l'équilibre thermique, on peut prédire de manière précise la réponse de tels milieux à l'application d'un champ magnétique. Ce qui illustre de nouveau le théorème de fluctuation dissipation. L'avantage de cette technique est qu'elle est non-invasive, car ne requiert pas l'application d'un champ magnétique qui ferait évoluer le système loin de l'équilibre thermique.

Un autre exemple de l'utilisation du bruit est dans l'étude des verres de spins, des alliages métalliques où à certaines impuretés correspondent des spins qui se couplent aux autres selon

une loi de probabilité. L'ensemble des directions des spins forme une configuration désordonnée et figée tant qu'on reste en dessous d'une certaine température. L'état fondamental du hamiltonien du verre de spin est l'état propre de cet opérateur pour lequel l'énergie est minimale. Une équipe a développé un modèle mathématique pour retrouver cet état fondamental, en l'inférant à partir de l'état excité d'un verre de spin à température non nulle [44]. Les résultats du papier montrent donc qu'il est possible d'optimiser la température d'un système où les interactions entre spins sont influencées par le bruit thermique, pour retrouver à l'aide d'un calcul numérique l'état fondamental du verre de spin.

Au lieu d'être une quantité qu'on souhaite mesurer, le bruit peut prendre le rôle central dans l'instrument de mesure lui-même. Ainsi, en régimes de laser pulsés, une équipe exploite les légères différences entre deux impulsions successives pour réaliser des spectroscopies basées sur des mesures de covariance [45]. Là où l'expérimentaliste en optique non linéaire accorde une importance capitale à la reproductibilité des impulsions incidentes afin d'analyser son expérience au regard d'un nombre important de réalisations, dans l'expérience du papier chaque réalisation d'une impulsion générée par l'interaction entre l'impulsion incidente est le milieu matériel est considéré comme une mesure à part entière, car réalisé sous des conditions différentes. Puisque chaque composante fréquentielle d'un signal issu d'une combinaison à N ondes devient proportionnelle au produit de champs incidents fluctuants d'une impulsion à l'autre, des corrélations entre fréquences s'imprime sur le spectre. L'équipe a exploité cette technique de détection à une impulsion pour améliorer la résolution d'une spectroscopie Raman en mettant en évidence l'existence de résonnances non résolues par des spectroscopies standards. Un autre papier [46] montre également une amélioration notable de la résolution et de la précision des mesures spectroscopiques Raman en analysant les corrélations temporelles de fluctuations de bruit plutôt que le signal moyen, en révélant des structures cohées entre les fluctuations de bruit d'un moment donné à un autre. Même avec un bruit intrinsèque élevé, cette technique de mesure permet d'isoler en réalité des informations spectroscopiques, ce qui a des applications notables en biologie où les signaux Raman peuvent être faibles et noyés dans le bruit. Il s'agit d'un exemple de spectroscopie de bruit auto-corrélé.

3.4 Apports de l'optique ultra-rapide pour l'étude des propriétés du courant thermique

3.4.1 Fluctuations classiques du courant thermique

Concentrons-nous maintenant sur les propriétés statistiques des fluctuations du courant thermique $\mathbf{J}_{\text{th}}(\mathbf{t})$. Le théorème d'équipartition stipule qu'à l'équilibre thermique, ces propriétés

sont identiques pour les trois composantes du courant, donc on peut abandonner la notation vectorielle pour celle scalaire, sans avoir besoin de préciser quelle composante on analyse. Déterminons alors la distribution de probabilité du courant thermique $\mathbb{P}(J_{th}(t))$, où $\mathbb{P}(J_{th}(t))dJ_{th}$ est la probabilité de mesurer un courant thermique compris entre J_{th} et $J_{th} + dJ_{th}$ durant un temps de mesure τ_J . Puisque J_{th} est un processus stochastique **stationnaire**, les statistiques de la distribution du courant thermique sont en réalité indépendantes du temps, et l'argument temporel peut être abandonné dans toutes les notations introduites.

Les moments d'ordre 1 et 2 du courant thermique sont

$$\mathbb{E}(J_{th}) = \overline{J_{th}} \equiv \frac{1}{N_{\text{impulsions}}} \sum_{p=1}^{N_{\text{impulsions}}} \langle J_{th} \rangle (p\Delta t), \quad (3.56)$$

et

$$\mathbb{V}(J_{th}) = \overline{\langle J_{th}^2 \rangle} - \overline{\langle J_{th} \rangle}^2. \quad (3.57)$$

Dans une approche de thermodynamique classique, la distribution du courant thermique suit une loi gaussienne centrée en 0. Afin d'estimer si notre instrument de mesure est capable de détecter les fluctuations du courant thermique, nous allons nous placer à l'équilibre thermique et considérer l'approximation maxwellienne de la distribution. Dans ce cas, la variance de la distribution est exprimable grâce au théorème de Johnson-Nyquist 3.2.2. Définissons alors la conductivité électrique du semiconducteur σ_{sc} et le volume V d'intérêt d'un semiconducteur doppé n dans lequel on introduit excessivement des électrons libres de densité n_e . Le volume est donné par le produit de la longueur caractéristique a et de la section A dans lequel le courant circule perpendiculairement à A (on peut isoler une composante du courant comme mentionné plus haut).

L'intensité électrique circulant alors est $I_{th} = AJ_{th}$, reliée à la tension U_{th} aux bornes de la couche par

$$U_{th} = \frac{a}{\sigma_{sc}A} I_{th}$$

Les fluctuations de la tension U_{th} s'exprime par le théorème de Johnson-Nyquist

$$\langle U_{th} \rangle = 4k_B T \frac{a}{\sigma_{sc}A} B_J$$

avec B_J la largeur de la bande de fréquences. Nous obtenons alors

$$\begin{aligned}
\langle J_{\text{th}}^2 \rangle &= \frac{\langle I_{\text{th}}^2 \rangle}{A^2} \\
&= \left(\frac{\sigma_{\text{sc}} A}{a} \right)^2 \frac{1}{A^2} \langle U_{\text{th}}^2 \rangle \\
&= \left(\frac{\sigma_{\text{sc}}}{a} \right)^2 4k_B T \frac{a}{\sigma_{\text{sc}} A} B_J \\
&= \frac{4k_B T \sigma_{\text{sc}} B_J}{V}.
\end{aligned} \tag{3.58}$$

En conclusion, à l'équilibre thermique, la distribution de courant thermique suit une loi gaussienne de moyenne nulle et d'écart-type

$$\Delta J_{\text{th}} \equiv \sqrt{\frac{4k_B T \sigma_{\text{sc}} B_J}{V}}. \tag{3.59}$$

3.4.2 Temps caractéristique des fluctuations

Le temps caractéristique de relaxation des électrons τ_J , ou temps (ou temps moyen de libre parcours) décrit le temps moyen entre deux évènements qui vont venir modifier la vitesse et/ou la direction de déplacement des électrons. Pour un semiconducteur à l'équilibre thermique, il dépend seulement de l'énergie d'agitation thermique $k_B T$, donc la largeur de spectre du courant transitoire B_J est de l'ordre de $\frac{k_B T}{2\pi\hbar} \sim 1 \text{ THz}$. Il est équivalent de dire que le temps caractéristique des fluctuations du courant thermique est de l'ordre de la sub-picoseconde ou picoseconde, ordre en accord avec l'expérience [11]. Ainsi, nous pouvons voir le courant comme essentiellement constant sur la durée caractéristique d'une impulsion lumineuse, qui est de l'ordre de la dizaine de femtosecondes.

Le temps de recombinaison τ_r , qui représente la durée de vie d'un exciton dans un semiconducteur, est de l'ordre de la nanoseconde. Autrement dit, les électrons excités vers la bande de conduction par absorption de photons reviennent à leur état fondamental dans la bande de valence en une nanoseconde. Ainsi, les temps caractéristiques de transitions intrabandes spontanées sont bien plus faibles que des transitions interbandes dûs à la décohérence. Et ces derniers peuvent être choisis bien plus faibles que la période de répétition entre deux impulsions lumineuses. Par conséquent, l'information portée par chaque impulsion lumineuse en sortie du laser est indépendante des autres, et nous pouvons faire des statistiques d'ensemble.

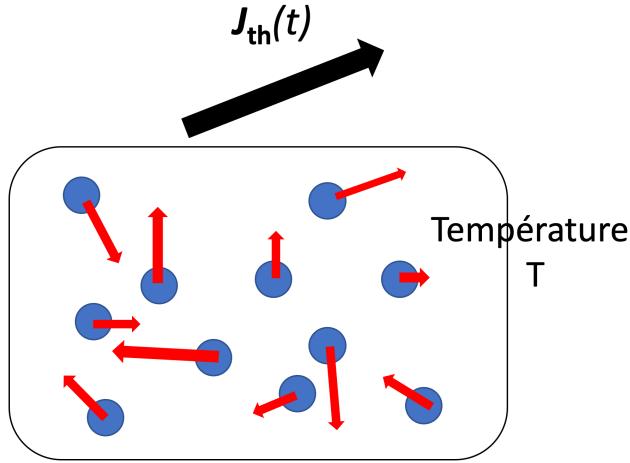


FIGURE 3.2 Description classique du mouvement des électrons à deux dimensions dans une enceinte à température T , permettant de retrouver la loi d'Ohm et la conductivité classique. La flèche rouge représente le vecteur vitesse.

3.4.3 Estimation de ΔJ_{th}

Définissons en premier lieu le volume échantilloné V , qui s'obtient par le produit de la longueur caractéristique de l'interaction lumière/matière dans le semi-conducteur ℓ avec la largeur de faisceau au niveau de la portée de Rayleigh w_0 . Plus le volume est petit, plus les fluctuations thermiques sont importantes. Nous cherchons donc à minimiser à la fois ℓ et w_0 . À 1300 nm, la profondeur d'absorption est de l'ordre du micromètre. En effet, pour le GaAs par exemple, la largeur de bande interdite à température ambiante correspond à une longueur d'onde de 870 nm, donc toutes les longueurs d'ondes en dessous de cette valeur vont être fortement absorbés, et ce de manière exponentielle lorsque la longueur d'onde diminue. Donc avec une impulsion incidente de 1300 nm, nous aurons un signal de seconde harmonique de 750 nm en dessous de 870 nm. Nous pouvons donc dopper fortement une couche mince d'épaisseur 500 nm de longueur. Quant à la longueur de faisceau w_0 , elle est seulement limitée par la diffraction : nous fixons pour l'instant $w_0 = 50 \mu\text{m}$. Ainsi, le volume échantilloné est d'environ $V = 980 \mu\text{m}^3$.

Nous avons vu dans 3.4.2 que $B_J \sim 1\text{THz}$: la distribution de courant thermique en fréquence est très étroite et centré autour du bord inférieur du spectre du champ incident, qui s'étale sur quelques centaines de THz.

Ensuite, dans un semi-conducteur dopé n, la conductivité est fonction de la densité d'électrons libres et de la mobilité, comme $\sigma_{sc} = e n_e \mu_e$ avec n_e la densité électronique et μ_e la mobilité électronique. La littérature [6, 7] nous apprend que nous avons besoin d'un cristal fortement

dopé pour observer des effets de courant, avec une densité de porteurs pouvant atteindre $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ainsi, la conductivité du cristal centrosymétrique peut croître jusqu'à $\sigma_{sc} = 1 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$.

En conclusion, l'amplitude des fluctuations du courant thermique, autrement dit l'écart quadratique moyen de la distribution de probabilité du courant thermique dans l'hypothèse d'ergodicité est

$$\Delta J_{\text{th}} = 4.1 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}. \quad (3.60)$$

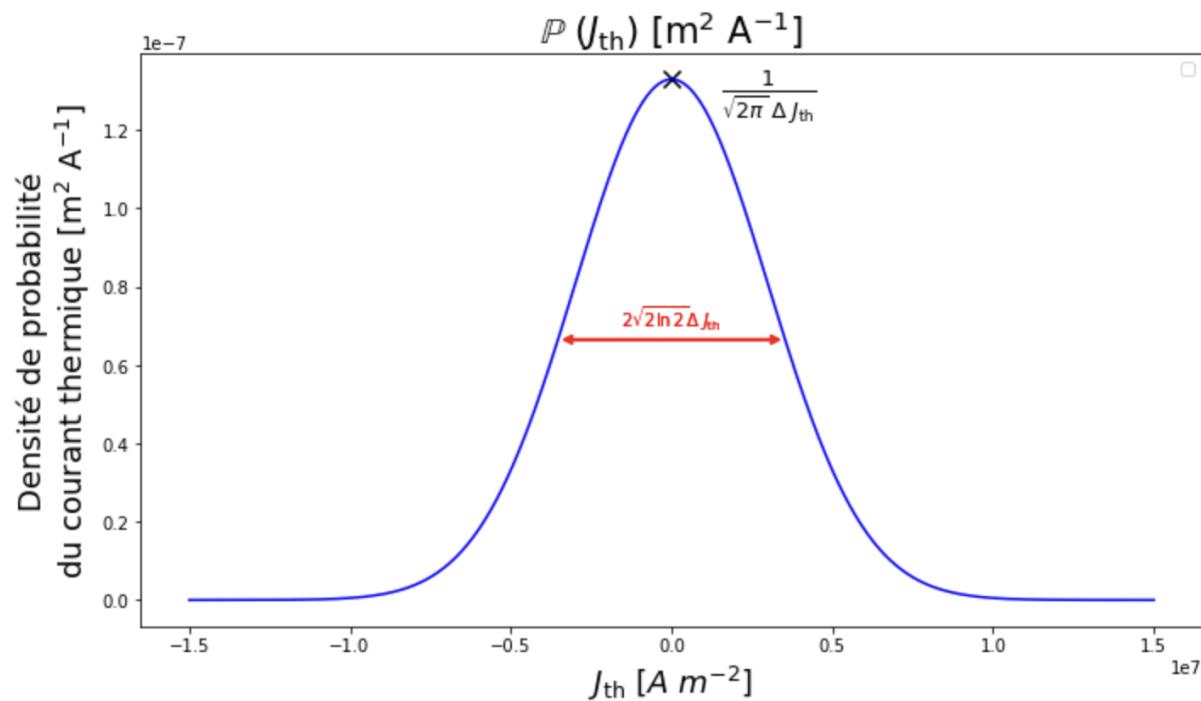


FIGURE 3.3 Distribution de probabilité du courant thermique dans un semiconducteur GaAs hautement dopé dans l'approximation maxwellienne

CHAPITRE 4 ANALYSE THÉORIQUE DES SECONDES HARMONIQUES INDUITES PAR LE COURANT THERMIQUE

À présent que l'on a rappelé les concepts fondamentaux au cœur de l'optique non linéaire ultrarapide, nous pouvons nous consacrer à l'étude d'un processus non linéaire relativement récemment démontré : la génération de seconde harmonique par un courant électrique. C'est dans le papier pionnier *Current-induced second harmonic generation in semiconductors* [6] que le physicien théoricien Jacob B.Khurgin prédit l'existence d'un phénomène d'optique non linéaire du 3ème ordre impliquant un faisceau laser incident et un courant continu appliqué dans un semiconducteur, qui serait un phénomène analogue à l'EFISH, mais serait beaucoup plus important que ce dernier dans les métaux. À notre connaissance, c'est la première fois dans l'histoire qu'une expérience se basant sur le CSHG n'emploie pas de sources extérieurs de courant.

4.1 CSHG : état de l'art

4.1.1 Résumé : génération de seconde harmonique dans un matériau centro-symétrique

Synthétisons les propriétés énoncées en 2 sur la génération de seconde harmonique dans un semiconducteur centrosymétrique. On peut comme déjà discuté légitimement négliger la magnétisation.

Premièrement, en raison de l'inversion de symétrie :

$$\chi^{(2)}_{\text{bulk}} = 0 \quad (4.1)$$

La polarisation à 2ω au sein de tels matériaux est donc uniquement dû à des brisures de symétrie, dont on peut inclure les différentes contributions déjà connues dans l'expression de la polarisation induite quadratique, à savoir la contribution surfacique $\mathbf{P}_{\text{surf}}(\mathbf{r}, 2\omega)$, la contribution quadrupolaire $\mathbf{P}_{\text{Quadrupole}}(\mathbf{r}, 2\omega)$ et la contribution dû à l'application d'un champ électrique continu au sein du matériau $\mathbf{P}_{\text{EFISH}}(\mathbf{r}, 2\omega)$. Premièrement nous étudierons la dynamique des électrons au centre du matériau, donc le premier terme surfacique disparaît. Deuxièmement, nous négligerons la dispersion du champ électrique au sein du matériau car on s'intéressera à un fin volume pour augmenter le bruit thermique comme on le justifiera

plus loin, donc le deuxième terme disparaît. Nous n'appliquerons pas de champ électrique. Voyons désormais comment un courant continu, peut lui aussi, contribuer à la génération d'une seconde harmonique ! Nous allons nous placer, pour raisons évoquées et éviter de faire des distinctions dans les notations, dans l'approximation dipolaire.

4.1.2 Théorie du CSHG

Un semiconducteur non-centrosymétrique possède un $\chi^{(2)}_{\text{bulk}} \neq 0$, et l'interaction peut alors générer une SHG usuelle, qui camoufle les contributions du 3ème ordre. L'étude du CSHG n'est donc pertinent que dans un semiconducteur centrosymétrique. Le CSHG s'appuie également sur une brisure de symétrie, évoqué en 2.3.1, par l'application d'un champ électrique statique qui crée une assymétrie dans la distribution des charges dans l'espace réciproque (i.e l'espace des \mathbf{k}) et produit alors un courant électrique [6]. Par exemple une différence de potentiels imposée par des électrodes crée un courant électrique continu dans un volume limité d'un semiconducteur. Dans un semiconducteur, le transport électronique est assuré principalement par les électrons libres situés dans la bande de conduction. L'expression générale du courant électrique s'exprime alors dans la bande de conduction :

$$\mathbf{J} = -\frac{e\hbar}{m_c} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} f(\mathbf{k}), \quad (4.2)$$

avec $f(\mathbf{k})$ la fonction de répartition des électrons dans la bande de conduction et m_c la masse effective des électrons dans la bande de conduction.

Les hypothèses du papier sont :

- $f(\mathbf{k})$ s'obtient après l'application d'un champ électrique, où le temps caractéristique est décrit par l'approximation dite du temps de relaxation, présentée en 2.3.1.
- Un modèle simplifié à deux bandes avec seulement la bande de valence et la première bande de conduction est considéré
- Un faisceau laser incident est envoyé sur le matériau. L'étude se place dans l'approximation dipolaire

Dès lors, les cohérences et les populations de la matrice de densité décrivant l'interaction lumière/matière s'obtiennent en développant perturbativement l'équation du mouvement jusqu'au 2nd ordre, induisant une composante à 2ω de la matrice densité. La moyenne de la composante à 2ω du courant appliqué se réexprime par

$$\langle \mathbf{J}^{[2\omega]} \rangle = -\frac{e}{m_0} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} [\hat{\rho}^{[2\omega]} \hat{\mathbf{p}}], \quad (4.3)$$

avec m_0 la masse absolue de l'électron, $\hat{\rho}^{[2\omega]}$ les coefficients en $e^{2i\omega t}$ de l'opérateur densité, et $\hat{\mathbf{p}}$ l'opérateur impulsion. En développant le terme de droite dans 4.3 et en gardant seulement les termes résonnantes, il apparaît que la composante de seconde harmonique du courant est proportionnelle au carré du champ électrique incident, avec un facteur de proportionnalité contenant le courant continu appliqué J_{DC} . Schématiquement, tout se passe comme si nous avions un coefficient $\kappa(\omega, J_{DC})$ fonction de la pulsation et du courant continu tel que

$$J(2\omega) = \kappa(\omega, J_{DC}) E^2(\omega), \quad (4.4)$$

où $J(2\omega)$ est la composante à 2ω du courant circulant dans le matériau, et $E(\omega)$ le champ incident. Or, la loi d'Ohm relie courant et champ électrique par $J(2\omega) = \sigma(2\omega) E(2\omega)$, avec $\sigma(2\omega)$ la conductivité et $E(2\omega)$ le champ électrique créé par la circulation de courant à 2ω . Donc nous obtenons

$$E(2\omega) = \frac{1}{\sigma(2\omega)} J(2\omega) = \frac{\kappa(\omega, J_{DC})}{\sigma(2\omega)} E^2(\omega). \quad (4.5)$$

Ainsi, ce modèle prédit théoriquement qu'en illuminant un semiconducteur centrosymétrique traversé par courant électrique continu avec de la lumière monochromatique, la génération d'une composante de seconde harmonique en sortie du cristal est détectable. Le coefficient de couplage est proportionnel au champ appliqué, de valeur

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{\kappa(\omega, J_{DC})}{\epsilon_0 \sigma(2\omega)}. \quad (4.6)$$

Ce procédé non linéaire continue d'être étudié théoriquement plus en profondeur par exemple pour des semiconducteurs d'une importance capitale en optoélectronique comme le graphène [47, 48], ou des matériaux quantiques d'intérêt comme les métaux de Weyl et Dirac [49, 50], présentant des susceptibilités non linéaires effectives du 2nd ordre bien plus importantes.

4.1.3 Premières vérifications expérimentales

Une équipe a observé expérimentalement une seconde harmonique réfléchie sur la surface d'un cristal de Silicon (Si) [001], auquel est appliqué un courant électrique continu [34]. Le silicium est hautement dopé p avec un nombre d'accepteurs de l'ordre de $N_a = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Des électrodes en nickel sont déposés à approximativement 200 μm de distance sur le cristal de silicium pour produire le courant continu. Une impulsion de durée 80 fs et de longueur d'onde 780 nm issue d'un laser femtoseconde Ti :Sa, de puissance moyenne 130 mW, est incidente sur une zone de 40 μm de diamètre. La méthode interférométrique proposée et les résultats expérimentaux permettent de statuer que la seconde harmonique mesurée est effectivement

celle induite par le DC, en particulier parce que le spectre mesuré présente des résonances bien distinctes de celui obtenu par EFISH présent dans la littérature. L'expérience montre également que le CSHG est proportionnelle au courant appliqué, confirmant les prédictions théoriques.

Une expérience similaire a été réalisé sur un semiconducteur composé de GaAs [100] dopé n pour atteindre une concentration de porteurs de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^3$ [7], où l'on applique localement un courant de $1 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$. La sonde est une impulsion femtoseconde polarisée linéairement selon la direction du courant. Puisque le matériau produit aussi une SH surfacique de puissance plus important que l'attendu CSHG, cette SH surfacique est utilisée comme LO d'une détection homodyne locale, car la puissance optique détectée résultera de l'interférence entre ces deux SH. Ainsi, les expérimentalistes mesurent la variation de la puissance optique en fonction de la variation de la densité de courant, qui elle même est directement reliée au changement de la tension appliquée sur le volume échantilloné. Ils ont montré alors que la puissance évolue linéairement avec le courant, ce qui confirme que le $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ est proportionnel à la densité de courant. Cette preuve de principe effectué, le papier se consacre à l'étude de deux applications. La première est qu'en mesurant la puissance optique mesurée émise par des signaux lumineux en différents points du matériau affichent des amplitudes différentes, ce qui permet de scanner la densité de courant à travers le matériau et donc étudier les mécaniques de transport électronique par une résolution spatiale. La seconde harmonique étudiée est induite par un courant injecté par la méthode QUIC : deux impulsions à la première et deuxième harmonique avec un déphasage constant forment le "pump", puis une troisième impulsion "sonde" vient générer le champ CSHG, et seulement celui ci est détecté ensuite en plaçant des filtres adéquats devant le photodéTECTeur : on appelle cela une expérience de "pump-probe". La résolution spatiale implique à la fois la direction et l'amplitude du courant. C'est une application intéressante lorsqu'on remplace la source de courant et qu'on pour appliquer un champ électrique qui va lui engendre une densité de courant, d'autant plus important que le matériau est conducteur (on peut négliger l'EFISH comme démontré dans la sous-section suivante). En parallèle, la puissance optique de la seconde harmonique générée par le contrôle du courant injecté en variant sur la relation de phase entre les deux pumps, permet d'étudier les oscillations plasmoniques à l'intérieur du matériau qui interviennent pour certains déphasages. Ainsi, le CSHG permet de visualiser en temps réel d'une manière non-destructive et non-invasive les vibrations collectives et synchronisées des densités de charge dans la bande de conduction.

4.1.4 Comparaison entre CSHG et EFISH

L'EFISH permet de caractériser efficacement des matériaux isolants comme des fibres de verre [29], tout autant que des métaux ou même de composés organométalliques (i.e des molécules contenant un atome de carbone reliant à un atome de la classe des métaux), donc a des applications intéressantes tout autant en physique des matériaux qu'en chimie organique [51]. Dans un isolant ou semiconducteur de faible conductivité, les électrons circulent difficilement, et donc le courant est faible. Au contraire, dans un métal idéal, le champ électrique est identiquement nul, et les courant très forts. Pour des métaux réels, il peut être considéré quasi nul : le courant est proportionnel au champ de coefficient de proportionnalité la conductivité électrique, paramètre caractéristique du matériau très grand dans le cas des métaux. Par exemple, il s'élève à $\sigma_{Ag} = 6.3 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ à température ambiante dans le cas de l'Argent. Pour des semiconducteurs dopés, reposer sur des signaux optiques proportionnelles à la valeur du courant appliqué que d'un champ appliqué pourrait optimiser les rapports signaux sur bruits.

4.1.5 Applications du CSHG

L'exploitation de ce phénomène pourrait permettre l'émergence de nouvelles méthodes pour représenter en temps réel la densité de courant dans des semiconducteurs, comme par exemple aux régions en surface [34]. Avec le développement de l'électronique, l'émergence de technologies reposant de plus en plus sur la manipulation de courants électriques et la disponibilité croissante de sources de lumières cohérentes et ultra-rapides, il s'agit d'un processus d'optique non linéaire que les chercheurs et ingénieurs pourraient utiliser. En particulier dans l'étude de la dynamique du transport électronique, qui se déroule à des échelles de temps très courts. En effet, c'est bien aux fluctuations du transport ultra rapide des charges à l'équilibre thermique par une méthode tout-optique que ce papier se consacre.

4.2 Choix de la source et du photodétecteur

Dans notre spectroscopie de bruit, la sonde est une impulsion femtoseconde avec une fréquence centrale ω_c telle que l'excitation à deux photons soit presque résonnante avec la bande interdite du semi-conducteur. Le faisceau est supposé gaussien. Le champ électrique à la sortie du laser pour une impulsion dans le domaine temporel, lorsque l'amplitude moyenne sur la section transversale de l'impulsion est égale à E_{laser} , s'exprime

$$E_{\text{laser}}(t) = E_{\text{laser}} e^{i\omega_c t} e^{-\Gamma t^2}, \quad (4.7)$$

et dans le domaine fréquentiel

$$\tilde{E}_{\text{laser}}(\omega) = \frac{E_{\text{laser}}}{\sqrt{2\Gamma}} e^{-\frac{(\omega-\omega_c)^2}{4\Gamma}}. \quad (4.8)$$

La durée de l'impulsion est définie par $\tau = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\Gamma}}$. Donc nous souhaitons une interaction quasi-résonante entre le faisceau lumineux et le semiconducteur, disons 30 % au-dessus du band gap. À 300 K, pour le GaAs, la bande interdite est de 1,422 eV, donc nous devons atteindre 1,85 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 672 nm. Nous fixons donc la longueur d'onde des deux photons incidents à 1.3 micromètres, et donc la fréquence à $\omega_c = 1.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Les résultats prédictifs de notre proposition sont basés sur les spécifications d'ORPHEUS-F (de *Light Conversion*) pour une telle λ_c :

- Puissance moyenne de sortie $P_{\text{avg}} = 0.7 \text{ W}$
- Durée de l'impulsion $\tau = 50 \text{ fs}$
- Fréquence de répétition $f_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$
- Diamètre du faisceau en sortie $w \sim 1 \text{ mm}$

L'énergie par impulsion est alors $E_p = 0.7 \mu\text{J}$ et la puissance optique instantanée maximale émise par le laser (ou peak Power en anglais) est $P_{\text{Peak}} = 1.4 \times 10^7 \text{ W}$. Après sa propagation à travers un collimateur suivie d'une focalisation appropriée, où nous avons choisi de faire coïncider la portée de Rayleigh au niveau de la polarisation du matériau à 2ω sous l'action du courant thermique, le champ électrique s'écrit :

$$E_{\text{in}}(t) = E_{\text{in}} e^{i\omega_c t} e^{-\Gamma t^2}. \quad (4.9)$$

Or, par conservation de l'énergie électromagnétique, en notant S et S_0 la section transversale du faisceau respectivement à la sortie du laser et au point d'interaction,

$$\begin{aligned} \tau P_{\text{in}} &= \tau P_{\text{laser}} \\ \implies \frac{1}{2} \epsilon_0 c \tau S_0 E_{\text{in}}^2 &= \frac{1}{2} \epsilon_0 c \tau S E_{\text{laser}}^2. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Ainsi, nous avons à la fois

$$E_{\text{in}} = \sqrt{\frac{S}{S_0}} E_{\text{laser}} \quad (4.11)$$

et

$$E_{\text{laser}} = \sqrt{\frac{2}{c \epsilon_0 S}} \sqrt{P_{\text{laser}}} \quad (4.12)$$

Le diamètre du faisceau TCSHG, qu'on labellise par "signal", demeure w_0 à la sortie du cristal, avec une puissance optique instantanée P_{signal} qui s'écrit :

$$P_{\text{signal}}(t) = S_0 I_{\text{signal}}(t) \quad (4.13)$$

Nous examinons alors comment la lumière du faisceau de signal est convertie en un courant photoélectrique. Pour ce faire, nous devons introduire les caractéristiques génériques d'une photodiode adaptées à notre proposition expérimentale : un temps de réponse de $T_m \sim 10$ ns et une sensibilité de photodiode de $R \sim 1 \text{ A W}^{-1}$ (liée à l'efficacité quantique η). Le courant photoélectrique $p(t)$ est obtenu en intégrant la puissance optique instantanée $P_{\text{signal}}(t)$ sur l'intervalle de temps T_m via

$$p(t) = R \langle P_{\text{signal}} \rangle (t).$$

4.3 Analyse du champ TCSHG

4.3.1 Description quantique du TCSHG

Habituellement, les états d'énergie de moment opposé dans l'espace réciproque des \mathbf{k} génèrent une polarisation de seconde harmonique avec des signes opposés. Mais dans le cas où des transitions intrabande spontanées se produisent en raison de l'agitation thermique, comme illustré dans la Figure 4.1, il y a une chance que l'état $+\mathbf{k}$ soit bloqué pour la génération SH (soit l'électron dans la bande de conduction ou le trou dans la bande de valence) tandis que $-\mathbf{k}$ est disponible (soit le trou dans la bande de conduction ou l'électron dans la bande de valence).

4.3.2 Polarisation de seconde harmonique induite par le courant thermique

Nous allons effectuer plusieurs hypothèses sur le courant thermique et les propriétés du milieu afin d'exprimer la polarisation TCSHG. Nous considérons une fréquence ω dans la bande spectrale d'un champ incident \tilde{E}_{in} . Les susceptibilités électriques non linéaires effectives du 2ème ordre $\chi_{\mathbf{J}}^{(2)}$ et du 3ème ordre $\chi_c^{(3)}$ sont reliés par :

$$\chi_{\mathbf{J}}^{(2)}(2\omega; \omega_1, \omega_2) \equiv \int_{\mathbb{R}} \chi_c^{(3)}(2\omega; \omega_1, \omega_2, \Omega') \tilde{J}_{\text{th}}(\Omega') \frac{d\Omega'}{2\pi} \quad (4.14)$$

Hypothèse 1 : La distribution du courant thermique transitoire J_{th} en fréquences, donc son spectre, est très étroite, disons autour d'une fréquence Ω localisée au bord du spectre du

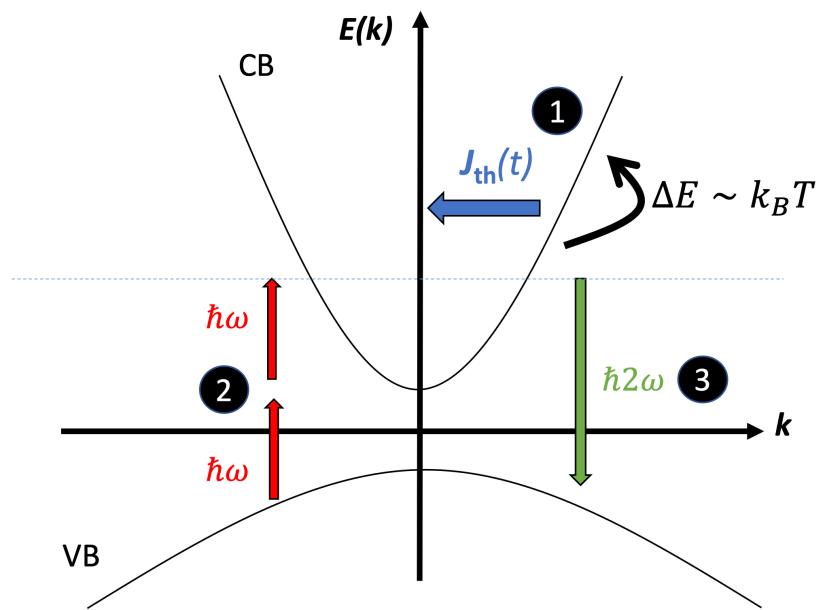


FIGURE 4.1 Séquence d'évènements produisant le TCSHG dans un semiconducteur dopé-N.
 1. Des transitions énergétiques spontanées dans la bande de conduction mène à un courant thermique ; 2. Un champ incident induit une transition à deux photons vers un état virtuel ; 3. Le couplage entre le courant thermique et les deux photons conduisent à l'émission d'un photon de seconde harmonique.

champ incident dans la gamme du THz (justifié en 3.4.3). Dès lors, puisque $\Omega \ll \omega$, nous pouvons considérer \tilde{J}_{th} comme une composante de fréquence quasi-nulle : le courant thermique transitoire J_{th} se comporte comme un courant continu au passage de l'onde lumineuse. La relation 4.14 se réécrit

$$\chi_J^{(2)}(2\omega; \omega_1, \omega_2) \approx \chi_c^{(3)}(2\omega; \omega_1, \omega_2, \Omega) \tilde{J}_{\text{th}}(\Omega) \delta(\Omega), \quad (4.15)$$

Hypothèse 2 : Le milieu n'est pas dispersif. En d'autres termes, toutes les longueurs d'ondes se déplacent à la même vitesse sur la plage de fréquences d'étude. Dans ce cas, la susceptibilité électrique non linéaire du 3ème ordre est indépendante de la fréquence. Il vient alors

$$\chi_{\mathbf{J}}^{(2)} \equiv \chi_c^{(3)} \tilde{J}_{\text{th}}(\Omega) \delta(\Omega). \quad (4.16)$$

Hypothèse 3 : Le champ électrique ne se couple qu'avec la composante parallèle du courant thermique. Nous pouvons alors passer en notations scalaires tout en négligeant la variation spatiale des champs impliqués. La réponse du matériau centrosymétrique au courant thermique s'écrit

$$\begin{aligned} P^{(3)}(t) &\equiv \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \chi_J^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_1) \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_2) \\ &\quad e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \\ &= \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^3} \chi_c^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \Omega) \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_1) \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \tilde{J}_{\text{th}}(\Omega) \\ &\quad e^{-i\Omega t} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\Omega}{2\pi} \\ &= \epsilon_0 \chi_c^{(3)} J_{\text{th}}(t) \int_{\mathbb{R}^2} \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_1) \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \\ &= \epsilon_0 \chi_c^{(3)} E_{\text{in}}^2(t) J_{\text{th}}(t). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Hypothèse 4 : Le courant thermique est lié au déplacement des électrons dans le solide. Ainsi, un champ électrique "écran" E_{th} est généré par la présence de porteurs de charge. Cependant, puisqu'on réalise l'expérience avec des photons incidents induisant une transition électronique à deux photons dans l'échantillon qui conduisent à des états virtuels bien au dessus de la bande interdite, et que le matériau est hautement conducteur, la contribution de ce champ écran est négligeable par rapport à la contribution du courant thermique. De même, le courant injecté par cette transition créant des photoélectrons est négligeable par rapport au courant thermique. Finalement la réponse du matériau à 2ω ne dépend que du

courant thermique et du champ indicent, et s'exprime

$$\mathbf{P}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_c^{(3)} \mathbf{J}_{\text{th}} \mathbf{E}_{\text{in}}^2(\omega). \quad (4.18)$$

4.3.3 Puissance TCSHG

Dès lors, l'expression du champ de seconde harmonique générée en sortie du semiconducteur d'indice de réfraction n et de profondeur de pénétration ℓ se retrouve par une méthode analogue à 2.1.6

$$\begin{aligned} E_{\text{signal}}(t) &= \eta_{\text{signal}} E_{\text{in}}^2(t) J_{\text{th}}(t) \\ &= \eta_{\text{signal}} \left(\frac{S}{S_0} \right) E_{\text{laser}}^2(t) J_{\text{th}}(t), \end{aligned} \quad (4.19)$$

avec

$$\eta_{\text{signal}} \equiv i \frac{\chi_c \omega_c \ell}{4nc}.$$

La densité de puissance optique portée par le faisceau de seconde harmonique, soit l'intensité optique, s'exprime par

$$I_{\text{signal}}(t) = \frac{1}{2} nc \epsilon_0 |E_{\text{signal}}(t)|^2; \quad (4.20)$$

En sortie du volume échantilloné, le diamètre du faisceau demeure w_0 . Dans ce cas, la puissance optique générée par le couplage entre le champ incident et la brisure de symétrie dans le cristal par le courant thermique s'exprime

$$\begin{aligned} P_{\text{signal}}(t) &= S_0 I_{\text{signal}}(t) \\ &= \frac{1}{2} nc \epsilon_0 S_0 |\eta_{\text{signal}}|^2 \frac{S^2}{S_0^2} E_{\text{laser}}^4(t) J_{\text{th}}^2(t) \\ &= \frac{1}{2} nc \epsilon_0 S_0 |\eta_{\text{signal}}|^2 \frac{S^2}{S_0^2} \left(\frac{4}{c^2 \epsilon_0^2 S^2} P_{\text{laser}}^2(t) \right) J_{\text{th}}^2(t). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Ainsi,

$$P_{\text{signal}}(t) = \Lambda_{\text{signal}} P_{\text{laser}}^2(t) J_{\text{th}}^2(t), \quad (4.22)$$

avec

$$\Lambda_{\text{signal}} \equiv \frac{2 |\eta_{\text{signal}}|^2}{S_0 c \epsilon_0}. \quad (4.23)$$

Ainsi, la puissance optique du signal est inversement proportionnel à la section du volume échantilloné, ce qui conforte l'intuition : plus le laser est intensément concentré sur une petite

surface et plus le nombre de photons transmis est important.

4.4 Analyse d'une spectroscopie de bruit sans oscillateur local

Cette spectroscopie est résolue en temps, autrement dit nous suivons les variations de l'intensité détectée en fonction du temps. Tout d'abord, étudions les statistiques de l'intensité que l'on analyserait si l'on plaçait un photodétecteur en sortie du cristal centrosymétrique. Pour estimer numériquement, nous nous appuierons sur les valeurs des propriétés des matériaux sélectionnés pour les démonstrations expérimentales du CSHG que l'on a étudié dans notre précédente revue de littérature. Sans perte de généralité, nous choisissons de traiter le cas où les courants thermiques sont générées dans cristal centrosymétrique générique comme l'arseniure de Gallium (GaAs) orienté selon [100]. En effet, dans cette orientation particulière, le cristal possède un centre de symétrie effectif, et donc un $\chi^{(2)}$ nul, comme exploité en [7].

4.4.1 Expression de l'intensité détectée

Le signal optique est converti en un photocourant qui s'exprime temporellement par

$$\begin{aligned} p_{\text{signal}}(t) &= R \langle P_{\text{signal}}(t) \rangle \\ &= R \Lambda_{\text{signal}} \langle P_{\text{laser}}^2(t) J_{\text{th}}^2(t) \rangle \end{aligned} \quad (4.24)$$

avec $\langle \cdot \rangle$ la moyenne temporelle d'intégration du signal sur le temps de réponse du photodétecteur, définie par

$$\langle P_{\text{signal}} \rangle(t) = \frac{1}{T_m} \int_{t-\frac{T_m}{2}}^{t+\frac{T_m}{2}} dt' P_{\text{signal}}(t'). \quad (4.25)$$

Comme $\tau_J \gg \tau$, nous pouvons considérer le courant thermique comme "gelé" durant le passage de l'onde lumineuse, dont sa valeur est gouvernée par sa loi de probabilité. Tout se passe comme si le champ électrique incident voit un courant continu sur la durée de l'interaction, ce qui permet d'échantillonner le courant thermique en réalisations indépendantes. Nous obtenons alors l'approximation suivante pour la photocourant obtenu en convertissant le signal optique issue de la $p^{\text{ième}}$ impulsion

$$\langle P_{\text{laser}}^2(t) J_{\text{th}}^2(t) \rangle = \langle P_{\text{laser}}^2(t) \rangle J_{\text{th}}^2(p\Delta t)$$

Ainsi,

$$\begin{aligned}\langle P_{\text{laser}}^2(t) \rangle &= \frac{1}{T_m} P_{\text{Peak}}^2 \int_{\mathbb{R}} dt e^{-4\Gamma t^2} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}\tau}{2\sqrt{2 \ln 2} T_m} P_{\text{Peak}}^2\end{aligned}\quad (4.26)$$

Finalement, le photocourant s'exprime

$$p_{\text{signal}}(p\Delta t) = \Lambda_{\text{signal}}^{\text{det}} P_{\text{Peak}}^2 J_{\text{th}}(p\Delta t)^2, \quad (4.27)$$

avec

$$\Lambda_{\text{signal}}^{\text{det}} = \frac{R\sqrt{\pi}\tau}{2\sqrt{2 \ln 2} T_m} \Lambda_{\text{signal}}.$$

4.4.2 Calcul du bruit de grenaille

Par définition,

$$\Delta^{\text{SN}} p_{\text{signal}} \equiv \sqrt{2eB_{\text{signal}}\bar{p}_{\text{signal}}}. \quad (4.28)$$

Nous notons

$$\kappa_{\text{signal}}^{\text{SN}} = 4\sqrt{\frac{e \ln 2}{\tau}} \Lambda_{\text{signal}}^{\text{det}}.$$

Ainsi

$$\Delta^{\text{SN}} p_{\text{signal}} = \kappa_{\text{signal}}^{\text{SN}} P_{\text{Peak}} \Delta J_{\text{th}}. \quad (4.29)$$

Une application numérique donne

$$\Delta^{\text{SN}} p_{\text{signal}} = 66 \text{ nA}. \quad (4.30)$$

.

4.4.3 Calcul du bruit thermique

Le bruit thermique est en fait le signal TCSHG, puisque générée par les fluctuations du courant thermique. Ainsi, on identifie le bruit thermique à la racine carrée de la variance de l'intensité détectée en temps

$$\begin{aligned}\Delta^{\text{th}} p_{\text{signal}} &\equiv \sqrt{\bar{p}_{\text{signal}}^2 - \bar{p}_{\text{signal}}^2} \\ &= \Lambda_{\text{signal}}^{\text{det}} P_{\text{Peak}}^2 \sqrt{\bar{J}_{\text{th}}^4 - \bar{J}_{\text{th}}^2}.\end{aligned}\quad (4.31)$$

La distribution de probabilité du courant thermique suit une loi gaussienne de moyenne 0 et d'écart-type ΔJ_{th} . En particulier, les moments d'ordres 2 et 4 sont

$$\overline{J_{\text{th}}^2} = (\Delta J_{\text{th}})^2 \quad (4.32)$$

et

$$\overline{J_{\text{th}}^4} = 3 (\Delta J_{\text{th}})^4 \quad (4.33)$$

En conclusion, le bruit thermique s'écrit

$$\Delta^{\text{th}} p_{\text{signal}} = \kappa_{\text{signal}}^{\text{th}} P_{\text{Peak}}^2 (\Delta J_{\text{th}})^2 \quad (4.34)$$

avec

$$\kappa_{\text{signal}}^{\text{th}} = \sqrt{2} \Lambda_{\text{signal}}^{\text{det}}$$

Nous estimons l'amplitude du bruit d'origine thermique grâce aux données expérimentales du GaAs : notre référence [7] donne $\chi_c^{(3)} = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^3 \text{W}^{-1}$. Une application numérique conduit donc à

$$\Delta^{\text{th}} p_{\text{signal}} = 175 \text{ pA.} \quad (4.35)$$

4.4.4 Motivation pour une détection homodyne équilibrée

La contribution de ces deux bruits pour un photodétecteur placé en sortie du cristal sera

$$\begin{aligned} \Delta^{\text{tot}} p_{\text{signal}} &= \sqrt{(\Delta^{\text{th}} p_{\text{signal}})^2 + (\Delta^{\text{SN}} p_{\text{signal}})^2} \\ &\approx 66 \text{ nA,} \end{aligned} \quad (4.36)$$

et est donc indétectable pour une simple spectroscopie cherchant à analyser directement le signal obtenu après l'interaction entre le champ incident et le solide. Le bruit quantique sera noyé dans le bruit d'obscurité, et le bruit thermique indétectable. C'est ce qui motive l'ajout d'un oscillateur local (LO) de seconde harmonique oscillant en phase avec le signal pour réaliser une détection homodyne. Le signal et le LO se combineront au niveau d'un diviseur de faisceau, et un terme d'interférence apparaîtra. In fine, la recherche de précision dans cette détection ultra-sensible nous motive à étudier la différence des deux signaux en sortie du diviseur de faisceaux. Le montage expérimental est présenté en section suivante.

CHAPITRE 5 MISE EN OEUVRE EXPÉRIMENTALE (THÉORIQUE)

5.1 Description de l'expérience

Le laser femtoseconde utilisé est toujours le même. Nous introduisons alors un premier diviseur de faisceau pour séparer le faisceau incident en un faisceau sonde et un faisceau de référence. Des impulsions lumineuses sont émises à intervalles régulières sur des échelles de temps très long devant le temps de relaxation des électrons d'un solide. Sur le chemin du faisceau sonde nous plaçons le matériau test : nous considérons par pédagogie un cristal d'arseniure de gallium [100], de telle sorte qu'il génère par un processus optique non linéaire du 3ème ordre une seconde harmonique proportionnelle à la valeur du courant thermique moyennée sur l'ordre de la dizaine de femtosecondes. L'oscillateur local est un champ de seconde harmonique généré par un processus d'optique non linéaire du 2nd ordre, par exemple avec l'interaction entre un faisceau incident et un cristal de bêta-borate de baryum. Les chemins optiques sont conçus de sorte que le signal et le LO se recombinent en phase au niveau du deuxième diviseur de faisceau, et la propagation telle que leurs diamètres sont égaux à w_0 . Un photodétecteur est présent sur le passage de chacun des deux signaux lumineux scindés pour les convertir en signaux électriques en sortie du second diviseur de faisceaux. Ce projet a pour but d'analyser temporellement le photocourant obtenu par la différence des deux signaux électriques obtenus. Le montage expérimental est présenté en figure 5.1.

5.2 Statistiques temporelles du photocourant détecté

5.2.1 Étude de l'oscillateur local

Bien que le bruit thermique est amplifié, la présence du LO ajoute un shot noise due à la relative grande puissance optique du LO par rapport au signal. Le cristal BBO émet un signal de seconde harmonique, dont l'expression s'obtient dans le cadre d'étude suivant.

- Déplétion de la source négligée : puisque les processus de 2nd ordre sont peu efficaces, on peut considérer l'amplitude incidente comme constant sur la longueur d'interaction L.
- Accord de phase parfait ; i.e $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega) = 0$.
- Le BBO est non dispersion sur une région spectrale recouvrant le spectre incident, i.e. $\chi^{(2)}(BBO)$ indépendant de la fréquence.

Ainsi, en utilisant un diviseur de faisceau symétrique et en notant $\eta_{LO} \equiv \frac{i\omega_c \chi_2(BBO)L}{4n'c}$, le

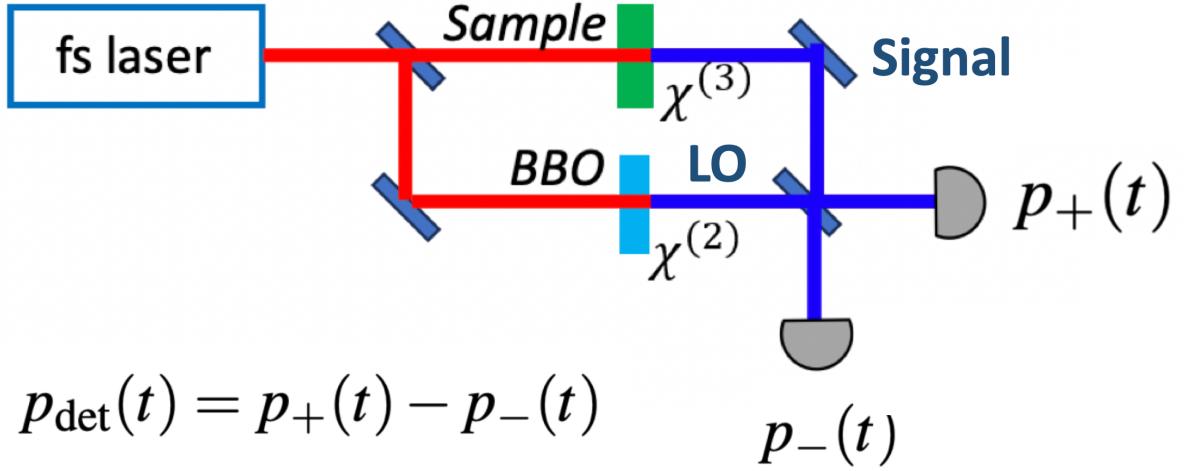


FIGURE 5.1 Détection homodyne équilibrée pour détecter les statistiques du courant thermique. $p_{\text{det}}(t)$ est l'expression temporelle du photocourant final, issu de la différence des deux photocourants $p_+(t)$ et $p_-(t)$ détectés au niveau de chaque bras de l'interféromètre.

champ LO s'exprime

$$E_{\text{LO}}(t) = \frac{1}{2} \eta_{\text{LO}} E_{\text{laser}}^2(t), \quad (5.1)$$

où n' correspond à l'indice de réfraction du BBO qui satisfait d'après les hypothèses énoncées $n' \equiv n'_{BBO}(2\omega_c) = n'_{BBO}(\omega_c)$. Nous notons alors $\Lambda_{\text{LO}} \equiv \frac{n'|\eta_{\text{LO}}|^2}{2S_c\epsilon_0}$. La puissance du LO s'exprime finalement

$$P_{\text{LO}}(t) = \Lambda_{\text{LO}} P_{\text{laser}}^2(t). \quad (5.2)$$

Nous notons $\Lambda_{\text{LO}}^{\text{det}} \equiv \frac{R\sqrt{\pi\tau}}{2\sqrt{2\ln 2}T_m} \Lambda_{\text{LO}}$. La moyenne de l'intensité du photocourant associé au LO au voisinage de l'intensité maximale s'écrit

$$\overline{p_{\text{LO}}} = \Lambda_{\text{LO}}^{\text{det}} P_{\text{peak}}^2. \quad (5.3)$$

Le shot noise vaut

$$\Delta^{\text{SN}} p_{\text{LO}} = \sqrt{2eB_{\text{LO}}\overline{p_{\text{LO}}}} \quad (5.4)$$

$$= \kappa_{\text{LO}} P_{\text{peak}}, \quad (5.5)$$

avec B_{LO} le spectre du champ LO et $\kappa_{\text{LO}} = 4\sqrt{\frac{e\ln 2}{\tau}} \Lambda_{\text{LO}}^{\text{det}}$.

Avec $L \sim 100 \mu\text{m}$ et $\chi_2(BBO) \approx 4.4 \times 10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$, la valeur numérique du shot noise est

$$\Delta^{\text{SN}} p_{\text{LO}} = 1.8 \text{ mA.} \quad (5.6)$$

Ainsi, le bruit thermique doit être de l'ordre du milliampère afin d'être détectable.

5.2.2 Étude du champ recombiné

Désormais, nous considérons les indices de réfraction n et n' égales à 1 pour alléger les équations.

Les champs électriques issus de la recombinaison du LO et du signal au niveau du diviseur de faisceaux s'écrivent

$$E_{\pm}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(E_{\text{LO}}(t) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{S_0}{S}} E_{\text{signal}}(t) \right), \quad (5.7)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ devant E_{signal} provient du fait que dans cette détection homodyne, l'amplitude du champ incident sur le matériau $\chi^{(3)}$ est divisé par $\frac{1}{\sqrt{2}}$ au niveau du BS1, puis élevé au carré lors du processus d'optique non linéaire d'ordre 3. Le facteur $\sqrt{\frac{S_0}{S}}$ exprime la conservation de la puissance optique lors de la propagation. Dès lors, la puissance optique à chaque sortie du BS2 s'exprime

$$\begin{aligned} P_{\pm}(t) &= \frac{1}{2} S c \epsilon_0 |E_{\pm}(t)|^2 \\ &= \frac{1}{4} S c \epsilon_0 \left| E_{\text{LO}}(t) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{S_0}{S}} E_{\text{signal}}(t) \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} P_{\text{LO}}(t) + \frac{1}{8} P_{\text{signal}}(t) \pm \frac{1}{4} c \epsilon_0 \sqrt{S S_0} \operatorname{Re}\{E_{\text{LO}} E_{\text{signal}}\}(t) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Développons le terme d'interférence linéaire entre le LO et le signal, que nous labellisons par "cross"

$$\begin{aligned} P_{\text{cross}}(t) &\equiv \frac{1}{4} c \epsilon_0 \sqrt{S_0 S} \operatorname{Re}\{E_{\text{LO}} E_{\text{signal}}\}(t) \\ &= \frac{1}{4} c \epsilon_0 \sqrt{S_0 S} \left| \frac{S}{S_0} \eta_{\text{signal}} \eta_{\text{LO}} \right| (t) E_{\text{laser}}^2(t) (E_{\text{laser}}^2)^*(t) J_{\text{th}}(t). \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{S_0 S}} \frac{1}{c \epsilon_0} \left| \frac{S}{S_0} \eta_{\text{signal}} \eta_{\text{LO}} \right|, \end{aligned}$$

En conclusion, nous pouvons réécrire la puissance optique du terme d'interférence linéaire

$$P_{\text{cross}}(t) = \Lambda_{\text{cross}} P_{\text{laser}}^2(t) J_{\text{th}}(t), \quad (5.9)$$

avec

$$\Lambda_{\text{cross}} = \frac{1}{2c\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{S_0 S}} |\eta_{\text{LO}} \eta_{\text{signal}}|. \quad (5.10)$$

Ainsi, le photocourant détecté au niveau du photodétecteur de chaque bras est

$$p_{\pm}(t) = \frac{1}{2} p_{\text{LO}}(t) + \frac{1}{8} p_{\text{signal}} \pm p_{\text{cross}}(t), \quad (5.11)$$

où $p_{\text{cross}}(t) = R \langle P_{\text{cross}}(t) \rangle$, et le photocourant total détecté par différence des deux autres photocourants, noté p_{det} , s'exprime

$$p_{\text{det}}(t) = 2 \times p_{\text{cross}}(t). \quad (5.12)$$

Nous pouvons de nouveau échantillonner J_{th} tous les $p\Delta t$ pour p entier naturel

$$\begin{aligned} p_{\text{det}}(p\Delta t) &= 2R \langle P_{\text{cross}} \rangle (p\Delta t) \\ &= \Lambda_{\text{cross}} J_{\text{th}}(p\Delta t) \langle P_{\text{laser}}^2 \rangle (p\Delta t) \\ &= \frac{R\tau}{\sqrt{2 \ln 2} T_m} \Lambda_{\text{cross}} P_{\text{peak}}^2 J_{\text{th}} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Ainsi, en notant

$$\Lambda_{\text{cross}}^{\text{det}} = \frac{R\tau\sqrt{\pi}}{\sqrt{2 \ln 2} T_m} \Lambda_{\text{cross}}, \quad (5.14)$$

il vient

$$p_{\text{det}}(p\Delta t) = \Lambda_{\text{cross}}^{\text{det}} P_{\text{peak}}^2 J_{\text{th}}(p\Delta t). \quad (5.15)$$

Par additivité des cumulants indépendants, le bruit quantique à chaque bras vaut

$$\begin{aligned} \Delta^{\text{SN}} p_+ &= \sqrt{\frac{1}{4} (\Delta^{\text{SN}} p_{\text{LO}})^2 + \frac{1}{64} (\Delta^{\text{SN}} p_{\text{th}})^2 + (\Delta^{\text{SN}} p_{\text{cross}})^2} \\ &\approx \frac{1}{2} \Delta^{\text{SN}} p_{\text{LO}}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Donc nous confirmons l'intuition que le bruit quantique de l'expérience provient du LO, et sa contribution au photocourant détecté vaut

$$\begin{aligned} \Delta^{\text{SN}} p_{\text{det}} &= \sqrt{(\Delta^{\text{SN}} p_+)^2 + (\Delta^{\text{SN}} p_-)^2} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \Delta^{\text{SN}} p_{\text{LO}}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

5.2.3 Analyse des fluctuations temporelles du photocourant détecté

La contribution thermique aux fluctuations du photocourant détecté devient

$$\begin{aligned}\Delta^{\text{th}} p_{\text{det}} &= \sqrt{p_{\text{det}}^2 - \bar{p}_{\text{det}}^2} \\ &= \Lambda_{\text{cross}}^{\text{det}} P_{\text{peak}}^2 \Delta J_{\text{th}},\end{aligned}\quad (5.18)$$

tandis que celle du bruit quantique s'élève à

$$\Delta^{\text{SN}} p_{\text{det}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \Delta^{\text{SN}} p_{\text{LO}}. \quad (5.19)$$

Finalement, les prédictions numériques théoriques du bruit thermique et du bruit quantique sont

$$\begin{cases} \Delta^{\text{SN}} p_{\text{det}} = 1.25 \text{ mA} \\ \Delta^{\text{th}} p_{\text{det}} = 3.3 \text{ } \mu\text{A} \end{cases} \quad (5.20)$$

5.3 Optimisation du bruit thermique

Tout l'enjeu de cette spectroscopie de bruit est de déterminer si les fluctuations thermiques de courant contribuent suffisamment aux fluctuations totales d'intensité détectée $\Delta^{\text{tot}} p_{\text{det}}$, pour estimer la faisabilité de leur détection. En utilisant le schéma proposé, nous avons théoriquement étudié les contributions des fluctuations de courant $\Delta^{\text{th}} p_{\text{det}}$ aux fluctuations totales d'intensité détectée $\Delta^{\text{tot}} p_{\text{det}}$, en supposant que ces dernières sont à la limite quantique standard. Cela nous permet d'écrire une expression générale pour le rapport des fluctuations thermiques par rapport au bruit de grenaille $\Delta^{\text{SN}} p_{\text{det}}$ (dominé par le LO), noté *ToS*.

5.3.1 Variation du bruit thermique sur le bruit de grenaille

Le résultat principal de mon mémoire est la relation linéaire entre le rapport du bruit thermique sur le bruit quantique, *ToS*, avec le produit entre la puissance optique maximale émise par une impulsion laser P_{peak} et l'écart quadratique moyen de la distribution du courant thermique ΔJ_{th} :

$$ToS \equiv \frac{\Delta^{\text{th}} p_{\text{det}}}{\Delta^{\text{SN}} p_{\text{det}}} \equiv \kappa_{\text{ToS}} P_{\text{peak}} \Delta J_{\text{th}}. \quad (5.21)$$

En particulier, *ToS* évolue linéairement avec le nombre de photons, et est inversement proportionnel à la surface d'interaction entre le semiconducteur centrosymétrique et la lumière.

Avec les paramètres choisis pour le mémoire, nous obtenons

$$\begin{aligned}\kappa_{\text{ToS}} &\equiv \frac{\sqrt{2}\Lambda_{\text{cross}}^{\text{det}}}{\kappa_{\text{LO}}} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{R\sqrt{\pi}}{2ec\epsilon_0 \ln 2\sqrt{2 \ln 2} T_m}} \frac{\tau\eta_{\text{signal}}}{\sqrt{S_0}} P_{\text{peak}} \Delta J_{\text{th}}, \\ &= 3.4 \times 10^{-17} \frac{\text{m}^4}{\text{A W}}\end{aligned}\quad (5.22)$$

et

$$ToS = 1.9 \times 10^{-3} \quad (5.23)$$

Autrement dit, le rapport entre le bruit thermique et le bruit quantique est de 0.2%. Ainsi, le bruit quantique demeure 500 fois plus important que le bruit thermique.... Bien que la détection homodyne ait pu augmenter le bruit thermique de 4 ordres de grandeur, il reste indétectable. D'ailleurs, puisque κ_{ToS} est proportionnel en la racine de S_0 et que ΔJ_{th} en est inversement proportionnel, nous ne pouvons jouer sur le volume échantilloné qu'en diminuant la longueur caractéristique ℓ (et non sur le beam waist w_0). Essayons de l'optimiser en réécrivant ToS de telle sorte que des variables d'intérêt ressortent.

$$ToS = \sqrt{\frac{R\sqrt{\pi}k_{\text{B}}B}{2c\epsilon_0e \ln 2\sqrt{2 \ln 2} T_m}} \color{red}{\tau\omega_c\chi_c} \color{red}{\sqrt{l\sqrt{T}}} \color{blue}{P_{\text{peak}}\sqrt{\sigma_{\text{sc}}}} \frac{1}{S_0} \quad (5.24)$$

Dans cette équation apparaît :

- En noir les constantes
- En rouge les propriétés du laser fixés pour conduire cette spectroscopie de bruit qu'on peut difficilement modifier comme démontré en 5.3.2
- En bleu les variables d'intérêt

Dès lors, nous pouvons aisément jouer sur trois paramètres pour augmenter le rapport bruit utile sur bruit indésirable :

- Le nombre de photons maximal incident, autrement dit la puissance optique du laser dans le cadre d'états cohérents de la lumière P_{peak} .
- La conductivité du volume échantilloné σ_{sc}
- La surface d'interaction entre la lumière et le semiconducteur centrosymétrique S_0 , directement relié à la taille de faisceau w_0 .

Tous paramètres égaux par ailleurs, voici ci-dessous 3 graphiques représentant l'évolution de ToS en fonction de P_{peak} , σ_{sc} et w_0 .

**Évolution du rapport du bruit thermique sur le bruit quantique
en fonction de variables d'intérêt**

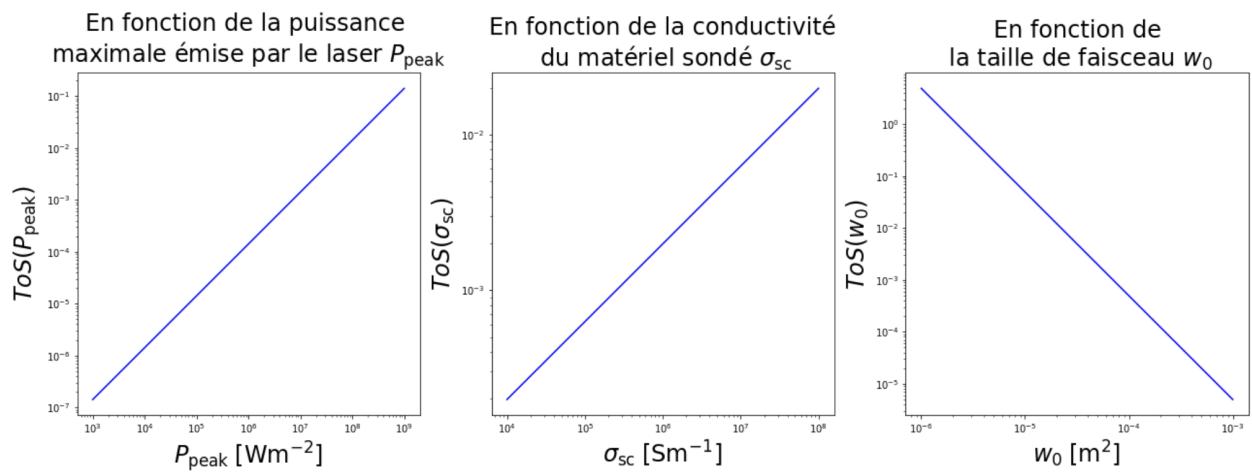


FIGURE 5.2 Graphiques représentant l'évolution du rapport du bruit thermique sur le bruit quantique réalisés sur Python. Abscisses et ordonnées sont représentés en échelle logarithmique. Les paramètres fixés sont $\sigma_{sc} = 1 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$, $w_0 = 50 \mu\text{m}$ et $P_{peak} = 1.4 \times 10^7 \text{ W m}^{-2}$. À gauche : l'évolution de ToS pour P_{peak} variant de 1 kW à 1 GW.

Au milieu : l'évolution de ToS en fonction de la conductivité pour σ_{sc} variant entre $1 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ à $1 \times 10^{10} \text{ Sm}^{-1}$.

À droite : l'évolution de ToS en fonction de la taille de faisceau pour w_0 variant entre 1 μm à 1 mm.

5.3.2 Discussion sur la faisabilité

Nous avons préalablement démontré que des longueurs d'ondes situés dans le visible ne peuvent se propager dans le GaAs que sur quelques micromètres. Puisque ToS est proportionnel à la racine carrée de l'épaisseur traversée par la sonde, nous pouvons gagner un facteur 2 ou 3 en augmentant ℓ , mais pas plus.

La conductivité est linéaire en la densité d'électrons libres dans le volume échantilloné, donc augmenter d'un ordre de grandeur ToS signifie doper l'échantillon plus fortement de deux ordres de grandeur et dépasser les $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ de ce mémoire. Or, il est très dur de le faire en pratique, comme le rapportent [52, 53], car il existe une saturation de porteurs de charge lors du dopage d'un solide. Donc nous ne pouvons jouer sur la conductivité.

ToS augmente lorsque la taille de faisceau diminue, ce qui est cohérent avec le fait que le nombre de photons du signal augmente lorsque le faisceau laser incident est concentré sur une plus petite surface. Nous devons donc chercher à ce que notre système interférométrique soit limité par la diffraction, c'est-à-dire atteindre la taille de faisceau minimale avant que le signal ne donne une figure de diffraction qui dégrade son intensité, qui est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Pour une taille de faisceau de $w_0 = 10 \mu\text{m}$, nous obtenons $ToS \sim 5\%$. Pour $w_0 = 2 \mu\text{m}$, nous obtenons $ToS \sim 120\%$.

Une autre alternative serait d'augmenter la durée de l'impulsion laser, car $\kappa_{ToS} \propto \tau^{\frac{3}{4}}$: cependant, la spectroscopie de bruit repose sur l'idée que le courant thermique peut être gelé sur l'ordre du passage de l'impulsion.

Finalement, nous pourrions penser augmenter la température du semiconducteur centrosymétrique localement pour amplifier l'amplitude du courant thermique : la contribution du bruit thermique évolue en effet en fonction de la racine carrée de la température.

Étant donné que $\Delta^{\text{tot}} p_{\text{det}} = \sqrt{1 + ToS^2} \Delta^{\text{SN}} p_{\text{det}}$, et en jouant sur les paramètres optiques du laser et les propriétés du cristal échantilloné, nous estimons que l'addition en quadrature du bruit thermique aux fluctuations temporelles du signal peut représenter entre 0.1% à 100% de bruit additionnel selon la taille de faisceau incident au niveau du semiconducteur centrosymétrique, détectable à partir de quelques pourcents dans un laboratoire comme femtoQ, possédant des outils et un environnement adéquat. En effet, le faible bruit quantique de champs électromagnétiques a déjà été détecté grâce au transfert assisté par la matière du bruit de polarisation sur le faisceau optique par une collaboration dont faisait partie le directeur de femtoQ [54]. La conclusion de ce mémoire fixe le jeu de paramètres et les prédictions théoriques pour l'implémentation de cette expérience en laboratoire.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Là où souvent les physiciens essaient d'optimiser le rapport signal sur bruit abrégé SNR, je propose l'introduction d'une nouvelle abréviation ToS pour définir un rapport bruit sur bruit ! Ainsi, je propose une spectroscopie de bruit pour étudier les fluctuations du courant électrique à l'équilibre thermique, grâce à une technique d'optique non-invasive qui ne nécessite pas d'appliquer un champ électrique tiers, et qui constitue donc une nouvelle méthode pour explorer la matière quantique à l'équilibre thermique. Le choix a été d'utiliser un processus d'optique non linéaire du 3ème ordre, très peu efficient, puis d'amplifier le signal portant l'information sur une valeur possible du courant thermique au moyen d'une détection homodyne équilibrée. L'écart quadratique moyen de la distribution du courant thermique s'obtient grâce à la réalisation statistique d'un très grand ensemble d'impulsions successives, indépendantes deux à deux, chacune portant des informations sur une valeur possible du courant thermique . En conclusion, la très forte sensibilité du bruit thermique à la taille de faisceau incident sur le semiconducteur centrosymétrique permet d'amplifier considérablement le bruit thermique, jusqu'à ce que sa contribution égale celle du bruit quantique. Pour la première fois, nous démontrons théoriquement la faisabilité d'une spectroscopie de bruit pour sonder les fluctuations inhérentes et ultrarapides de semiconducteurs centrosymétriques, en exploitant une sonde générée par les déplacements de charges dans la matière.

Plus précisément, nous obtenons théoriquement pour cette détection homodyne équilibrée que le bruit thermique est du même ordre de grandeur que le bruit quantique pour le jeu de variables suivant

- Puissance maximale instantanée émise par le laser $P_{\text{peak}} = 1.4 \times 10^7 \text{ W}$
- Durée de l'impulsion lumineuse incidente $\tau = 50 \text{ fs}$
- Longueur d'onde centrale de l'impulsion lumineuse incidente $\lambda_c = 1300 \text{ nm}$
- Conductivité du semiconducteur $\sigma_{\text{sc}} = 1 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$
- Taille de faisceau incident sur le semiconducteur échantilloné $w_0 = 2.4 \text{ } \mu\text{m}$
- Largeur caractéristique traversé par le signal $\ell = 500 \text{ nm}$
- Température du laboratoire $T = 300 \text{ K}$
- Durée d'intégration du photodétecteur $T_m = 10 \text{ ns}$

qui nous permet d'obtenir

$$\Delta^{\text{th}} p_{\text{det}} = 1.02 \times \Delta^{\text{SN}} p_{\text{det}} \quad (6.1)$$

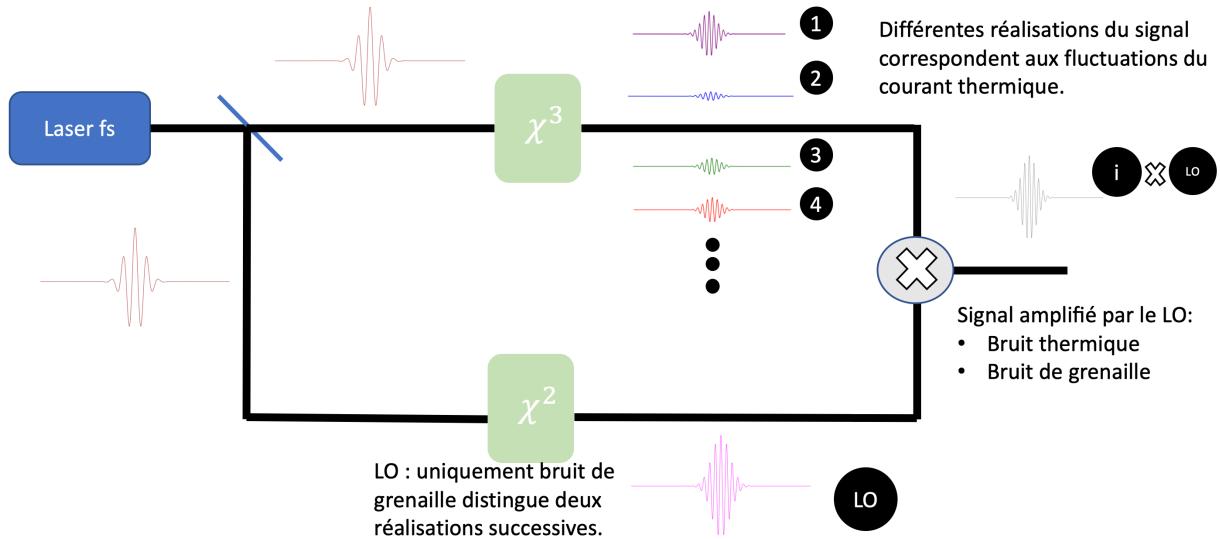


FIGURE 6.1 Méthodologie expérimentale pour la détection homodyne des réalisations de signaux modulés par les fluctuations expérimentales.

Puisque les bruits thermiques et quantiques sont indépendants, ils s'additionnent en quadrature et donc le bruit thermique peut facilement être discriminé. Cette conclusion revêt une importance capitale en métrologie de la température, car notre expérience peut s'appliquer pour la détection du bruit de Johnson-Nyquist sans appliquer un stimuli externe au solide, afin d'avoir accès à une mesure exacte de la température.

6.2 Limitations de la solution proposée

Notre proposition de spectroscopie nécessite toujours une mise en oeuvre expérimentale. Soulevons quelques points qui peuvent perturber la détection de seconde harmonique générée par courants de charge, et les solutions anticipées :

- Des secondes harmoniques générés au niveau de la surface du cristal. Néanmoins, de telles SH auront des dépendances angulaires en fonction de l'angle d'incidence de l'impulsion incidente différentes de la dépendance angulaire du TCSHG, et pourront donc être discriminées par rapport au signal utile ainsi.
- Une onde à la fréquence incidente pourra aussi être transmise par le signal. Pour cela nous pouvons envisager un filtre passe-haut en sortie du cristal.

6.3 Études de dynamiques hors équilibre

Pour étudier les déplacements de charges hors équilibre, par exemple lors de variations brutes de températures, nous pourrions développer perturbativement la susceptibilité électrique effective de second ordre en fonction des dérivées successives du courant thermique, comme ceci

$$\chi_J^{(2)} = \alpha J_{th} + \beta \frac{dJ_{th}}{dt} + \gamma \frac{d^2J_{th}}{dt^2} + \dots \quad (6.2)$$

Puisque introduire β entraîne la non-adiabacité du processus, nous ne sommes plus à l'équilibre thermique à partir du développement perturbatif d'ordre 2. En particulier, le théorème de Johnson-Nyquist ne peut s'appliquer et la distribution du courant thermique n'est plus maxwellienne. Bien que ce mémoire se limite au premier ordre, il est intéressant de constater qu'il serait possible d'explorer la nature quantique de la matière à des ordres supérieurs, en régime hors équilibre thermique.

6.4 Vers une spectroscopie de bruit quantique

Jusque dans les années 60, l'optique quantique ressemblait plus à de l'optique semi-quantique ou optique des lasers, où la lumière pouvait être traité comme une onde électromagnétique classique car seule la matière avait besoin d'être quantifiée en recherche expérimentale : le seul phénomène qui ne pouvait être expliqué par le formalisme théorique utilisé était l'émission spontanée. Et c'est depuis les travaux de Roy Glauber que le comportement collectif des photons en tant qu'états non classique de propagation de lumière prit son importance, notamment dans les expériences de génération de paires de photons intriqués ou de lumière comprimée qui ont révolutionné la sensibilité des mesures. Par exemple, la lumière comprimée est utilisée comme source dans les interféromètres gravitationnels (Ligo, Virgo).

Dans notre mémoire, nous utilisons un laser cohérent, donc nous traitons les impulsions successives comme incorrélates. L'idée d'utiliser des états quantiques de lumière dans les expériences d'optique non linéaire est d'introduire des corrélations entre les impulsions lumineuses incidentes successives, et donc d'induire des corrélations entre les impulsions lumineuses générées par le cristal. Comme ces signaux lumineux générés transportent une information sur la matière, nous obtenons des mesures présentant des corrélations et pouvons les analyser pour en déduire le comportement quantique de la matière.

L'objectif de ce mémoire était de concevoir un instrument de mesure capable de détecter les faibles évolutions ultrarapides et probabilistes d'observables fluctuant dans un système macroscopique. En prenant l'exemple d'un cristal GaAs, orienté [100] et fortement dopé n

irradié par un laser femtoseconde cohérent, ce détecteur permet de détecter les fluctuations stochastiques du courant thermique et accéder au bruit de Johnson-Nyquist. Une fois les prédictions théoriques confrontées à la réalité dans le cadre d'une future expérience, cela marquera la preuve de principe. Dès lors, nous pourrons imaginer exploiter des états comprimées de la lumière pour explorer de nouveaux degrés de liberté de la matière exhibant un comportement quantique, et mettre en évidence des comportements collectifs d'électrons qui donneraient lieu à une distribution non gaussienne du courant thermique. Par exemple, en descendant un matériau à des températures extrêmement basses de sorte que seules les manifestations quantiques expliquent l'existence de courants de charge. Notre instrument de mesure a donc vocation à être adaptative à une spectroscopie quantique.

RÉFÉRENCES

- [1] A. M. Weiner, *Ultrafast Optics*. John Wiley & Sons, 2009.
- [2] G. Mourou, “Nobel lecture : Extreme light physics and application,” *Review of modern physics*, 2019.
- [3] “Press release : The nobel prize in physics 2023.”
- [4] M. Joffre, *Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde*. Ecole Polytechnique, 2014.
- [5] A. M. Weiner, *Ultrafast optics*. John Wiley & Sons, 2009.
- [6] J. B. Khurgin, “Current induced second harmonic generation in semiconductors,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 8, 21, 1995.
- [7] B. A. Ruzicka *et al.*, “Second-harmonic generation induced by electric currents in gaas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 077403, Feb 2012. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.077403>
- [8] M. Sheik-Bahae, “Quantum interference control of current in semiconductors : Universal scaling and polarization effects,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. R11257–R11260, Oct 1999. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.R11257>
- [9] H. Alloul, *Physique des électrons dans les solides*. Ecole Polytechnique, 2012.
- [10] B. Salamito *et al.*, *Physique Tout-en-un MP/MP*-MPI/MPI* - 4e édition*. Dunod, 2022.
- [11] W. Lin *et al.*, “Femtosecond carrier dynamics in gaas.” *Appl. Phys. Lett.* 19, 1987. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.97691>
- [12] “Capteurs optiques.” [En ligne]. Disponible : https://fr.wikiversity.org/wiki/Capteur/Capteurs_optiques
- [13] “Statistique de maxwell-boltzmann.” [En ligne]. Disponible : https://fr.wikipedia.org/wiki/Statistique_de_Maxwell-Boltzmann
- [14] A. Aspect et P. Grangier, *Optique quantique 2 : Photons et Atomes*. Ecole Polytechnique, 2022.
- [15] A. Aspect, “Hanbury brown and twiss, hong ou and mandel effects and other landmarks in quantum optics : from photons to atoms,” *proceedings of the Les Houches Summer School 1996*.
- [16] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, 4th edition*. Academic Press, 202.
- [17] M. Joffre, *Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde*. Ecole Polytechnique, 2014.

- [18] Edmund Optics, “Introduction à la polarisation.” [En ligne]. Disponible : <https://www.edmundoptics.fr/knowledge-center/application-notes/optics/introduction-to-polarization>
- [19] M. Joffre, *Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde*. Ecole Polytechnique, 2014.
- [20] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, 4th edition*. Academic Press, 202.
- [21] D. A. Steck, *Quantum and atom optics*. University of Oregon, 2020.
- [22] M. Séguin, *Physique XXI Tome C*. ERPI, 2022.
- [23] P. A. Franken *et al.*, “Generation of optical harmonics,” *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118–119, 1961.
- [24] H. Xia *et al.*, “Beam propagation near the dispersionless wavelength at 790 nm in rubidium,” *Physical review A*, 2016.
- [25] A. M. Weiner, *Ultrafast Optics*. John Wiley & Sons, 2009.
- [26] C.-Y. Hu *et al.*, “Theoretical solution to second-harmonic generation of ultrashort laser pulse,” *Journal of Applied Physics*, 2017.
- [27] M. Sheik-Bahae et M. P. Hasselbeck, *Third order optical nonlinearities*, 2000.
- [28] O. A. Aktsipetrov *et al.*, “Dc-electric field induced and low-frequency electromodulation second-harmonic generation spectroscopy of $si(001)-sio_2$ interfaces,” *Phys. Rev. B*, 1999.
- [29] H. Guillet de Chatellus et E. Freysz, “Measurement of the third-order susceptibility of glasses by efish of femtosecond pulses,” *Optical Society of America*, 2001.
- [30] M. Scaglia, “Field-resolved detection of terahertz pulses based on a four-wave mixing nonlinearity,” mémoire de maîtrise, Dép. de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, 2022.
- [31] A. Hayat *et al.*, “Applications of two-photon processes in semiconductor photonic devices : invited review,” *emicond. Sci. Technol.* **26**, 2011.
- [32] R. C. Powell, *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals*. Springer, 2010.
- [33] N. Bloembergen *et al.*, “Light waves at the boundary of nonlinear media,” *Phys. Rev.* **128**(2), 606, 1962.
- [34] O. Aktsipetrov *et al.*, “Dc-induced generation of the reflected second harmonic in silicon,” *Jetp Lett.* **89**, 58–62, 2009.
- [35] B. Obeid *et al.*, “Second harmonic generation in centrosymmetric multilayered structures : Theoretical approach for nonlinear boundary conditions.” *J. Appl. Phys*, August 2023.

- [36] F. Abtahi *et al.*, "Enhanced surface second harmonic generation in nanolaminates," *Opt. Express* **31**, 2023.
- [37] K. Tilbury et P. J. Campagnola, "Applications of second-harmonic generation imaging microscopy in ovarian and breast cancer," *Perspectives in Medicinal Chemistry*, vol. 7, p. PMC.S13214, 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.4137/PMC.S13214>
- [38] V. Parodi *et al.*, "Nonlinear optical microscopy : From fundamentals to applications in live bioimaging," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020.
- [39] P.-F. Cohadon, ""optomechanical measurements beyond the standard quantum limit" : Proposition de thèse lkb," 2024.
- [40] "Physique atomique/loi de planck," *Wikilivres*. [En ligne]. Disponible : https://fr.wikibooks.org/wiki/Physique_atomique/Loi_de_Planck
- [41] G. Montambaux et R. Monasson, *Physique Statistique*. Ecole Polytechnique, 2021.
- [42] R. Kubo, "The fluctuation-dissipation theorem," *IOPscience*, 1966.
- [43] S. Crooker *et al.*, "Spectroscopy of spontaneous spin noise as a probe of spin dynamics and magnetic resonance," *Nature* **431**, 49–52, 2004. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1038/nature02804>
- [44] K. Nishimura *et al.*, "Retrieving the ground state of spin glasses using thermal noise : Performance of quantum annealing at finite temperatures," *Phys. Rev. E*, vol. 94, p. 032105, Sep 2016. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.94.032105>
- [45] J. Tollerud *et al.*, "Femtosecond covariance spectroscopy," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018.
- [46] X. Xu *et al.*, "Noise auto-correlation spectroscopy with coherent raman scattering," *Nature Physics*, 2007.
- [47] S. Wu *et al.*, "Quantum-enhanced tunable second-order optical nonlinearity in bilayer graphene," *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4, 2032–2036, 2012.
- [48] J. Cheng, "Dc current induced second order optical nonlinearity in graphene," *Opt. Express* **22**, 15868–15876, 2014.
- [49] Y. Gao et F. Zhang, "Current-induced second harmonic generation of dirac or weyl semimetals in a strong magnetic field," *PHYSICAL REVIEW B* **103**, 2021.
- [50] K. Takasan *et al.*, "Current-induced second harmonic generation in inversion-symmetric dirac and weyl semimetals," *Phys. Rev. B* **104**, 2021.
- [51] L. Cheng *et al.*, "Quadratic hyperpolarizabilities of group 6a metal carbonyl complexes," *Organometallics ACS publications*, 1990.

- [52] R. C. Newman, “The upper limits of useful n- and p-type doping in gaas and alas,” *Materials Science and Engineering : B*, 1999. [En ligne]. Disponible : [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00117-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00117-8)
- [53] K. M. Yu *et al.*, “Overcoming the doping limit in gaas by ion implantation and pulsed laser melting,” *Journal of Applied Physics*, vol. 135, 01 2024.
- [54] C. Riek *et al.*, “Direct sampling of electric-field vacuum fluctuations,” *Science* 350, 420-423, 2015. [En ligne]. Disponible : [10.1126/science.aac9788](https://doi.org/10.1126/science.aac9788)
- [55] “The effects of crystal symmetry.” [En ligne]. Disponible : <https://www.doitpoms.ac.uk/tplib/tensors/symmetry.php>

ANNEXE A FORMALISME VECTORIEL

Soit a une grandeur physique scalaire et \mathbf{A} une grandeur physique vectorielle. En coordonnées cartésiennes, l'opérateur ∇ s'écrit :

$$\nabla = \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

Le formalisme vectoriel s'écrit alors :

$$\mathbf{grad}(a) = \nabla a$$

$$div(\mathbf{A}) = \nabla \cdot \mathbf{A}$$

$$\mathbf{rot}(\mathbf{A}) = \nabla \times \mathbf{A}$$

L'opérateur laplacien s'applique aux scalaires et est défini par :

$$\Delta a \equiv \nabla^2(a) = \mathbf{div}(\mathbf{grad}(a))$$

On peut alors définir l'opérateur laplacien vectoriel dans l'espace cartésien par :

$$\Delta \mathbf{A} \equiv \nabla^2(A) = \begin{vmatrix} \Delta \mathbf{A}_x \\ \Delta \mathbf{A}_y \\ \Delta \mathbf{A}_z \end{vmatrix}$$

Il suffit alors de réexprimer les vecteurs de base du nouveau système de coordonnées à partir des vecteurs de base du système cartésien pour obtenir le laplacien vectoriel dans un autre espace de coordonnées.

Une formule importante exprime le laplacien en fonction des opérateurs rotationnel, gradient

et divergence et est utile dans l'obtention de l'équation d'ondes :

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{A} &= \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla \times \nabla \mathbf{A} \\ &= \mathbf{grad}(\mathbf{div}(\mathbf{rot})) - \mathbf{rot}(\mathbf{rot}(\mathbf{A}))\end{aligned}$$

ANNEXE B COMPLÉMENTS D'OPTIQUE NON LINÉAIRE

Les conséquences de l'isotropie sur les grandeurs tensorielles d'un milieu

L'objectif de cette sous-section est de comprendre quelles sont les effets d'une cause appliquée dans une certaine direction lorsque la structure du matériau étudié est isotrope. Pour reprendre la dénomination de l'ouvrage [?], il s'agit de déterminer la forme du tenseur de matière représentant les propriétés physiques d'un matériau isotrope reliant le champ électrique au tenseur des effets.

Tout d'abord, un matériau isotrope peut ne pas être symétrique, car ses propriétés peuvent être identiques dans toutes les directions sans nécessairement que sa structure cristalline ou la distribution des charges le soit, c'est pour cela qu'un matériau isotrope n'est pas nécessairement homogène. Un principe fondamental en physique des matériaux est le **principe de Neumann** qui s'énonce ainsi [55] :

Les éléments de symétrie de toute propriété physique d'un cristal doivent comporter, au moins, tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel de symétrie de ce cristal.

Les éléments de ce groupe comportent les rotations autour des axes, les symétries par rapport à un plan et les symétries par rapport à un point.

Soit un tenseur de matière d'ordre 2 reliant deux tenseurs d'ordre 1 (ou encore deux champs vectoriels), disons la susceptibilité linéaire du 2nd ordre qui s'exprime dans le système cartésien (on oublie les ω pour alléger les notations) :

$$\chi^{(1)} = \begin{pmatrix} \chi_{xx}^{(1)} & \chi_{xy}^{(1)} & \chi_{xz}^{(1)} \\ \chi_{yx}^{(1)} & \chi_{yy}^{(1)} & \chi_{yz}^{(1)} \\ \chi_{zx}^{(1)} & \chi_{zy}^{(1)} & \chi_{zz}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (B.1)$$

Mathématiquement, l'isotropie impose pour $\chi^{(1)}$ de rester invariant selon toute opération de symétrie : ses coefficients doivent alors rester identiques dans n'importe quel système laissant le solide invariant. Considérons l'opération de rotation de $\frac{\pi}{2}$ du cristal autour de l'axe \mathbf{e}_z . Elle s'écrit matriciellement :

$$\mathcal{R}_{z, \frac{\pi}{2}} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (B.2)$$

Le théorème de changement de base nous permet de réexprimer les tenseurs d'ordre 1 et 2 de la relation précédente dans le nouveau système de coordonnées :

$$\mathbf{P} = \mathcal{R}_{z, \frac{\pi}{2}} \mathbf{P}' \quad \mathbf{E} = \mathcal{R}_{z, \frac{\pi}{2}} \mathbf{E}' \quad \chi^{(1)} = \mathcal{R}_{z, \frac{\pi}{2}}^{-1} \chi^{(1)'} \mathcal{R}_{z, \frac{\pi}{2}}$$

Puisque $\mathcal{R}_{z, \frac{\pi}{2}}^{-1} = \mathcal{R}_{z, -\frac{\pi}{2}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ On a :

$$\chi^{(1)'} = \begin{pmatrix} \chi_{yy}^{(1)} & -\chi_{yx}^{(1)} & -\chi_{yz}^{(1)} \\ -\chi_{xy}^{(1)} & \chi_{xx}^{(1)} & \chi_{xz}^{(1)} \\ -\chi_{zy}^{(1)} & \chi_{zx}^{(1)} & \chi_{zz}^{(1)} \end{pmatrix}$$

Ainsi, par principe de Neumann :

$$\begin{cases} \chi_{xx}^{(1)} = \chi_{yy}^{(1)} \\ \chi_{yx}^{(1)} = -\chi_{xy}^{(1)} \\ \chi_{zx}^{(1)} = \chi_{zy}^{(1)} = -\chi_{zy}^{(1)} = 0 \\ \chi_{xz}^{(1)} = -\chi_{yz}^{(1)} = -\chi_{xz}^{(1)} = 0 \end{cases}$$

Par suite,

$$\chi^{(1)'} = \begin{pmatrix} \chi_{xx}^{(1)} & \chi_{xy}^{(1)} & 0 \\ -\chi_{xy}^{(1)} & \chi_{xx}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz}^{(1)} \end{pmatrix}$$

On réeffectue une rotation $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe x, on obtient finalement, en posant $\chi^{(1)} \equiv \chi_{xx}^{(1)}$:

$$\chi^{(1)} = \chi^{(1)} \mathbb{1} \quad (B.3)$$

Dans le domaine fréquentiel, la polarisation induite localement en un point du cristal s'exprime dans la base orthonormée (x,y,z) :

$$\begin{cases} P_x = \epsilon_0 (\chi_{xx}^{(1)} E_x + \chi_{xy}^{(1)} E_y + \chi_{xz}^{(1)} E_z) \\ P_x = \epsilon_0 (\chi_{yx}^{(1)} E_x + \chi_{yy}^{(1)} E_y + \chi_{xx}^{(1)} E_z) \\ P_x = \epsilon_0 (\chi_{zx}^{(1)} E_x + \chi_{zy}^{(1)} E_y + \chi_{zz}^{(1)} E_z) \end{cases}$$

i.e

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.4})$$

De manière analogue, et comme démontré en [32], les susceptibilités électriques non linéaires d'ordre 3 et 4 peuvent être réduits à des tenseurs à deux et 4 degrés de liberté.

Équation d'onde

On prend le rotationnel de (1.1.4), et on injecte (1.1.6) en inversant dérivées spatiales et temporelles en utilisant

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$$

:

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\nabla \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)) \\ &= -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \left(\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right) \\ &= -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \end{aligned}$$

La densité de courant \mathbf{J} ne prend pas en compte les courants générés par le mouvement des charges liées entraînés par la force électromagnétique. Donc dans un milieu initialement libre de courants, il vient en exploitant la formule plus haut :

$$\Delta \mathbf{E} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (\text{B.5})$$

Réexprimons cette équation dans l'espace des \mathbf{k} (espace réciproque) et des ω (domaine fréquentiel), en négligeant le 2nd terme du membre de gauche. Pour cela, une double transformation de Fourier inverse s'impose. La première composante du champ électromagnétique en géométrie cartésienne s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_x(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{e}_x \\ &= \left(\int_{\mathbb{R}^4} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} \right) \cdot \mathbf{e}_x \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} \mathbf{E}_x(\mathbf{k}, \omega) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

Puisque $\mathbf{E}_x(\mathbf{k}, \omega)$ est indépendante de \mathbf{x} , on trouve que :

$$\nabla(E_x) = \begin{vmatrix} \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} ik_x \mathbf{E}_x(\mathbf{k}, \omega) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{-i\omega t} \\ \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} ik_y \mathbf{E}_x(\mathbf{k}, \omega) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{-i\omega t} \\ \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} ik_z \mathbf{E}_x(\mathbf{k}, \omega) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{-i\omega t} \end{vmatrix}$$

Puis

$$\nabla \cdot (\nabla(E_x)) = \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{k}^2 \mathbf{E}_x(\mathbf{k}, \omega) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t}$$

Donc finalement, pour $(\mathbf{k}, \omega) \in \mathbb{R}^4$:

$$\int_{\mathbb{R}^4} dt d\mathbf{k} \Delta \mathbf{E}_x(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega t} = -\mathbf{k}^2 \mathbf{E}_x(\mathbf{k}, \omega)$$

De même, on trouve que :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \xrightarrow{TF^{-1}} -\omega^2 \mathbf{E}_x(\mathbf{k}, \omega)$$

En conclusion, l'équation d'ondes s'exprime pour la 1^{re} composante :

$$-\mathbf{k}^2 \mathbf{E}_i(\mathbf{k}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_i(\mathbf{k}, \omega) = -\mu_0 \omega^2 \mathbf{P}_i(\mathbf{k}, \omega) \quad (B.6)$$

Polarisation induite linéaire

Considérons la i ème composante ($i=x, y$ ou z en cartésien par exemple) de la polarisation induite linéaire. En gardant en tête que $\mathcal{R}_{ij}(\tau) = 0$ si $\tau < 0$, il vient :

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_i(\mathbf{r}, \omega) &= \int_{\mathbb{R}} dt \mathbf{P}_i(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} \\
&= \epsilon_0 \sum_j \int_{\mathbb{R}} dt \int_0^\infty dt' e^{i\omega t} \mathbf{R}_{ij}(t') \mathbf{E}_j(\mathbf{r}, t - t') \\
&= \epsilon_0 \sum_j \int_{\mathbb{R}} dt e^{i\omega t} \left(\int_{-\infty}^t d\tau \mathbf{R}_{ij}(t - \tau) \mathbf{E}_j(\mathbf{r}, \tau) \right) \\
&= \epsilon_0 \sum_j \int_{\mathbb{R}} dt e^{i\omega t} \left(\int_{\mathbb{R}} d\tau \mathbf{R}_{ij}(t - \tau) \mathbf{E}_j(\mathbf{r}, \tau) \right) \\
&= \epsilon_0 \sum_j \int_{\mathbb{R}} d\tau \mathbf{E}_j(\tau) \underbrace{\left(\int_{\mathbb{R}} dt \mathbf{R}_{ij}(t - \tau) e^{i\omega(t-\tau)} \right)}_{=\chi_{ij}(\omega)} e^{i\omega\tau} \\
&= \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}(\omega) \underbrace{\int_{\mathbb{R}} d\tau \mathbf{E}_j(\tau) e^{i\omega\tau}}_{=\mathbf{E}_j(\omega)} \\
&= \epsilon_0 \chi_{ij}(\omega) \mathbf{E}_j(\omega)
\end{aligned}$$

En convention d'Einstein où on somme implicitement sur les indices qui se répètent (ici j)

Polarisation non linéaire d'ordre 2

D'après 2.30, pour un champ de la forme :

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_{1 \times 2}(z, \omega) &= \frac{u_1(z)}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_1 z} \delta(\omega - \omega_1) + \frac{u_2(z)}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_2 z} \delta(\omega - \omega_2) + \left(\frac{u_1(z)}{\sqrt{2\pi}} \right)^* e^{-ik_1 z} \delta(-\omega - \omega_1) \\
&\quad + \left(\frac{u_2(z)}{\sqrt{2\pi}} \right)^* e^{-ik_2 z} \delta(-\omega - \omega_1)
\end{aligned} \tag{B.7}$$

La polarisation non linéaire d'ordre 2 s'exprime :

$$\mathbf{P}_{1 \times 2}(z, t) = \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{d\omega''}{2\pi} \chi^{(2)}(\omega', \omega'') \mathbf{E}_{1 \times 2}(z, \omega') \mathbf{E}_{1 \times 2}(z, \omega'') e^{-i(\omega' + \omega'')t}$$

où $\forall(\omega', \omega'') \in \mathbb{R}^2$:

$$\begin{aligned}
 E_{1 \times 2}(z, \omega') E_{1 \times 2}(z, \omega'') = & \frac{u_1(z)^2}{2\pi} e^{2ik_1 z} \delta(\omega' - \omega_1) \delta(\omega'' - \omega_1) \\
 & + \frac{u_2(z)^2}{2\pi} e^{2ik_2 z} \delta(\omega' - \omega_2) \delta(\omega'' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)u_2(z)}{2\pi} e^{i(k_1+k_2)z} \delta(\omega' - \omega_1) \delta(\omega'' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)u_2(z)}{2\pi} e^{i(k_1+k_2)z} \delta(\omega'' - \omega_1) \delta(\omega' - \omega_2) \\
 & + \frac{|u_1(z)|^2}{2\pi} \delta(\omega' - \omega_1) \delta(-\omega'' - \omega_1) \\
 & + \frac{|u_2(z)|^2}{2\pi} \delta(\omega' - \omega_2) \delta(-\omega'' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)u_2(z)^*}{2\pi} e^{i(k_1-k_2)z} \delta(\omega' - \omega_1) \delta(-\omega'' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)u_2(z)^*}{2\pi} e^{i(k_1-k_2)z} \delta(\omega'' - \omega_1) \delta(-\omega' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)^{*2}}{2\pi} e^{-2ik_1 z} \delta(-\omega' - \omega_1) \delta(-\omega'' - \omega_1) \\
 & + \frac{u_2(z)^{*2}}{2\pi} e^{-2ik_2 z} \delta(-\omega' - \omega_2) \delta(-\omega'' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)^*u_2(z)}{2\pi} e^{i(-k_1+k_2)z} \delta(-\omega' - \omega_1) \delta(\omega'' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)^*u_2(z)}{2\pi} e^{i(-k_1+k_2)z} \delta(-\omega'' - \omega_1) \delta(\omega' - \omega_2) \\
 & + \frac{|u_1(z)|^2}{2\pi} \delta(-\omega' - \omega_1) \delta(\omega'' - \omega_1) \\
 & + \frac{|u_2(z)|^2}{2\pi} \delta(-\omega' - \omega_2) \delta(\omega'' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)^*u_2(z)^*}{2\pi} e^{-i(k_1+k_2)z} \delta(-\omega' - \omega_1) \delta(-\omega'' - \omega_2) \\
 & + \frac{u_1(z)^*u_2(z)^*}{2\pi} e^{-i(k_1+k_2)z} \delta(-\omega'' - \omega_1) \delta(-\omega' - \omega_2)
 \end{aligned}$$

Par intégration de fonctions de Dirac, il va rester 16 termes dans l'expression temporelle de la polarisation non linéaire. Ainsi, le produit d'un champ "duochromatique" - donc à 4 composantes fréquentielles en comptant les négatives - avec lui-même va créer 16 composantes fréquentielles ! Et en général toutes distinctes des fréquences d'origine. En effet, par exemple pour le premier terme :

$$\begin{aligned}
P_{1 \times 2}^{\omega_1, \omega_1}(z, t) &= \epsilon_0 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{d\omega''}{2\pi} \chi^{(2)}(\omega', \omega'') \frac{u_1(z)^2}{2\pi} e^{2ik_1 z} \delta(\omega' - \omega_1) \delta(\omega'' - \omega_1) e^{-i(\omega' + \omega'')t} \\
&= \epsilon_0 \frac{u_1(z)^2}{2\pi} e^{2ik_1 z} \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega'}{2\pi} \delta(\omega' - \omega_1) e^{-i\omega' t} \left(\int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega''}{2\pi} \chi^{(2)}(\omega', \omega'') \delta(\omega'' - \omega_1) e^{-i\omega'' t} \right) \\
&= \epsilon_0 \frac{u_1(z)^2}{2\pi} e^{2ik_1 z} \int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega'}{2\pi} \delta(\omega' - \omega_1) e^{-i\omega' t} \frac{1}{2\pi} \chi^{(2)}(\omega_1, \omega'') e^{-i\omega_1 t} \\
&= \epsilon_0 \frac{u_1(z)^2}{(2\pi)^3} e^{2ik_1 z} \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_1) e^{-2i\omega_1 t}
\end{aligned}$$

En conclusion,

$$\begin{aligned}
P_{1 \times 2}(z, t) = & \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_1) \frac{u_1(z)^2}{(2\pi)^3} e^{2ik_1 z} e^{-2i\omega_1 t} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_2, \omega_2) \frac{u_2(z)^2}{(2\pi)^3} e^{2ik_2 z} e^{-2i\omega_2 t} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_1, -\omega_1) \frac{u_1(z)^{\star 2}}{(2\pi)^3} e^{-2ik_1 z} e^{2i\omega_1 t} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_2, -\omega_2) \frac{u_2(z)^{\star 2}}{(2\pi)^3} e^{-2ik_2 z} e^{2i\omega_2 t} \\
& + \epsilon_0 \left(\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) + \chi^{(2)}(\omega_2, \omega_1) \right) \frac{u_1(z)u_2(z)}{(2\pi)^3} e^{i(k_1+k_2)z} e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} \\
& + \epsilon_0 \left(\chi^{(2)}(-\omega_1, -\omega_2) + \chi^{(2)}(-\omega_2, -\omega_1) \right) \frac{u_1(z)^{\star}u_2(z)^{\star}}{(2\pi)^3} e^{-i(k_1+k_2)z} e^{i(\omega_1+\omega_2)t} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, -\omega_2) \frac{u_1(z)u_2(z)^{\star}}{(2\pi)^3} e^{i(k_1-k_2)z} e^{i(-\omega_1+\omega_2)t} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_1, \omega_2) \frac{u_1(z)u_2(z)^{\star}}{(2\pi)^3} e^{i(k_1-k_2)z} e^{i(\omega_1-\omega_2)t} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_1, \omega_2) \frac{u_1(z)^{\star}u_2(z)}{(2\pi)^3} e^{i(-k_1+k_2)z} e^{i(\omega_1-\omega_2)t} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, -\omega_2) \frac{u_1(z)^{\star}u_2(z)}{(2\pi)^3} e^{i(k_1-k_2)z} e^{i(-\omega_1+\omega_2)t} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, -\omega_1) \frac{|u_1(z)|^2}{(2\pi)^3} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_1, \omega_1) \frac{|u_1(z)|^2}{(2\pi)^3} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_2, -\omega_2) \frac{|u_2(z)|^2}{(2\pi)^3} \\
& + \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_2, \omega_2) \frac{|u_2(z)|^2}{(2\pi)^3}
\end{aligned} \tag{B.8}$$

En vertu de l'invariance de la susceptibilité par permutation, i.e $\chi^{(2)}(\omega, \omega') = \chi^{(2)}(\omega', \omega)$, et de la propriété $\chi^{(2)}(\omega, \omega')^{\star} = \chi^{(2)}(-\omega', -\omega)$ nous obtenons le résultat du mémoire 2.41