



Université Louis Pasteur de Strasbourg



Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE

Présentée à

L'Université Louis Pasteur de Strasbourg

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg I)

(Spécialité : Optique Non linéaire)

Par

Abdelkrim BENABBAS

Dynamique Femtoseconde de Nanostructures Métalliques

Soutenue le 26 novembre 2004 devant le Jury composé de :

Mme	Antigoni ALEXANDROU	Rapporteur externe
M.	Fabrice VALLÉE	Rapporteur externe
Mme	Anne-Sophie CORDAN	Rapporteur interne
M.	Jean-Yves BIGOT	Directeur de thèse
M.	Bruno PALPANT	Examineur
M.	Charles HIRLIMANN	Examineur

Table de matières

Liste des Figures	iv
1 Réponse optique et excitations élémentaires dans les métaux nobles et leurs nanostructures	5
1.1 Description collective du gaz d'électrons : Plasmons	6
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) .	16
1.2.1 Fonction diélectrique longitudinale	20
1.2.2 Approximation de la phase aléatoire (RPA)	23
1.3 Cas des solides cristallins (métaux nobles)	24
1.3.1 Contributions intrabandes (modèle de Drude)	27
1.3.2 Contribution interbande	28
1.4 Cas des agrégats de métaux nobles	37
1.4.1 Etat fondamental	38
1.4.2 Réponse optique dans le cadre de la TDLDA	40
1.5 Aspects Dynamiques	48
1.5.1 Interaction électron-électron	49
1.5.2 Interaction électron-phonon (Modèle à deux bains)	52
2 Théorie de la diffraction de la lumière par des réseaux métalliques sub-longueur d'onde	54
2.1 Plasmons de surface	55
2.2 Anomalies de Wood	61
2.3 Transmission exaltée de la lumière par des films métalliques structurés périodiquement	63
2.4 Théorie de la diffraction dynamique	67
2.5 Cas des réseaux unidimensionnels	70
2.6 Modèle analytique	74
3 Protocoles Expérimentaux et Echantillons	81
3.1 Propagation des impulsions laser ultrabrèves	81

3.1.1	Dispersion [72,73]	82
3.1.2	Automodulation de phase	85
3.1.3	Autofocalisation	88
3.2	Génération des impulsions laser ultrabrèves [74]	89
3.2.1	Milieu de gain	91
3.2.2	Blocage de modes [76]	92
3.2.3	Compensation de la dispersion de la vitesse de groupe [73]	96
3.3	Amplification d'impulsions à dérive de fréquence (CPA) [79]	99
3.4	Montage laser	100
3.4.1	Oscillateur Saphir dopé au Titane	100
3.4.2	Amplificateur régénératif	102
3.4.3	Génération d'un continuum	103
3.5	Dispositif expérimental	104
3.5.1	Technique pompe-sonde	104
3.5.2	Montage Microscope confocal	106
3.5.3	Montage pompe-sonde	108
3.6	Caractérisation des impulsions [80]	108
3.6.1	Autocorrélation en intensité	108
3.6.2	Caractérisation de la dérive en fréquence (chirp) de la sonde	111
3.7	Elaboration de structures de trous sub-longueur d'onde par FIB [84]	113
4	Résultats et discussions	117
4.1	Cas des films métalliques	117
4.1.1	Détermination de la fonction diélectrique de l'or	117
4.1.2	Dynamique femtoseconde des films d'or	122
4.2	Cas des réseaux de trous sub-longueur d'onde	139
4.2.1	Propriétés linéaires de la transmission par les réseaux de trous sub-longueur d'onde	139
4.2.2	Dynamique femtoseconde des réseaux de trous sub-longueurs d'onde	150
5	Conclusion et perspectives	164

Liste des Figures

1.1	Relation de dispersion typique d'un métal dans le modèle du Jellium [1] . .	15
1.2	Les points de symétrie dans la première zone de Brillouin des métaux nobles	31
1.3	Structure de bandes de l'or selon le calcul de Christensen et Seraphin [19] .	31
1.4	Structure de bandes de l'argent selon le calcul de Christensen [20]	32
1.5	Détail des bandes de l'argent au voisinage du point de symétrie L	33
1.6	Comparaison des sections efficaces de photoabsorption calculées par la TDLDA avec celles de la théorie de Mie pour les agrégats libres d'or	45
1.7	Comparaison des sections efficaces de photoabsorption calculées par la TDLDA avec celles de la théorie de Mie pour les agrégats libres d'argent	45
1.8	Comparaison des sections efficaces de photoabsorption calculées par la TDLDA avec celles de la théorie de Mie pour les agrégats d'or dans une matrice d'alumine	47
1.9	Comparaison des sections efficaces de photoabsorption calculées par la TDLDA avec celles de la théorie de Mie pour les agrégats d'argent insérés dans une matrice d'alumine	47
2.1	Schéma de plasmon de surface (profil exponentiel) sur une interface diélectrique/métal	56
2.2	Relation de dispersion d'un plasmon de surface dans le cas d'une interface plane métal/diélectrique	58
2.3	(a) Relation de dispersion des PPSs dans le cas d'une interface métal/diélectrique modulée périodiquement où on voit clairement des bandes interdites. La ligne droite représente la relation de dispersion des photons incidents. (b) Relation de dispersion expérimentale des PPSs observée dans le cas d'un réseau d'or. [38]	60
2.4	Vue au microscope électronique à balayage d'un réseau de trous gravé sur un film d'argent	64
2.5	(d'après[48]), Spectre de transmission d'un réseau de trous sub-longueur d'onde dans un film d'argent déposé sur un substrat de verre (Période : 600 nm, diamètre des trous : 150 nm, épaisseur de film : 200 nm). Les marques verticales en continue indiquent les modes plasmons et celles en pointillé indiquent les anomalies de Wood	65

2.6	Schéma du réseau de fentes utilisé dans les calculs	71
3.1	Automodulation de phase d'un faisceau gaussien dans un milieu avec $n_2 > 0$. (a) Le faisceau initial. (b) La répartition temporelle des fréquences générées. (c) Les modifications apportées aux oscillations de l'impulsion traversant ce milieu	86
3.2	Autofocalisation d'un faisceau laser traversant un milieu non linéaire avec $n_2 > 0$	89
3.3	Éléments de base d'une cavité laser femtoseconde	90
3.4	Laser femtoseconde Titane : Saphir	90
3.5	Évolution temporelle de l'intensité de sortie d'un laser continu multimodes .	93
3.6	(a) Train de paquets d'onde d'un laser femtoseconde bloqué en modes. (b) Modes longitudinaux de la cavité laser	93
3.7	Compresseur optique constitué d'une paire de prismes	97
3.8	Compresseur optique constitué de quatre prismes	97
3.9	Compresseur optique constitué de deux réseaux de diffraction	98
3.10	Étireur d'impulsions à deux réseaux	98
3.11	Spectres d'absorption et d'émission des ions Ti^{3+} dans le cristal $Ti : Sa$. .	101
3.12	Cavité du laser $Ti : Sa$ (Tsunami de Spectra Physics)	102
3.13	Montage pompe-sonde	105
3.14	Montage Microscope Confocal	107
3.15	Schéma d'un autocorrélateur optique en configuration non-colinéaire	109
3.16	courbe d'autocorrélation de l'impulsion délivrée par le Spitfire	110
3.17	Montage pompe-sonde basé sur l'absorption à deux photons dans un cristal de ZnS pour la caractérisation du chirp du continuum spectral	112
3.18	retard de groupe du continuum spectral en fonction de la longueur d'onde .	112
3.19	(a) Signaux et dégâts produits par interaction du faisceau d'ions focalisé avec un échantillon. (b) L'appareil FIB :	114
3.20	Image MEB d'un réseau de trous sub-longueur d'onde gravé sur un film polycristallin d'or de 250 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de Al_2O_3 .	115
4.1	Détail de la structure de bandes de l'or au voisinage du point de symétrie L [16]	119
4.2	Parties réelle (pointillés) et imaginaire (trait plein) de la contribution interbande à la fonction diélectrique de l'or, calculées en utilisant le modèle de Rosei développé au paragraphe (1.3.2)	120
4.3	Parties réelle (trait plein) et imaginaire (pointillés) de la Fonction diélectrique de l'or déterminée expérimentalement.	121
4.4	(a) Variation de la fonction de distribution correspondant à une variation de température $\Delta T_e = 100K$, (b) Variations des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculées pour la même variation de la température, (c) Transmission et réflexion différentielles calculées pour la même variation de la température. Les courbes larges spectralement et de très faibles amplitudes représentent schématiquement les contributions athermales.	126

4.5	Spectres de réflexion (a) et de transmission (b) différentielles mesurés pour différents retards entre la pompe et la sonde d'un film d'or de 29 nm déposé sur un substrat de saphir. La densité d'énergie de la pompe est $220 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.	127
4.6	Spectres de réflexion différentielle normalisée (a) et de transmission différentielle normalisée (b) d'un film d'or de 29 nm d'épaisseur correspondants à deux densités d'énergie. Le retard entre pompe et sonde est 1 ps	128
4.7	Spectres de la réflexion différentielle normalisée (a) et de la transmission différentielle normalisée (b) calculés pour deux changements de température électronique $\Delta T_e = 20K$ et $\Delta T_e = 300K$	129
4.8	Evolution temporelle de la réflexion différentielle (trait plein) et de la transmission différentielle (pointillés) d'un film d'or de 29 nm d'épaisseur ainsi que les variations de la fonction diélectrique correspondantes $\Delta\epsilon_1$ (trait plein) et $\Delta\epsilon_2$ (pointillées). La densité d'énergie d'excitation est $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$	131
4.9	Reflexion (a) et transmission (b) différentielles normalisées d'un film d'or de 29 nm mesurées à $\lambda = 510$ nm. La densité d'énergie d'excitation est $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. La courbe en pointillés représente le signal de corrélation croisée pompe-sonde.	132
4.10	Evolution temporelle de la réflexion différentielle normalisée mesurée à $\lambda = 510$ nm pour différentes densités d'énergie d'excitation	134
4.11	Evolution temporelle de la transmission différentielle mesurée à $\lambda = 615$ nm. La densité d'énergie d'excitation est $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$	135
4.12	Evolution temporelle de la transmission différentielle du film d'or (29 nm) à $\lambda = 590$ nm mesurée pour différentes densités d'énergie de pompe. (a) $I_p = 30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, (b) $I_p = 90 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. (c) $I_p = 220 \mu\text{J}/\text{cm}^2$	136
4.13	Spectres de réflexion différentielle normalisée d'un film mince d'or de 29 nm d'épaisseur (pointillés) et d'un film d'or épais de 230 nm d'épaisseur (trait plein) correspondants à un retard pompe-sonde égale à 1 ps. La densité d'énergie de pompe est $500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$	138
4.14	Spectres de transmission mesuré (trait plein) et calculé (pointillés) d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir avec les paramètres $a = 300$ nm, $d = 177$ nm, $h = 230$ nm.	140
4.15	Spectres de réflexion (pointillés) et d'absorption (trait plein) du même réseau de la figure 4.14	141
4.16	Mêmes spectres que ceux de la figure 4.14 en échelle logarithmique.	143
4.17	Spectres de transmission (a) et de réflexion (b) calculés d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir pour différentes valeurs de l'épaisseur du film h , avec $a = 300$ nm et $d = 100$ nm. Dans ce calcul la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or est considérée égale à zéro.	145
4.18	Spectres de transmission et de réflexion calculés de la même structure que pour la figure 4.17, mais en prenant cette fois-ci la fonction diélectrique exacte de l'or	147

4.19 Spectres de transmission calculés d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir ($\epsilon_{III} = 3.2$) en fonction de la constante diélectrique du milieu adjacent ϵ_I , avec $a = 300$ nm et $d = 100$ nm, $h=100$ nm. (a) $\epsilon_I \leq \epsilon_{III}$, (b) $\epsilon_I \geq \epsilon_{III}$	150
4.20 Spectres de transmission différentielle mesurés d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir (a) ou de verre (b), pour différents retards entre la pompe et la sonde. Les paramètres du réseau (Au/ Al_2O_3) sont $a = 300$ nm, $d = 177$ nm, $h = 230$ nm et ceux du réseau (Au/verre) sont $a = 350$ nm, $d = 175$ nm, $h = 230$ nm. La densité d'énergie de la pompe est $250 \mu\text{J}/\text{cm}^2$	153
4.21 Spectres de transmission différentielle typiques des deux réseaux de la figure 4.20	154
4.22 Variations typiques de la fonction diélectrique d'un film d'or de 29 nm extraites à partir des mesures de transmission et de réflexion différentielles . .	155
4.23 Variations spectrales des coefficients t_1 , t_2 , r_1 , r_2 définis dans l'équation (4.5)	157
4.24 Spectres de la transmission différentielle calculés (a) et mesurés (b) d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir correspondants à différents retards entre la pompe et la sonde. Les paramètres du réseau sont $a = 300$ nm, $d = 177$ nm, $h = 230$ nm.	159
4.25 Spectre de la réflexion différentielle normalisée (trait plein) du même réseau de la figure 4.24 calculé pour un retard de 2 ps. La transmission du réseau est représentée en pointillés.	160
4.26 (a) Spectre de la transmission du même réseau que celui de la figure 4.24 calculé en utilisant la fonction diélectrique de l'or calculée à partir du modèle de Rosei. (b) Spectres de la transmission différentielle calculés à différentes températures électroniques en utilisant le modèle de Rosei.	162
4.27 Evolution temporelle de la transmission différentielle à différentes longueurs d'onde autour de la résonance située à 530 nm	163
4.28 Evolution temporelle de la transmission différentielle du réseau à $\lambda = 540$ nm pour différentes densités d'énergie d'excitation.	164

Remerciements

J'ai effectué ce travail de thèse dans le Groupe d'Optique Non-Linéaire et Optoélectronique (GONLO), à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Jean-Yves BIGOT pour m'avoir accueilli et encadré au cours de ces 3 années. Il a toujours su se montrer disponible pour aider sur la manip ou donner des explications et ce malgré ses diverses responsabilités. Son enthousiasme face aux évolutions de l'expérience m'a toujours impressionné. J'ai énormément appris à ces cotés et ce fut un grand plaisir de travailler avec une personne d'une si grande qualité scientifique.

Je voudrai aussi exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à Bernard CARRIERE et Marc DRILLON, Directeurs successifs de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie chaleureusement les membres de mon jury : Antigoni ALEXANDROU, Anne-sophie CORDAN, Fabrice VALLEE, Charles HIRLIMANN et Bruno PALPANT pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Je remercie également Paul-Antoine HERVIEUX qui m'a fait découvrir le formalisme élégant de TDDFT. J'ai particulièrement apprécié ces nombreuses et précieuses explications concernant la théorie de la réponse optique des agrégats métalliques; Valérie HALTE pour sa gentillesse et ses nombreux conseils. Elle a toujours su se montrer disponible pour m'aider sur le montage expérimental; Luka GUIDONI pour son aide et ses explications concernant le fonctionnement des lasers femtosecondes; Peter N. SAETA pour sa

disponibilité et sa gentillesse, ainsi que pour sa conception des différents programmes qui nous ont permis une grande flexibilité dans l'acquisition et le traitement des données expérimentales. J'ai beaucoup appris à ces coté sur la programmation en Igor et en C++; Michèle ALBRECHT pour sa gentillesse et sa bonne humeur ainsi que pour son aide dans le domaine de l'électronique ; Olivier CRUGET pour sa disponibilité et pour ses compétences en optique; Daniel ACKER pour son aide à la conception et à la réalisation des différentes pièces indispensables pour le bon fonctionnement de la manip; T.W. EBBESEN pour son accueil dans son laboratoire à L'institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaire; Aloyse DEGIRON pour l'élaboration des échantillons que nous avons étudiées ainsi que pour ses explications concernant le fonctionnement du FIB; Jean-Luc REHSPRINGER pour sa sympathie et ses explications concernant la synthèse des nanoparticules d'or; Gabi et Sébastien pour la caractérisations des échantillons par MET.

Je remercie Janine JOSEPH et Jeannine DRIVON pour leur patience, leur gentillesse et leur aide dans les taches administratives.

Je remercie Pascal DIDIER, Leandro ANDRADE, Mircea VOMIR, Abdelghani LARAOUI ainsi que tous mes collegues les thésards pour l'ambiance particulièrement détendue et leur aide en toutes circonstances.

Je remercie également mes amis, Abelhakim, Boumedianne, Rachid, Abdelatif MESSAOUDI, Faouzi GRADI pour leurs encouragements et leur soutien et je remercie tout particulièrement Adel BENCHABANE et Adel BEGHIDJA pour leur aide dans les dernières étapes de la rédaction du manuscrit.

Enfin, j'adresse un merci particulier à mes amis, ma famille et en particulier à

x

mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études et sans lesquelles je n'aurais probablement pas pu continuer dans cette voie.

Introduction

Grâce au développement de la technologie des lasers femtosecondes, les techniques de spectroscopie résolue en temps se sont révélées être des outils incontournables pour l'étude de l'évolution temporelle et de la dynamique de relaxation des systèmes issus de différentes disciplines telles que la physique, la chimie et la biologie.

Dans les systèmes métalliques par exemple, en raison de la grande différence entre la chaleur spécifique du gaz électronique et celle du réseau cristallin, la spectroscopie femtoseconde permet de séparer temporellement les réponses non linéaires de ces deux systèmes et de suivre directement la dynamique de thermalisation des électrons de conduction.

Cette technique est d'autant plus prometteuse pour l'étude des nanostructures métalliques. Dans de tels systèmes à basse dimensionnalité, la brisure de la symétrie à l'interface et le confinement diélectrique permettent d'induire des résonances de morphologie appelées des résonances de plasmons de surface et qui consistent en des oscillations cohérentes de la densité électronique à la surface de la nanostructure. Ces résonances sont fortement amorties (leurs durées de vie dans les nanostructures des métaux nobles sont de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes). Ces processus peuvent être résonnants dans le domaine optique et donnent naissance à une exaltation des réponses optiques linéaires et non linéaires comme dans le cas des nanoparticules des métaux nobles. Les caractéristiques temporelles et spectrales de ces résonances dépendent à la fois du métal et du milieu environnant. Ces propriétés optiques exaltées sont attractives car elles peuvent être utilisées comme des sondes locales (pour l'imagerie des tissus biologiques par exemple). Alternative-ment on peut élaborer des nanostructures possédant des réponses optiques spécifiques. C'est

le cas des réseaux périodiques bidimensionnels de trous sub-longueur d'onde imprimés sur des films métalliques. Ce type de structure peut transmettre de la lumière avec une efficacité supérieure de deux ordres de grandeurs à celle que prédit les théories traditionnelles de la diffraction de la lumière par des ouvertures sub-longueur d'onde. L'efficacité peut même être supérieure à la surface occupée par les trous, c'est à dire même la lumière qui tombe à côté des trous peut ressortir de l'autre côté de l'échantillon. Cette transmission extraordinaire est due au couplage de la lumière incidente avec les plasmons de surface en formant ce qu'on appelle des plasmons polaritons de surface. Les spectres de transmission contiennent des pics correspondants aux modes de ces plasmons polaritons de surface et qui dépendent de la symétrie et du paramètre du réseau périodique. Ceci donne une grande flexibilité dans le contrôle des propriétés optiques de ces structures et ouvre des perspectives intéressantes dans leurs applications en optique intégrée. En plus, en tenant compte des développements actuels des techniques des impulsions laser ultra-brèves, on peut envisager des composants ultrarapides comme des commutateurs optiques ou des éléments magnéto-optiques efficaces.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à l'étude de la dynamique femtoseconde des nanostructures des métaux nobles (l'or principalement) et nous nous sommes intéressés plus particulièrement, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Professeur T. W. Ebbesen du laboratoire des nanostructures de l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS), à la dynamique ultrarapide de la transmission exaltée des réseaux de trous sub-longueur d'onde imprimés sur des films d'or opaques.

Dans le premier chapitre de ce rapport nous décrivons les métaux nobles dans le modèle du " Jellium " . Cette démarche nous permettra d'étudier deux phénomènes

très importants dans ces systèmes : l'écrantage et les oscillations collectives (plasmons). Ensuite nous présenterons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT). Nous verrons ensuite que le formalisme de l'approximation de la phase aléatoire (RPA) est un cas particulier de cette théorie générale et nous utiliserons le modèle de Rosei pour calculer les contributions interbandes aux fonctions diélectriques de l'or et de l'argent. Enfin, nous développerons un modèle numérique basé sur la TDDFT, dans sa version d'approximation locale du terme d'échange-corrélation (TDLDA) pour décrire la réponse optique linéaire des agrégats des métaux nobles.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les notions physiques qui nous permettront de comprendre les différents processus impliqués dans l'exaltation de la transmission de la lumière par les réseaux de trous sub-longueur d'onde. Ensuite nous rappellerons et nous discuterons les principaux résultats de la première expérience qui a mis en évidence ce phénomène. Après un bref rappel de la théorie de la diffraction dynamique nous développerons un modèle semi-analytique basé sur la théorie de la diffraction dynamique, pour identifier et clarifier les différents mécanismes mis en jeu dans la transmission " extraordinaire " à travers les réseaux métalliques sub-longueur d'onde. Ce modèle nous permettra par la suite d'étudier la dépendance des résonances de la transmission exaltée en fonction des différents paramètres de la structure.

Les premières parties du troisième chapitre seront consacrées aux notions de base concernant la génération, la propagation et la caractérisation des impulsions laser ultra brèves ainsi qu'à la description des montages que nous avons utilisé pour nos expériences. La dernière partie sera destinée à la description à la méthode d'élaboration des différents

échantillons que nous avons utilisés dans nos mesures.

Le dernier chapitre sera dédié à l'étude des propriétés optiques statiques et dynamiques des réseaux de trous. Dans un premier temps nous montrerons les résultats obtenus sur les films minces d'or. Ces études nous permettront d'obtenir la dynamique spectro-temporelle de la fonction diélectrique complexe de l'or au voisinage des transitions interbandes. Nous utiliserons ces résultats pour interpréter le comportement dynamique des deux types de résonances présentes dans les spectres de la transmission linéaire des réseaux de trous.

Chapitre 1

Réponse optique et excitations élémentaires dans les métaux nobles et leurs nanostructures

Dans ce chapitre, nous allons étudier certains aspects de la description des métaux nobles et leurs agrégats en terme d'excitations élémentaires (quasi-particules, plasmons, phonons) qui interagissent, les unes avec les autres. En particulier, nous verrons comment traiter les réponses optiques linéaire et non linéaire de ces systèmes. Dans la première partie, nous décrirons les métaux nobles dans le modèle du "Jellium", cela nous permettra d'étudier deux phénomènes très importants dans ces systèmes, l'écrantage coulombien et les oscillations collectives (plasmons). Dans la deuxième partie, nous exposerons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT), qui constitue, à l'heure actuelle, une technique très puissante pour décrire le problème à N-corps. Nous

l'utiliserons ensuite pour l'étude de la réponse linéaire d'un système soumis à une perturbation extérieure et nous verrons que l'approximation de la phase aléatoire (en anglais "Random Phase Approximation" "RPA") est un cas particulier de cette théorie générale. La RPA sera utilisée dans la troisième partie pour calculer et discuter les fonctions diélectriques de l'or et de l'argent dans la gamme spectrale optique. Dans la quatrième partie, nous développerons un modèle numérique basé sur la TDDFT, dans sa version d'approximation locale de l'échange-corrélation (TDLDA), pour décrire la réponse optique linéaire des agrégats de métaux nobles. Enfin, dans la dernière partie nous aborderons brièvement certains aspects de la dynamique de relaxation des électrons dans des systèmes métalliques soumis à des impulsions laser ultrabrèves.

1.1 Description collective du gaz d'électrons : Plasmons

Un plasma neutre est un gaz de particules chargées en mouvement dans un fond de particules de charge opposée. Dans un tel système des oscillations collectives de la densité de charge peuvent se produire. Pour déterminer la fréquence fondamentale de ces oscillations, on suppose qu'on déplace une partie de la charge totale d'une distance x . La polarisation induite dans le plasma ($\mathbf{P} = en\mathbf{x}$), où e et n sont la charge et la densité de ces particules respectivement, donne lieu à un champ électrique ($\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}$) qui agit sur les charges déplacées comme une force de rappel $e\mathbf{E}$. Le mouvement de ces charges peut être décrit par l'équation de Newton ($m\frac{d^2x}{dt^2} = -4\pi ne^2x$). C'est l'équation d'un oscillateur harmonique de fréquence

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m}} \quad (1.1)$$

qu'on appelle la *fréquence du plasma*.

Dans les systèmes métalliques, l'interaction coulombienne est responsable d'effets à longue et à courte portées. Les effets à longue portée sont à l'origine d'un mouvement collectif des électrons, qu'on appelle oscillation de plasma. Ces oscillations collectives ne se manifestent qu'au-delà d'une longueur l_c , appelée longueur d'écrantage. Pour des distances inférieures à l_c , les électrons sont assimilés à des quasi-particules individuelles habillées d'un nuage dû aux autres électrons. Ces quasi-particules possèdent une masse effective (renormalisée) et n'interagissent entre elles que par l'intermédiaire d'une interaction résiduelle.

Pour comprendre certains aspects de ce comportement collectif des électrons dans les systèmes métalliques, commençons par la description d'un métal dans le modèle le plus simple : *modèle du Jellium*. Considérons une assemblée de N électrons de masse m et de charge $-e$ (interagissant entre eux *via* le potentiel coulombien) en présence d'un fond continu de charges positives, censé modéliser les ions du solide, qui assurent l'électroneutralité. Le gaz d'électrons dans le solide devient, dans ce cas, un gaz homogène invariant par translation, ce qui facilite beaucoup les calculs lorsque l'on passe dans l'espace réciproque (ω, \mathbf{q}) . Dans ce modèle, le Hamiltonien du système est :

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

où \mathbf{r}_i et \mathbf{p}_i sont les coordonnées et les quantités de mouvement des électrons. Il est préférable d'exprimer le terme d'interaction coulombienne en fonction des fluctuations de la densité du gaz électronique.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (1.3)$$

Où $\rho(\mathbf{r})$ est l'opérateur densité au point \mathbf{r} et $\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}$ est la fluctuation autour de la

densité électronique moyenne $\rho_0 = n$; Ω est le volume du système. Par analyse de Fourier, on obtient dans l'espace des moments [1]

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} \sum_{\mathbf{q}} \frac{2\pi e^2}{\Omega q^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} - 2\pi n e^2 \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \quad (1.4)$$

Les sommations sont telles que $\mathbf{q} \neq 0$: le cas $\mathbf{q} = 0$ correspond à la contribution de la densité de charge moyenne ρ_0 qui s'annule avec celle des ions positifs du réseau. Donc H peut s'écrire comme

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{v_{\mathbf{q}}}{2\Omega} (\rho_{\mathbf{q}}^+ \rho_{\mathbf{q}} - N) \quad (1.5)$$

Où

$$v_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (1.6)$$

est la transformée de Fourier de l'interaction coulombienne. La longue portée de l'interaction coulombienne entre les électrons est à l'origine de deux phénomènes très importants dans le comportement collectif du gaz électronique : l'écrantage et les oscillations collectives, que nous allons décrire un peu plus en détail dans les paragraphes qui suivent.

Le phénomène d'écrantage peut s'expliquer de la manière suivante : supposons qu'il existe un déséquilibre de la distribution de charges en un point quelconque dans le plasma, par exemple un excès de charge positive. Par conséquent, les électrons auront la tendance à se concentrer dans cette région, car ils répondent rapidement au potentiel attractif correspondant à l'excès de la charge positive. De cette manière, les électrons *écrantent* l'influence du déséquilibre de charge et restaurent la neutralité locale dans le plasma. Une première estimation de l'importance de l'écrantage dans les plasmas quantiques peut être obtenue par un calcul dans l'approximation de Thomas-Fermi de la réponse électronique à

une charge statique[1]. Ces auteurs ont montré que le potentiel net dû à une charge e placée à l'origine dans le plasma est donné par

$$\varphi(r) = \frac{e^2}{r} \exp(-k_{TF}r) \quad (1.7)$$

Où k_{TF} est le vecteur d'onde d'écrantage de Thomas-Fermi

$$k_{TF} = \left(\frac{6\pi n e^2}{E_F} \right)^{1/2} \quad (1.8)$$

E_F étant l'énergie de Fermi du gaz électronique. Ainsi, la polarisation induite par la charge agit pour écranter son propre champ à une distance $l_{TF} = k_{TF}^{-1}$. Pour les densités électroniques métalliques, l_{TF} est de l'ordre de la distance entre électrons. L'écrantage est donc très efficace.

Considérons maintenant chaque électron comme une source locale de déséquilibre de charge. Alors, cet électron nu polarise et repousse les autres électrons à cause de la répulsion coulombienne et l'interaction d'échange; ce qui réduit la probabilité de trouver d'autres électrons dans son voisinage immédiat. Ainsi, l'électron entraîne avec lui "un nuage de trou" et se comporte comme une quasi-particule caractérisée par une relation de dispersion. Grâce à l'effet d'écrantage, l'interaction coulombienne entre les électrons nus devient une interaction effective écrantée entre les nouvelles quasi-particules et qui est donnée dans l'approximation Thomas-Fermi par un potentiel de Yukawa (équation (1.7)).

Comme les oscillations collectives longitudinales peuvent se produire dans le gaz d'électrons, il est naturel d'essayer de transformer le Hamiltonien en une forme qui contient une partie explicite d'oscillateurs harmoniques de la forme : $\frac{1}{2} \left(\Pi_{\mathbf{q}}^\dagger \Pi_{\mathbf{q}} + \omega_p^2 Q_{\mathbf{q}}^\dagger Q_{\mathbf{q}} \right)$, où $Q_{\mathbf{q}}$ sont des coordonnées collectives appropriées, $\Pi_{\mathbf{q}}$ leurs moments conjugués et ω_p est la

fréquence d'oscillation du plasma. Une telle démarche a été suggérée pour la première fois par Bohm et Pines [1 – 4]. Leur idée est basée sur l'introduction d'un nombre limité de coordonnées collectives pour décrire les plasmons. Ceci a été accompli en considérant une nouvelle forme de l'Hamiltonien du système électronique et qui décrit un champ bosonique en interaction avec les électrons.

Ce nouveau Hamiltonien est donné sous la forme :

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{v_{\mathbf{q}}}{2\Omega} (\rho_{\mathbf{q}}^+ \rho_{\mathbf{q}} - N) + \sum_{q < q_c} \left(\frac{1}{2} \Pi_{\mathbf{q}}^\dagger \Pi_{\mathbf{q}} + M_q \Pi_{\mathbf{q}}^\dagger \rho_{\mathbf{q}} \right) \quad (1.9)$$

avec

$$M_q = \left(\frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \right) \quad (1.10)$$

Les deux derniers termes dans H sont nouveaux et ils représentent, respectivement, l'énergie cinétique d'un ensemble de quanta du champ bosonique (plasmons) avec des moments $\Pi_{\mathbf{q}}$ et le couplage de ce champ avec les fluctuations de la densité électronique $\rho_{\mathbf{q}}$. Le nombre total des variables de champ (plasmons) est [3]

$$n_p = \frac{q_c^3}{6\pi^3} \quad (1.11)$$

où q_c représente le vecteur d'onde maximal pour lequel la description explicite en terme de plasmons est toujours valable.

Le nouvel Hamiltonien sera identique à l'Hamiltonien d'origine si on impose un ensemble de conditions sur $\Pi_{\mathbf{q}}$. c-à-d :

$$\Pi_{\mathbf{q}} \Psi = 0; \quad q < q_c \quad (1.12)$$

Ψ représente la fonction d'onde du système couplé champ-électrons.

Considérons maintenant la transformation canonique suivante :

$$\Psi_{old} = e^{is/\hbar} \Psi_{new} \quad (1.13)$$

générée par l'opérateur Hermitique S défini comme :

$$S = \sum_{|\mathbf{q}| < q_c} M_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} \quad (1.14)$$

où $Q_{\mathbf{q}}$ représente la coordonnée de champ conjuguée à la variable $\Pi_{\mathbf{q}}$; elle satisfait à la relation de commutation suivante

$$[\Pi_{\mathbf{q}}, Q_{\mathbf{q}'}] = -i\hbar \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \quad (1.15)$$

La relation entre un opérateur initial O et le nouvel opérateur correspondant O_{new} généré par la transformion canonique est [1]

$$O_{new} = e^{is/\hbar} O e^{-is/\hbar} = O - \frac{i}{\hbar} [S, O] - \frac{1}{2\hbar^2} [S, [S, O]] + \dots \quad (1.16)$$

Les nouveaux opérateurs correspondants aux opérateurs qui figurent dans l'expression de H sont donnés par

$$\begin{aligned} (\Pi_{\mathbf{q}})_{new} &= \Pi_{\mathbf{q}} + M_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}; & (Q_{\mathbf{q}})_{new} &= Q_{\mathbf{q}}; & (\rho_{\mathbf{q}})_{new} &= \rho_{\mathbf{q}}; \\ (\mathbf{p}_i)_{new} &= -i \sum_{|\mathbf{q}| < q_c} M_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} \mathbf{q} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \mathbf{p}_i \end{aligned}$$

A partir de ces expressions, -et en omettant l'indice *new*-, on trouve que le nouvel Hamiltonien qui découle de cette transformation s'écrit sous la forme

$$H = \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_{sr} \right] + H_{pl} + H_{e-pl}^I + H_{e-pl}^{II} \quad (1.17)$$

Où

$$H_{pl} = \frac{1}{2} \sum_{0 < q < q_c} \left[\Pi_{\mathbf{q}}^\dagger \Pi_{\mathbf{q}} + \omega_p^2 Q_{\mathbf{q}}^\dagger Q_{\mathbf{q}} - \frac{4\pi n e^2}{q^2} \right] \quad (1.18)$$

$$H_{e-pl}^I = \sum_i \sum_{0 < q < q_c} \frac{M_{\mathbf{q}}}{2m} \mathbf{q} \cdot (2\mathbf{p}_i + \hbar\mathbf{q}) Q_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \quad (1.19)$$

$$H_{e-pl}^{II} = \sum_i \sum_{\substack{0 < q, q' < q_c \\ q \neq q'}} \frac{M_{\mathbf{q}} M_{\mathbf{q}'}}{2m} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}' Q_{\mathbf{q}}^\dagger Q_{\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}_i} \quad (1.20)$$

$$V_{sr} = \sum_{|\mathbf{q}| > q_c} \frac{v_{\mathbf{q}}}{2\Omega} (\rho_{\mathbf{q}}^\dagger \rho_{\mathbf{q}} - N) \quad (1.21)$$

Le Hamiltonien (1.17) décrit un système couplé de particules et d'excitations collectives. Les particules sont les électrons qui interagissent entre eux par l'intermédiaire de l'interaction à courte portée V_{sr} . Les excitations collectives sont des plasmons, qui oscillent à la fréquence ω_p . Ces plasmons décrivent l'interaction coulombienne à longue portée. Les termes qui décrivent l'interaction entre les électrons et les plasmons sont H_{e-pl}^I et H_{e-pl}^{II} . Si on néglige ces deux derniers termes d'interaction, alors le Hamiltonien H décrit un système d'électrons qui n'interagissent entre eux que par l'intermédiaire de l'interaction coulombienne écrantée de portée $l_c = q_c^{-1}$ et un ensemble de n_p plasmons qui sont des excitations élémentaires indépendantes. Les deux sous-systèmes, dans ce cas, sont complètement découplés. La valeur du paramètre q_c qui détermine le nombre de plasmons dans le système et qui détermine aussi la séparation entre les deux sous-systèmes (quasi-particules individuelles et plasmons), est estimée en minimisant l'énergie de l'état fondamental du système par rapport à q_c [3]. Le résultat de ce calcul donne : $q_c = \left(\frac{4\pi n e^2}{\hbar \omega_p} \right)^{1/2}$.

Pour mieux comprendre la contribution de chacun des termes précédents, faisons

appel au formalisme de la seconde quantification. On définit ainsi les opérateurs de création et d'annihilation du champ (les plasmons) comme

$$b_{\mathbf{q}}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} \left(\omega_p Q_{\mathbf{q}}^{\dagger} - i\Pi_{\mathbf{q}} \right) \quad (1.22)$$

$$b_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} \left(\omega_p Q_{\mathbf{q}} - i\Pi_{\mathbf{q}}^{\dagger} \right) \quad (1.23)$$

avec

$$\left[b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \right] = 1 \quad (1.24)$$

et on considère que $c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}$ et $c_{\mathbf{k},\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation des électrons.

Après les transformations nécessaires on trouve :

$$H_{pl} = \sum_{0 < q < q_c} \hbar\omega_p \left(b_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + \frac{1}{2} \right) - \sum_{0 < q < q_c} \frac{2\pi n e^2}{q^2} \quad (1.25)$$

Cet opérateur représente - à un facteur près - l'Hamiltonien de n_p plasmons de fréquence ω_p . Ces plasmons sont des bosons et obéissent à la statistique de Bose-Einstein à température finie.

Le terme d'interaction électron-plasmon du deuxième ordre H_{e-pl}^{II} contient une somme de facteurs de phase $\sum_i e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}_i}$, et qui s'annule pour une distribution aléatoire des coordonnées \mathbf{r}_i des électrons. L'approximation dans laquelle, H_{e-pl}^{II} est considéré comme nul, est connue sous le nom : *Approximation de la Phase Aléatoire (RPA)* [3]. Si on écrit cet opérateur dans le formalisme de la seconde quantification, on obtient :

$$H_{e-pl}^{II} = \sum_{\substack{0 < q, q' < q_c \\ q \neq q'}} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \frac{\hbar\omega_p}{4N} \left(\frac{\mathbf{q}}{q} \right) \left(\frac{\mathbf{q}'}{q'} \right) \left[b_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}'} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} b_{-\mathbf{q}'}^{\dagger} - b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}'} - b_{\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}'}^{\dagger} \right] c_{(\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{k}),\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} \quad (1.26)$$

Donc, en négligeant ce terme, on néglige tous les processus dans lesquels il y a augmentation du moment d'un électron de $(\mathbf{q} + \mathbf{q}')$ soit par absorption de deux plasmons (avec des

moments \mathbf{q} et \mathbf{q}') ou par émission de deux plasmons (avec des moments $-\mathbf{q}$ et $-\mathbf{q}'$), ou par absorption et émission d'un plasmon de chacun des moments $\pm\mathbf{q}$ et $\pm\mathbf{q}'$.

Examinons maintenant le terme d'interaction électron-plasmon du premier ordre

$$H_{e-pl}^I = i \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{0 < |\mathbf{q}| < q_c} \frac{M_q}{2m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (2\mathbf{q} \cdot \mathbf{k} + \hbar q^2) Q_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \left(b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}+\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{q}+\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} \right) \quad (1.27)$$

Cet opérateur décrit les processus dans lesquels le moment d'un électron augmente d'une quantité \mathbf{q} en absorbant (annihilant) un plasmon avec un moment \mathbf{q} (le premier terme), ou en émettant (créant) un plasmon avec un moment $-\mathbf{q}$ (le second terme). Ces processus peuvent être des processus physiques réels seulement dans le cas où l'énergie est conservée. Or, ce n'est pas le cas, et c'est ce que nous allons montrer dans ce qui suit. Pour qu'un électron de moment $\hbar\mathbf{k}$ excite un plasmon de moment $\hbar\mathbf{q}$, il faut que l'on ait : $\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} - \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2}{2m} = \hbar\omega_p$, puisque le moment final de l'électron est $\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{q})$. Donc : $\frac{\hbar^2\mathbf{k}\mathbf{q}}{m} - \frac{\hbar^2q^2}{2m} = \hbar\omega_p$. Comme $k \leq k_F$ où k_F est le vecteur d'onde de Fermi, il est clair qu'un tel processus ne peut se produire que pour des grandes valeurs de \mathbf{q} . Plus précisément, ce processus est interdit pour un plasmon de vecteur d'onde \mathbf{q} qui vérifie [1]

$$q \leq q_{\max} = \frac{\omega_p}{v_F} \quad (1.28)$$

où v_F est la vitesse de Fermi. Nous supposons dorénavant que ($q_{\max} \geq q_c$). Dans ces circonstances, H_{e-pl}^I donne seulement lieu à des processus de plasmons virtuels, qui ont pour effet de : (i) déplacer l'énergie de plasmon de $\hbar\omega_p$ vers une nouvelle énergie $\hbar\omega(\mathbf{q})$. (ii) introduire une interaction effective entre les électrons, correspondant à un échange de plasmons virtuels entre ces électrons. (iii) augmenter légèrement la masse de l'électron.

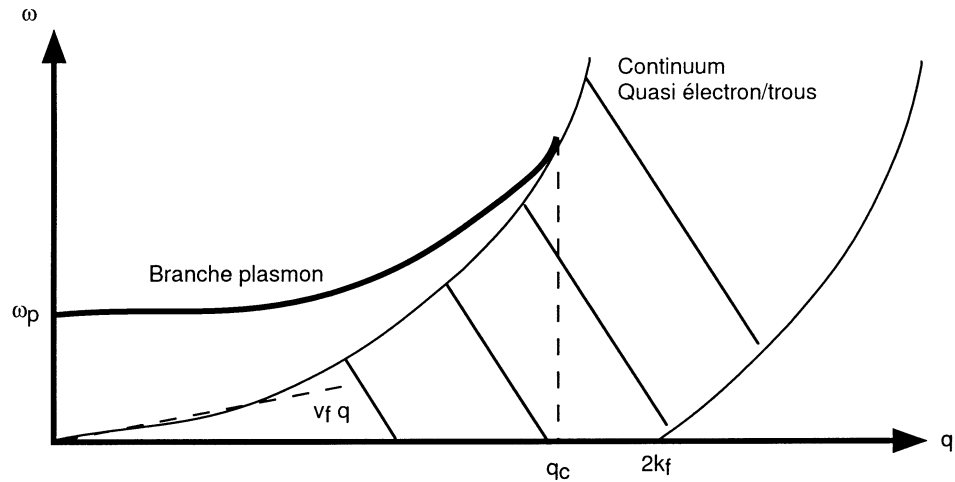


Figure 1.1: Relation de dispersion typique d'un métal dans le modèle du Jellium [1]

Comme H_{e-pl}^I ne fait intervenir que des processus de plasmons virtuels, Pines et Bohm [1, 3] ont introduit une deuxième transformation unitaire qui élimine ce terme de l'Hamiltonien du système. Dans cette nouvelle représentation, on obtient de nouvelles quasi-particules et des nouveaux plasmons, dont l'interaction mutuelle est maintenant négligeable et qui vérifient les remarques précédentes à savoir, la renormalisation de la masse des électrons, l'absence de l'amortissement dans ces nouveaux plasmons et la dépendance de leur fréquence en fonction du vecteur d'onde \mathbf{q} , figure 1.1.

Dans les systèmes métalliques réels, les énergies des plasmons sont de l'ordre de 5 à 30 eV . Par conséquent, ils ne peuvent pas interagir avec des phonons dans ces systèmes. La relation de dispersion des plasmons dans le modèle de Jellium pour le gaz électronique est représentée sur la figure (1.1) [1] . La zone hachurée sur cette figure représente le continuum des états des quasi-particules "électron-trou". Pour $q < q_c$, le plasmon est une excitation

élémentaire bien définie avec une durée de vie infinie. Il ne peut pas se désintégrer en quasi particules "électron-trou" car les conditions de conservation d'énergie et du moment ne sont pas satisfaites dans cette zone (la courbe de dispersion du plasmon ne coupe pas le continuum des états), mais pour $q > q_c$, le plasmon perd la notion d'excitation élémentaire car il est noyé dans le continuum des états des quasi-particules. Lorsque l'on prend en compte l'influence du potentiel périodique des ions sur le spectre du plasmon, on trouve (comme on le verra plus tard) que la durée de vie du plasmon dépend de l'importance des transitions interbandes au voisinage de $\hbar\omega_p$. Pour beaucoup de solides, $\hbar\omega_p$ est grande comparée aux excitations interbandes et par conséquent le plasmon est une excitation bien définie pour une large gamme de métaux, semiconducteurs et isolants.

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

Une des approches théoriques pour décrire le problème à N corps est la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, dans laquelle le système réel de particules en interaction est considéré comme un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) appelé système de Kohn-Sham (KS). La connexion entre le système réel et le système fictif est que la densité du système de KS reproduit de manière exacte la densité du système réel ($\rho^{KS}(\mathbf{r}, t) = \rho^{réel}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)$). De cette façon, il est possible de relier la fonction de réponse de la densité de KS à la fonction de réponse du system réel.

Une formulation générale de l'évolution temporelle d'un système en interaction, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ a été donnée par Runge et Gross[5 – 7]. Ces

auteurs ont établi l'inversibilité du schéma $V_{ext}(\mathbf{r}, t) \longrightarrow \rho(\mathbf{r}, t)$, où $\rho(\mathbf{r}, t)$ est la densité de charge dépendante du temps du système en interaction. Ils ont montré que $\rho(\mathbf{r}, t)$ peut être obtenue par

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^{\text{occupés}} |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (1.29)$$

où $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ sont les solutions de l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps,

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{eff}[\rho](\mathbf{r}, t) \right) \varphi_i(\mathbf{r}, t) \quad (1.30)$$

avec

$$v_{eff}[\rho](\mathbf{r}, t) = V_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t) \quad (1.31)$$

Le potentiel effectif à une seule particule $v_{eff}[\rho](\mathbf{r}, t)$ contient en plus du champ extérieur, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)$.

Le formalisme de la TDDFT est particulièrement bien adapté pour l'étude de la réponse linéaire d'un système à plusieurs électrons à une faible perturbation extérieure $\delta V_{ext}(\mathbf{r}, t)$. Pour simplifier, supposons que $\delta V_{ext}(\mathbf{r}, t) = \delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$. L'application de la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre dans le développement de la densité induite $\rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega)$ en fonction de $\delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega)$ donne

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) \quad (1.32)$$

où $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est la fonction de réponse linéaire de la densité [8]

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_n \rho_{n0}^*(\mathbf{r}) \rho_{n0}(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{\omega - \omega_{0n} + i\eta} - \frac{1}{\omega + \omega_{0n} + i\eta} \right] \quad (1.33)$$

où $\omega_{0n} = E_n - E_0$ et $\rho_{n0}(\mathbf{r})$ représentent les éléments de matrice pris entre l'état fondamental non perturbé du système $|\Psi_0\rangle$ d'énergie E_0 et son état excité non perturbé $|\Psi_n\rangle$ d'énergie

E_n ; $\rho_{n0}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_n | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle$, $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ étant l'opérateur densité donné par l'équation (1.3). Le nombre positif et infinitésimal η est introduit pour tenir compte de la causalité de la réponse du système.

En TDDFT la densité induite peut être calculée par

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \delta V_{eff}[\rho](\mathbf{r}, \omega) \quad (1.34)$$

$\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ représente la fonction de réponse de la densité du système de Kohn-Sham non perturbé

$$\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = 2 \sum_n \frac{f_i - f_j}{\varepsilon_i - \varepsilon_j + (\omega + i\eta)} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}') \quad (1.35)$$

$\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ représentent un ensemble d'états à une particule d'énergie ε_i et qui résultent de la résolution de l'équation de Kohn-Sham (1.30) dans sa forme indépendante du temps ($\delta V_{ext}(\mathbf{r}, t) = 0$) [9]. Généralement, on résout cette dernière équation dans le cadre de *l'approximation de la densité locale (LDA)* [9]. Cette approximation repose sur l'utilisation de la densité de l'énergie d'échange-corrélation ε_{xc}^{hom} du gaz homogène ; $f_i = \theta(E_F - \varepsilon_i)$ est le nombre d'occupation de l'état $\varphi_i(\mathbf{r})$

Le potentiel effectif $\delta V_{eff}[\rho](\mathbf{r}, t)$ est donné par

$$\delta V_{eff}[\rho](\mathbf{r}, \omega) = \delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) + \int V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}' + \int f_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}' \quad (1.36)$$

où $V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ est l'interaction coulombienne nue et $f_{xc}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est la transformée de Fourier du propagateur d'échange-corrélation défini par

$$f_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{\delta V_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \quad (1.37)$$

Ce terme représente la réduction de l'interaction e-e due aux effets d'échange-corrélation à courte portée.

A partir des équations (1.32, 1.34 et 1.36), on voit que χ est reliée à χ^0 par l'équation intégrale suivante :

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \iint \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) K(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''; \omega) \chi(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \quad (1.38)$$

L'interaction résiduelle $K(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''; \omega)$ est définie comme

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + f_{xc}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \quad (1.39)$$

L'effet explicite de f_{xc} correspond à un effet de *corrélacion dynamique*, alors que celui de δV_{xc} correspond à un effet de *corrélacion statique*. Il est important de souligner que ce formalisme est formellement exact. L'approximation provient du choix de la forme fonctionnelle de $\delta V_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ et de celle de f_{xc} correspondant.

Dans le cas d'un gaz électronique homogène et par transformée de Fourier, on obtient

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}, \omega) = \chi(\mathbf{q}, \omega) \delta V_{ext}(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.40)$$

avec

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi^0(\mathbf{q}, \omega) + \chi^0(\mathbf{q}, \omega) (v(\mathbf{q}) + f_{xc}(\mathbf{q}, \omega)) \chi(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.41)$$

$v(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2$ est la transformée de Fourier du potentiel coulombien $V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, et $f_{xc}(\mathbf{q}, \omega)$ est la transformée de Fourier du propagateur $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ qui s'écrit généralement sous la forme $f_{xc}(\mathbf{q}, \omega) = -v(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}, \omega)$; où $G(\mathbf{q}, \omega)$ est appelé facteur de champ local. La résolution de l'équation (1.41) donne [8]

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi^0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - \chi^0(\mathbf{q}, \omega) v(\mathbf{q}) (1 - G(\mathbf{q}, \omega))} \quad (1.42)$$

1.2.1 Fonction diélectrique longitudinale

Nous allons maintenant chercher une expression générale de la fonction diélectrique longitudinale du système à N électrons. Imaginons pour cela que nous introduisons dans le système une distribution de charges témoins de densité $\rho^{ext}(\mathbf{r}, t) = \rho^{ext}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$. Le potentiel extérieur généré par cette distribution de charge $\delta V_{ext}(\mathbf{r}, t) = \delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$ s'écrit comme

$$\delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) = \int V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho^{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (1.43)$$

par transformée de Fourier, on obtient

$$\delta V_{ext}(\mathbf{q}, \omega) = v(\mathbf{q}) \rho^{ext}(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.44)$$

Ce champ extérieur donne naissance à une charge induite, qui peut s'exprimer dans le cadre de la réponse linéaire par la formule (1.34). La variation totale de la densité de charge dans le système est : $\rho^{tot}(\mathbf{r}, t) = \rho^{ext}(\mathbf{r}, t) + \rho^{ind}(\mathbf{r}, t)$. Par transformée de Fourier on obtient

$$\rho^{tot}(\mathbf{q}, \omega) = \rho^{ext}(\mathbf{q}, \omega) + \rho^{ind}(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.45)$$

La fonction diélectrique longitudinale du système à N électrons est donnée par [8]

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{\text{densité de charge totale}}{\text{densité de charge témoin}} = \frac{\rho^{tot}(\mathbf{q}, \omega)}{\rho^{ext}(\mathbf{q}, \omega)} = 1 + \frac{\rho^{ind}(\mathbf{q}, \omega)}{\rho^{ext}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (1.46)$$

En utilisant les deux équations (1.40) et (1.44), on trouve que la fonction diélectrique longitudinale du gaz électronique homogène est liée à la fonction de réponse associée à sa densité par

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} = 1 + v(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.47)$$

et finalement, on obtient

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{v(\mathbf{q}) \chi^0(\mathbf{q}, \omega)}{1 + v(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}, \omega) \chi^0(\mathbf{q}, \omega)} \quad (1.48)$$

Plasmons

La mise en évidence de l'existence des plasmons comme des excitations bien définies des électrons de conduction dans les solides vient d'expériences de spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) [10]. Ces expériences sont basées sur la diffusion inélastique des électrons rapides par le solide. La mesure de la distribution angulaire des électrons diffusés permet de déterminer le transfert d'énergie et du moment de ces derniers vers les électrons du solide. Les électrons incidents possèdent des moments assez élevés de telle façon qu'ils interagissent faiblement avec le réseau et *l'approximation de Born* est bien respectée. La section efficace différentielle de diffusion des électrons par le solide est donnée par

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_0 S(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.49)$$

où \mathbf{q}/ω est moment transféré/énergie. La quantité $S(\mathbf{q}, \omega)$, appelée *facteur de structure dynamique*, fournit une mesure directe du spectre des excitations des fluctuations de la densité du gaz électronique. Le théorème de *fluctuation-dissipation* relie $S(\mathbf{q}, \omega)$ à la fonction diélectrique du solide par [1]

$$S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar q^2}{4\pi e^2} \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right) \quad (1.50)$$

De cette relation découlent deux résultats importants : (i) $S(\mathbf{q}, \omega)$ sert à déterminer de façon complète la fonction diélectrique du gaz électronique, (ii) les excitations des

fluctuations de la densité du gaz d'électrons sont les pôles de la fonction $\text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right)$ qu'on appelle fonction de perte d'énergie; ce qui revient à dire que ces excitations sont données par

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0 \quad (1.51)$$

Les excitations des fluctuations de la densité sont généralement - comme nous l'avons vu précédemment dans la section (1.1)- de deux types : (i) Aux faibles valeurs de \mathbf{q} ($q < q_c$) ce sont des modes collectifs, des plasmons, qui correspondent à des excitations cohérentes de paires électrons-trous, (ii) pour les grandes valeurs de \mathbf{q} ($q > q_c$) les modes propres sont essentiellement des excitations de quasi-particules individuelles, qui représentent des excitations incohérentes de paires électron-trou.

Dans la limite des grandes longueurs d'ondes ($q \rightarrow 0$), la condition de l'existence d'un mode plasmon dans le gaz d'électrons est

$$\epsilon_1(\mathbf{q}, \omega(\mathbf{q})) + i\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega(\mathbf{q})) = 0 \quad (1.52)$$

ϵ_1 et ϵ_2 sont les parties réelle et imaginaire de $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ et $\omega(\mathbf{q})$ est l'énergie complexe du plasmon

$$\omega(\mathbf{q}) = \Omega(\mathbf{q}) + i\Gamma(\mathbf{q}) \quad (1.53)$$

Ω et Γ sont, respectivement, l'énergie et l'amortissement du plasmon. Si $\epsilon_2(\mathbf{q}, \Omega(\mathbf{q})) \ll 1$, l'application de la théorie des perturbations donne

$$\epsilon_1(\mathbf{q}, \Omega(\mathbf{q})) = 0 \quad (1.54)$$

$$\Gamma(\mathbf{q}) = -\epsilon_2(\mathbf{q}, \Omega(\mathbf{q})) \left[\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \omega} \right)_{\omega=\Omega} \right]^{-1} \quad (1.55)$$

Ceci signifie que la partie réelle de la fonction diélectrique détermine la relation de dispersion du plasmon, alors que la partie imaginaire gouverne son amortissement.

Notons que les considérations précédentes sont différentes des pertes d'énergies (absorption) que subit un champ électromagnétique transverse associé à un faisceau de lumière dans le domaine optique. Dans ce cas la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspond à l'absorption.

1.2.2 Approximation de la phase aléatoire (RPA)

En RPA, la densité de charge induite dans un gaz d'électrons en interaction, par un potentiel extérieur, $\delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega)$, est approximée par la densité de charge induite dans un gaz d'électrons par un potentiel total moyen $\delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) + V_{moy}(\mathbf{r}, \omega)$, où $V_{moy}(\mathbf{r}, \omega)$ dans sa forme la plus simple est le potentiel de Hartree. On peut montrer par une démarche analogue à celle suivie précédemment que la fonction de réponse de la densité du gaz d'électrons s'écrit dans le cadre de la RPA sous la forme [8]

$$\chi^{RPA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \iint \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) V_c(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') \chi^{RPA}(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \quad (1.56)$$

$\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ a la même forme que celle de l'équation (1.35), mais les états à une particule $\varphi_i(\mathbf{r})$ qui apparaissent dans son expression peuvent être différentes des états de Kohn-Sham. Ils peuvent, par exemple, être les états à une particule issus de la résolution des équations de Hartree-Fock. Par transformée de Fourier, on trouve dans le cas d'un gaz homogène

$$\chi^{RPA}(\mathbf{q}, \omega) = \chi^0(\mathbf{q}, \omega) + \chi^0(\mathbf{q}, \omega) v(\mathbf{q}) \chi^{RPA}(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.57)$$

et par conséquent, sa fonction diélectrique longitudinale est donnée dans le cadre de la RPA par

$$\epsilon^{RPA}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - v(\mathbf{q}) \chi^0(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.58)$$

La condition de l'existence du plasmon est toujours donnée par $\epsilon^{RPA}(\mathbf{q}, \omega(\mathbf{q})) = 0$. Le développement de cette relation de dispersion de plasmon pour un gaz électronique homogène, dans la limite $q \rightarrow 0$, donne

$$\omega(\mathbf{q}) = \Omega(\mathbf{q}) = \omega_p \left(1 + \frac{3v_F^2}{10\omega_p^2} q^2 + O(q^4) \right) \quad (1.59)$$

où ω_p est la fréquence plasmon classique donnée par la relation (1.1) et v_F est la vitesse de Fermi. Cette dernière relation confirme la remarque évoquée au dernier paragraphe de le paragraphe (1.1), c'est à dire qu'en RPA, les plasmons du gaz électronique homogène sont non-amortis et leur fréquence dépend du vecteur \mathbf{q} .

Les calculs précédents montrent que la RPA peut se déduire du formalisme de la TDDFT en considérant que f_{xc} (ou G) est nul. Dans ce cas, le potentiel moyen $V_{moy}(\mathbf{r}, \omega)$ n'est que le potentiel de Hartree et c'est pour cette raison que cette méthode est appelée aussi théorie de Hartree linéarisée dépendant du temps.

1.3 Cas des solides cristallins (métaux nobles)

Dans le cas des solides cristallins, la démarche précédente reste valable et il suffit de tenir compte de la périodicité du réseau cristallin. Ceci s'accomplit en imposant aux états à une particule qui figurent dans l'expression de χ^0 - équation (1.35)- d'être des fonctions de Bloch $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}, l \rangle = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r})$ où $u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r})$ est périodique spatialement, \mathbf{k} et l désignent

respectivement le vecteur d'onde et l'indice de la bande considérée. Dans ce cas on obtient une représentation spectrale de χ^0 sous la forme

$$\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^0(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l,l'}^{ZB} \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar(\omega + i\eta)} \langle \mathbf{k},l | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q},l' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q},l' | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}} | \mathbf{k},l \rangle \quad (1.60)$$

\mathbf{G} et \mathbf{G}' sont des vecteurs du réseau réciproque et les deux vecteurs d'onde \mathbf{k} et \mathbf{q} sont dans la première zone de Brillouin (ZB). Dans le cadre de la RPA [8], on a

$$\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{RPA}(\mathbf{q},\omega) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - v(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^0(\mathbf{q},\omega) \quad (1.61)$$

Où $\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{RPA}$ sont les coefficients de Fourier de la fonction diélectrique. La dépendance de ϵ^{RPA} en fonction des vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G}, \mathbf{G}' donne lieu à des effets de champ local (comme l'existence de deux bandes de plasmon séparées par un gap au voisinage des limites de la zone de Brillouin. Ce gap disparaît rapidement en présence de l'amortissement dans les métaux réels). Dans ce qui suit, nous allons négliger ces détails et nous nous intéresserons seulement au cas particulier $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$, dans lequel la fonction diélectrique longitudinale du système s'écrit sous la forme

$$\epsilon_{\parallel}^{RPA}(\mathbf{q},\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l,l'}^{ZB} |\langle \mathbf{k},l | \mathbf{k} + \mathbf{q},l' \rangle|^2 \frac{f_{\mathbf{k},l} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'}}{E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'} + \hbar(\omega + i\eta)} \quad (1.62)$$

La fonction diélectrique à une température finie ($T_e \neq 0$) du gaz électronique, s'obtient par la simple généralisation de cette dernière équation. Pour cela, il suffit de remplacer les nombres d'occupations $f_{\mathbf{k},l}$ par les fonctions de Fermi-Dirac correspondantes

$$f_0(E_{\mathbf{k},l}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{\mathbf{k},l} - \mu}{k_B T_e}\right)} \quad (1.63)$$

où μ est le potentiel chimique du gaz d'électrons. On obtient comme résultat final (en

ignorant l'indice RPA)

$$\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l, l'}^{ZB} |\langle \mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle|^2 \frac{f_0(E_{\mathbf{k}, l}) - f_0(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'})}{E_{\mathbf{k}, l} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'} + \hbar(\omega + i\eta)} \quad (1.64)$$

Ce résultat a été obtenu par Lindhard [11] puis par Ehrenreich et Cohen [12] en utilisant la méthode du champ autocohérent. Cette dernière expression montre que la fonction diélectrique $\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)$ peut être décomposée en deux contributions : (i) $l = l'$ contribution intrabande, (ii) $l \neq l'$ contribution interbande.

Ce qui nous intéresse dans ce travail c'est l'étude des réponses optiques de différentes nanostructures métalliques, soumises à des impulsions laser ultra-brèves. Or, la réponse d'un système à une onde électromagnétique transversale est donnée par sa fonction diélectrique transversale $\epsilon_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)$ qui est généralement différente de $\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)$. Mais, dans la gamme spectrale optique (UV-VIS-IR), la longueur d'onde de la lumière incidente est très grande comparée aux distances inter-électron ou inter-atomique ($\lambda \gg l_c$), ce qui est équivalent à dire que ($q \ll q_c$). Donc, on peut utiliser une approximation dite *approximation locale* et passer à la limite $q \rightarrow 0$. Dans cette limite on a $\epsilon_{\perp}(0, \omega) = \epsilon_{\parallel}(0, \omega) = \epsilon(\omega)$ pour les solides isotropes [13]. Dans ce qui suit, nous ne ferons pas de distinction entre ces deux quantités et nous utiliserons les résultats de calcul de $\epsilon_{\parallel}(0, \omega)$ pour étudier les propriétés optiques de nos systèmes.

Voyons, maintenant, comment s'expriment les deux contributions intra et interbandes à la fonction diélectrique dans la limite $q \rightarrow 0$. Dans ce cas, on a

$$\lim_{q \rightarrow 0} |\langle \mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle|^2 = \delta_{l, l'} + (1 - \delta_{l, l'}) \frac{q^2}{m^2 \omega_{l, l'}^2} |P_{l, l'}|^2 \quad (1.65)$$

où $P_{l, l'} = \Omega^{-1} \int u_{\mathbf{k}l'}^*(\mathbf{r}) p^{\mu} u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$; p^{μ} étant la composante du moment dans la direction

de \mathbf{q} ; $\hbar\omega_{l,l'} = E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'}$.

1.3.1 Contributions intrabandes (modèle de Drude)

Considérons le cas où les transitions électron-trou se produisent à l'intérieur d'une seule bande ($l = l' = c$) que l'on considère ici comme étant la bande de conduction. En utilisant l'équivalence $\sum_{\mathbf{k}} = (\Omega/8\pi^3) \int_{ZB} d^3k$, la fonction diélectrique s'écrit de la façon suivante

$$\epsilon_{\parallel}^f(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{e^2}{2\pi q^2} \int_{ZB} d^3k \frac{f_0(E_{\mathbf{k},c}) - f_0(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},c})}{E_{\mathbf{k},c} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},c} + \hbar(\omega + i\eta)} \quad (1.66)$$

dans la limite $q \rightarrow 0$, et sachant que $E_{\mathbf{k},c} = \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m}$, que l'on peut écrire $f_0(E_{\mathbf{k},c}) - f_0(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},c}) \simeq \mathbf{q} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}}$; $(\omega + \mathbf{k}\mathbf{q}/m)^{-1} \simeq \frac{1}{\omega} (1 - \mathbf{k}\mathbf{q}/m)$; la relation (1.66) devient alors

$$\epsilon_{\parallel}^f(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + i \frac{e^2}{2\pi q^2} \int_{ZB} d^3k \mathbf{q} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} \delta\left(\omega + \frac{\mathbf{k}\mathbf{q}}{m}\right) \quad (1.67)$$

Nous avons utilisé la relation

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{x + i\eta} = P \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \quad (1.68)$$

La fonction diélectrique possède une partie imaginaire non nulle, ce qui donne naissance à un amortissement des oscillations de plasma appelé *amortissement de Landau*. Ce dernier est directement lié au recouvrement du spectre d'excitation des quasi-particules individuelles avec le spectre des plasmons, car il existe toujours dans la queue de distribution de Fermi-Dirac des électrons qui sont capables d'absorber un plasmon avec conservation de l'énergie et du moment. Classiquement, on attribue cet amortissement aux électrons qui se déplacent en phase avec l'onde du plasma et peuvent donc absorber de l'énergie. Pour les grandes longueurs d'onde du plasma, le nombre de ces électrons est très petit et

par conséquent l'amortissement de Landau est négligeable ; on peut ainsi considérer que $\epsilon_2^f(0, \omega) = 0$. Donc en RPA, il n'y a pas de contribution intrabande à la conductivité à hautes fréquences, ce qui est contradictoire avec l'expérience. Ce qui est absent en RPA et doit être inclus pour rendre compte de l'expérience c'est la durée finie des électrons dans la bande de conduction à cause des collisions qu'ils subissent avec les phonons, les impuretés, ..etc. Une approche simple qui suppose que les mécanismes de diffusions (collisions) externes peuvent être décrits par un temps de relaxation τ a été suggérée par Lindhard[1, 11]. Lindhard a utilisé une version quantique de l'équation de Boltzmann, et a calculé la réponse du gaz d'électrons à un champ électromagnétique $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$. Il a trouvé que la contribution intrabande à la fonction diélectrique s'écrit sous la forme

$$\epsilon^f(0, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \quad (1.69)$$

où $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m^*}}$, et m^* est la masse effective optique des électrons dans la bande de conduction. Ce résultat a été obtenu pour la première fois par Drude en considérant le gaz d'électrons comme un plasma classique[14]. C'est pour cette raison que l'équation (1.69) est appelée souvent formule de Drude.

1.3.2 Contribution interbande

La contribution interbande ($l \neq l'$) peut s'écrire, dans la limite $q \rightarrow 0$, comme

$$\epsilon^{ib}(0, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 \pi^2} \sum_{l, l'} \int_{ZB} d^3k \frac{|P_{l, l'}|^2}{(\hbar \omega_{l, l'})^2} [f_0(E_{\mathbf{k}, l}) - f_0(E_{\mathbf{k}, l'})] \frac{1}{E_{\mathbf{k}, l} - E_{\mathbf{k}, l'} + \hbar(\omega + i\eta)} \quad (1.70)$$

En utilisant la relation (1.68), on trouve

$$\epsilon_1^{ib}(\omega, T_e) = -\frac{e^2 \hbar^2}{m^2 \pi} \sum_{l,l'} \int_{ZB} d^3k \frac{|P_{l,l'}|^2}{(\hbar\omega_{l,l'})^2} [f_0(E_{\mathbf{k},l}) - f_0(E_{\mathbf{k},l'})] P \left(\frac{1}{E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k},l'} + \hbar\omega} \right) \quad (1.71)$$

et

$$\epsilon_2^{ib}(\omega, T_e) = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 (\hbar\omega)^2} \sum_{l,l'} |P_{l,l'}|^2 \int_{ZB} d^3k [f_0(E_{\mathbf{k},l}) - f_0(E_{\mathbf{k},l'})] \delta(E_{\mathbf{k},l'} - E_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega) \quad (1.72)$$

Pour évaluer quantitativement la contribution interbande à température finie ($T_e \neq 0$) dans le cas des métaux nobles (Au, Ag), nous avons choisi le modèle développé par Rosei et al [15, 16] pour interpréter leurs mesures de thermomodulation sur l'or et l'argent. Ce modèle permet de calculer ϵ_2^{ib} en utilisant la structure de bande détaillée de ces métaux et le concept de densité d'états jointe. Ensuite, ϵ_1^{ib} sera calculée à partir de ϵ_2^{ib} à l'aide des relations de Kramers-Kronig.

Dans les métaux nobles, la contribution interbande rend compte des transitions, soit du niveau de Fermi vers une bande vide de plus haute énergie (transition $p \rightarrow s$), soit de bandes pleines vers la bande de conduction (transition $d \rightarrow p$ ou $d \rightarrow s$). Des résultats expérimentaux [17], confirmés par des calculs théoriques[18], montrent que les transitions interbandes ont lieu au-delà d'un seuil $\hbar\omega_{IB}$, valant 2.45 et 3.9 eV, respectivement, pour l'or et l'argent. Pour calculer cette contribution, il faut connaître la structure de bande détaillée du métal dans la zone spectrale considérée.

Modèle de bandes pour l'argent et l'or

Nous avons considéré les modèles de bandes de l'or et de l'argent donnés par Christensen [19, 20] et présentés sur les figures (1.3) et (1.4) respectivement. Ces structures de bandes étant très semblables, nous allons étudier le cas de l'argent et le même traitement sera appliqué pour l'or. La partie hachurée, sur la figure (1.4) présente un grand intérêt pour les expériences optiques puisque les bandes situées dans cette zone, interviennent dans la plupart des transitions interbandes aux fréquences optique du visible et proche UV. Le détail est montré sur la figure (1.5). Notons que nous avons placé le niveau d'énergie zéro au niveau de Fermi. Les bandes sont décrites par des masses effectives différentes suivant que l'on considère la direction parallèle ou perpendiculaire à la direction $\Gamma \rightarrow L$ (Γ étant le point de symétrie au centre de la zone de Brillouin et L étant situé en bord de la zone figure(1.2)). Les valeurs des masses effectives sont données également sur la figure (1.5), (pour l'or nous avons utilisé les paramètres de bande du tableau.I dans l'article de Cooper et al [102]). En plus des transitions de la bande d pleine vers la bande de conduction p , nous avons pris en compte la contribution interbande depuis la bande de conduction p vers la bande s vide dans le cas de l'argent. Dans l'or ce sont les transitions $\Gamma \rightarrow X$ de la bande d vers la bande p qui doivent être considérées. Mais, comme leur contribution est faible, nous les négligerons et nous ne prendrons en compte que les transitions $\Gamma \rightarrow L$ de d vers p)

Pour calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique interbande, il est nécessaire d'évaluer l'intégrale dans l'équation(1.72). Pour simplifier le calcul, on fait alors appel à la notion de la densité d'états jointe en considérant les transitions interbandes comme étant directes ou verticales[15]. Si $E_{k,l}$ et $E_{k,l'}$ sont respectivement les énergies des

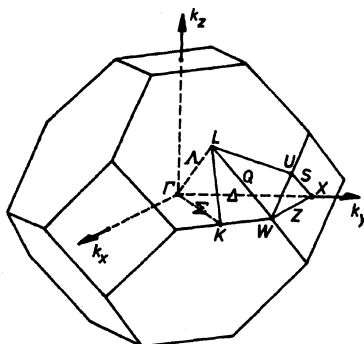


Figure 1.2: Les points de symétrie dans la première zone de Brillouin des métaux nobles

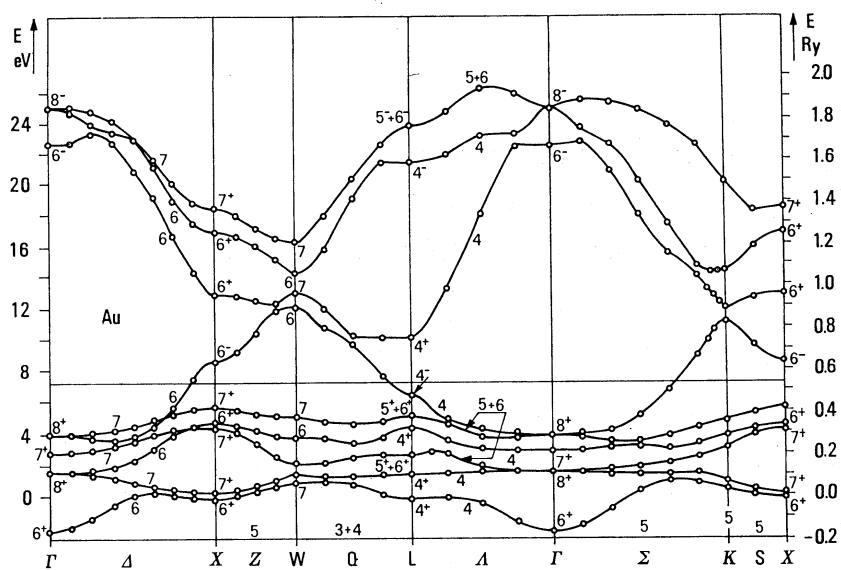


Figure 1.3: Structure de bandes de l'or selon le calcul de Christensen et Seraphin [19]

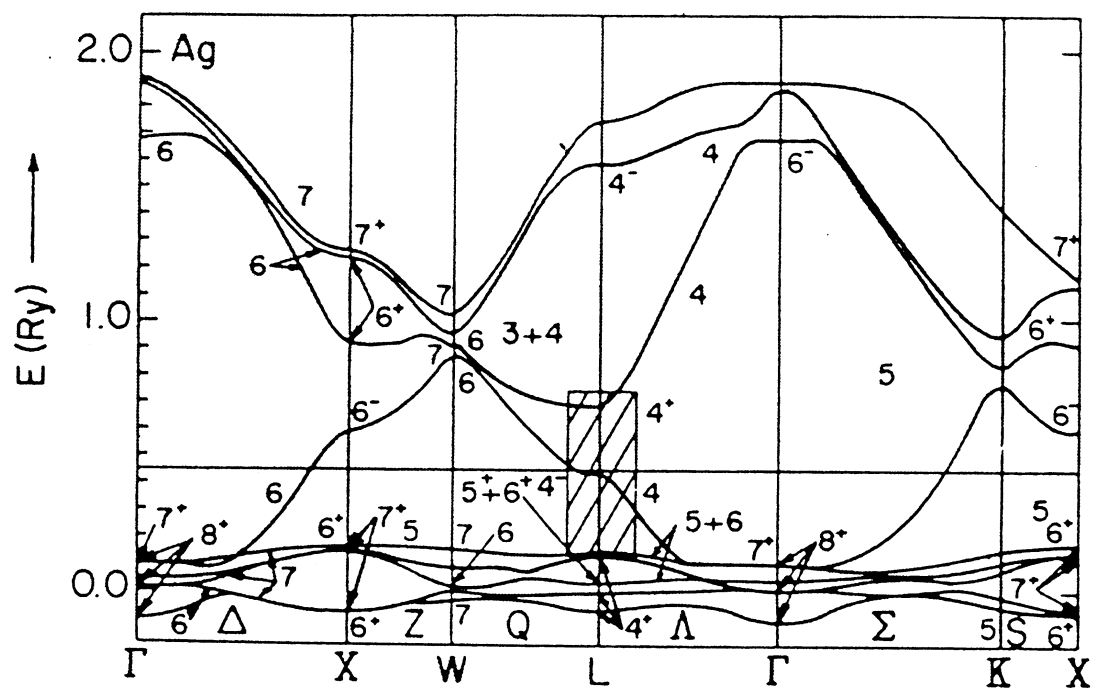


Figure 1.4: Structure de bandes de l'argent selon le calcul de Christensen [20]

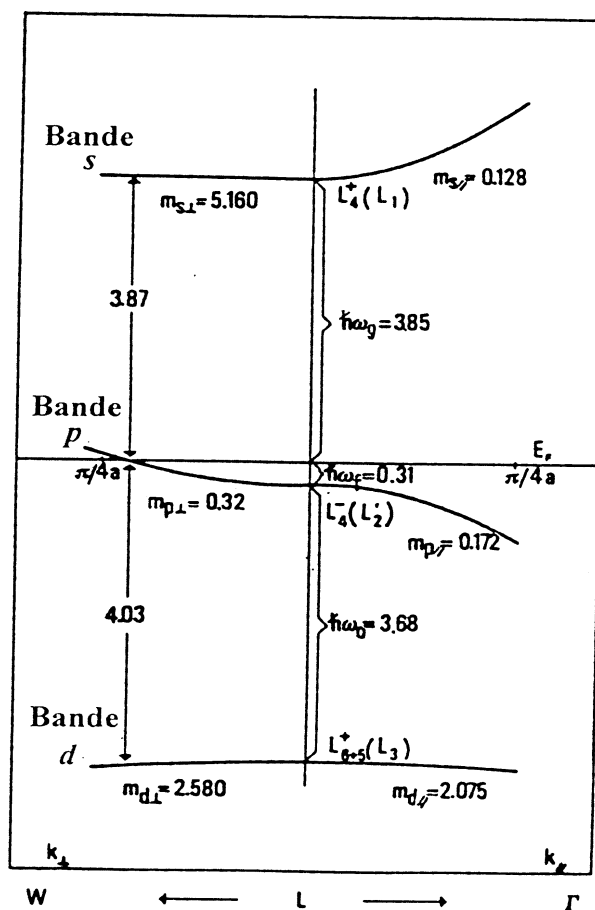


Figure 1.5: Détail des bandes de l'argent au voisinage du point de symétrie L

électrons dans les bandes initiale et finale et $\hbar\omega$ l'énergie du photon incident, les transitions sont restreintes à une surface, dans l'espace k correspondant à un écart en énergie constant entre les bandes et donné par la relation

$$E_{\mathbf{k},l'} - E_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega = 0 \quad (1.73)$$

On peut réécrire l'équation (1.72) sous la forme suivante

$$\epsilon_2^{ib}(\omega, T_e) = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 (\hbar\omega)^2} \sum_{l,l'} |P_{l,l'}|^2 f_{l,l'}(\hbar\omega, T_e) \quad (1.74)$$

où $f_{l,l'}(\hbar\omega)$ est la densité d'états jointe. Elle représente le nombre total de transitions qui peuvent avoir lieu avec un photon d'énergie $\hbar\omega$. Pour les transitions de la bande l vers la bande l' , elle est donnée par

$$f_{l,l'}(\hbar\omega, T_e) = \int_{ZB} d^3k [f_0(E_{\mathbf{k},l}) - f_0(E_{\mathbf{k},l'})] \delta(E_{\mathbf{k},l'} - E_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega) \quad (1.75)$$

l'intégration doit être effectuée avec la condition $E_{\mathbf{k},l} < E_F < E_{\mathbf{k},l'}$. L'état d'occupation des bandes est pris en compte par la distribution de Fermi-Dirac. Pour calculer la densité d'états jointe $f_{l,l'}(\hbar\omega, T_e)$, on fait appel au concept de distribution en énergie de la densité d'état jointe $D_{l,l'}(\hbar\omega, E)$, utilisée en théorie de la photoémission. E désigne l'énergie de la bande de conduction p . Nous allons donner les résultats obtenus pour les deux contributions considérées dans le cas de l'argent sans détailler les calculs. Pour les transitions de la bande p vers la bande s , on a

$$D_{p \rightarrow s}(\hbar\omega, E) = (16\pi^2 \hbar^3)^{-1} f_{p \rightarrow s} \left(\frac{E + \hbar\omega - \hbar\omega_g}{m_{p\perp}} - \frac{E + \hbar\omega_f}{m_{s\perp}} \right)^{-1/2} \quad (1.76)$$

où $f_{p \rightarrow s} = \left(\frac{m_{s\parallel} m_{p\perp} + m_{s\perp} m_{p\parallel}}{m_{s\parallel} m_{p\perp} m_{s\perp} m_{p\parallel}} \right)^{-1/2}$. Dans le cas de l'or ($D_{p \rightarrow s}(\hbar\omega, E) = 0$). La

densité jointe est alors donnée par

$$f_{p \rightarrow s}(\hbar\omega, T_e) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} D_{p \rightarrow s}(\hbar\omega, E) f(E, T_e) dE \quad (1.77)$$

La détermination de E_{\min} est immédiate et imposée par l'équation (1.76)

$$E_{\min} = -\hbar\omega_f + \frac{m_{s\perp}}{m_{s\perp} - m_{p\perp}} (\hbar\omega_f + \hbar\omega_g - \hbar\omega) \quad \text{pour } \hbar\omega < \hbar\omega_f + \hbar\omega_g \quad (1.78)$$

$$E_{\min} = -\hbar\omega_f + \frac{m_{s\parallel}}{m_{s\parallel} + m_{p\parallel}} [\hbar\omega - (\hbar\omega_f + \hbar\omega_g)] \quad \text{pour } \hbar\omega > \hbar\omega_f + \hbar\omega_g \quad (1.79)$$

La limite supérieure a été choisie à l'intersection des surfaces, déterminées par la condition (1.73), avec un plan distant de $\pi/4a$, perpendiculaire à $\Gamma - L$, pour limiter les transitions à la première zone de Brillouin. On obtient

$$E_{\max} = -\hbar\omega_f - \frac{\hbar^2}{2m_{p\parallel}} \left(\frac{\pi}{4a} \right)^2 + \frac{m_{s\perp}}{m_{s\perp} - m_{p\perp}} \left[\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{s\parallel}} - \frac{1}{m_{p\parallel}} \right) \left(\frac{\pi}{4a} \right)^2 - (\hbar\omega_f + \hbar\omega_g - \hbar\omega) \right] \quad (1.80)$$

Pour les transitions de la bande d pleine vers la bande de conduction p , on procède de la même façon que pour les transitions $p \rightarrow s$, on obtient

$$D_{d \rightarrow p}(\hbar\omega, E) = (16\pi^2 \hbar^3)^{-1} f_{d \rightarrow p} \left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_f - E}{m_{p\perp}} - \frac{E + \hbar\omega_f}{m_{d\perp}} \right)^{-1/2} \quad (1.81)$$

avec $f_{d \rightarrow p} = \left(\frac{m_{d\parallel} m_{p\perp} + m_{d\perp} m_{p\parallel}}{m_{d\parallel} m_{p\perp} m_{d\perp} m_{p\parallel}} \right)^{-1/2}$. La densité d'état jointe est alors exprimée

par

$$f_{d \rightarrow p}(\hbar\omega, T_e) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} D_{d \rightarrow p}(\hbar\omega, E) [1 - f(E, T_e)] dE \quad (1.82)$$

Dans ce cas la valeur E_{\max} est donnée par l'expression (1.73) et vaut

$$E_{\max} = -\hbar\omega_f + \frac{m_{d\parallel}}{m_{d\parallel} - m_{p\parallel}} [\hbar\omega - \hbar\omega_0] \quad \text{pour } \hbar\omega < \hbar\omega_0 \quad (1.83)$$

$$E_{\max} = -\hbar\omega_f - \frac{m_{d\perp}}{m_{d\perp} - m_{p\perp}} (\hbar\omega_0 - \hbar\omega) \quad \text{pour } \hbar\omega > \hbar\omega_0 \quad (1.84)$$

De la même manière que précédemment, la limite inférieure correspond à l'intersection des surfaces données par la relation (1.73) avec le plan perpendiculaire à $\Gamma - L$ et distant de $\pi/4a$ du point de symétrie L

$$E_{\min} = -\hbar\omega_f - \frac{\hbar^2}{2m_{p\parallel}} \left(\frac{\pi}{4a}\right)^2 + \frac{m_{p\perp}}{m_{p\perp} - m_{d\perp}} \left[\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{p\parallel}} - \frac{1}{m_{d\parallel}}\right) \left(\frac{\pi}{4a}\right)^2 + (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \right] \quad (1.85)$$

Les contributions interbandes, associées aux transitions $p \rightarrow s$ et $d \rightarrow p$, introduites dans ce modèle ont des poids différents. En effet, les valeurs du rapport des facteurs géométriques $\frac{f_{d \rightarrow p}}{f_{p \rightarrow s}}$ et celui des éléments de matrice $\frac{|P_{d,p}|^2}{|P_{p,s}|^2}$, étant respectivement 2.606 et 2.21, montrent que la contribution correspondant aux transitions $d \rightarrow p$ est 5.76 fois plus importante que celle décrivant les transitions $p \rightarrow s$. [15].

Pour décrire les processus que nous étudions, il faut prendre en compte les divers mécanismes d'amortissement qui, pour le moment sont introduits de façon phénoménologique. Pour modéliser ces effets, nous insérons dans l'expression de $f_{l,\nu}(\hbar\omega)$ une forme lorentzienne sans dimension. On aboutit alors à

$$\epsilon_2^{ib}(\omega, T_e) = \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 (\hbar\omega)^2} \left[\begin{aligned} & \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} D_{p \rightarrow s}(\hbar\omega, E) f(E, T_e) \frac{(\hbar\eta)^2}{(E - \hbar\omega)^2 + (\hbar\eta)^2} dE + \\ & \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} D_{d \rightarrow p}(\hbar\omega, E) [1 - f(E, T_e)] \frac{(\hbar\eta)^2}{(E - \hbar\omega)^2 + (\hbar\eta)^2} dE \end{aligned} \right] \quad (1.86)$$

Le terme correctif η rend compte d'un élargissement lorentzien des niveaux d'énergie correspondant à une durée de vie finie des quasi-particules[21, 22]. Cette méthode est différente de celle qui consiste à considérer une partie imaginaire de l'énergie, bien qu'elle donne des résultats semblables. Notons que le terme $(\hbar\omega)^2$ à l'extérieur de l'intégrale n'est valable, en toute rigueur, que lorsque la conservation d'énergie $E_{\mathbf{k},\nu} - E_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega = 0$ est as-

surée. Cela n'est plus le cas lorsqu'on introduit l'amortissement, mais l'erreur ainsi commise est négligeable.

Finalement, $\epsilon_1^{ib}(\omega)$ est calculée en utilisant la relation de Kramers-Kronig

$$\epsilon_1^{ib}(\omega, T_e) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2^{ib}(\omega', T_e)}{\omega'^2 - \omega^2} \omega' d\omega' \quad (1.87)$$

La fonction diélectrique totale du métal à température finie peut s'écrire alors sous la forme

$$\epsilon(\omega, T_e) = \epsilon^f(\omega, T_e) + \epsilon^{ib}(\omega, T_e) \quad (1.88)$$

La dépendance du terme de Drude ϵ^f en fonction de la température provient du fait que les contributions au terme d'amortissement global $1/\tau$ dans l'équation (1.69), - comme par exemple l'amortissement dû à l'interaction électron-électron γ_{e-e} - dépendent de la température.

Pour clore cette partie, soulignons que ce calcul de la fonction diélectrique dépendant de la température sera largement utilisé dans le chapitre 4 pour modéliser nos résultats sur la dynamique femtoseconde dans les nanostructures de métaux nobles.

1.4 Cas des agrégats de métaux nobles

Dans le but d'étudier la réponse optique des agrégats de métaux nobles, nous avons développé un modèle numérique basé sur la TDDFT -exposée précédemment - dans sa version d'approximation locale (TDLDA). Ce modèle calcule la réponse optique des agrégats dans l'approximation du Jellium sphérique, dans lequel seuls les électrons de conduction sont traités quantiquement. Les électrons localisés de la couche $4d$ sont traités classiquement et leur écrantage est pris en compte en les considérant comme un fond polarisable de constante

diélectrique $\epsilon^{ib}(\omega)$, déduite de la fonction diélectrique expérimentale du métal massif, en suivant la procédure de Ehrenreich et al [23]. L'écrantage dû à la matrice environnante est pris en considération par le biais de sa constante diélectrique ϵ_m .

1.4.1 Etat fondamental

Les agrégats métalliques sont décrits dans le modèle du Jellium sphérique, qui est une très bonne approximation pour les agrégats à couches fermées. Ce modèle consiste -comme dans le cas du métal massif-, à remplacer le coeur ionique par un fond continu de densité de charges uniforme et positive ρ_{jel} et dans lequel "baigne" le gaz d'électrons de la bande de conduction. La différence entre ce modèle et le modèle du Jellium pour le métal massif, que nous avons étudié précédemment, vient principalement de la brisure de la symétrie de translation et du confinement des électrons dans un espace fini. Pour un agrégat de rayon $R = r_s N^{1/3}$, le potentiel du jellium est donné par

$$V_{jel}(\mathbf{r}) = - \int V'_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{jel}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1.89)$$

avec

$$\rho_{jel}(\mathbf{r}) = \begin{cases} n = \frac{3}{4\pi r_s^3} & \text{for } r \leq R \\ 0 & \text{for } r > R \end{cases} \quad (1.90)$$

Le potentiel, $V'_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, correspond, dans ce cas, à l'interaction coulombienne entre deux charges situées à \mathbf{r} et \mathbf{r}' dans un milieu constitué d'une sphère - de rayon R et de fonction diélectrique $\epsilon^{ib}(\omega)$ -, et d'une matrice transparente de constante diélectrique ϵ_m [24].

La densité de l'état fondamental d'un système à N -électrons s'écrit en terme des

états et des énergies à une seule particule $\varphi_i(\mathbf{r})$, ε_i comme

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \rho_i(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.91)$$

Les états à une particule sont maintenant les solutions de l'équation de Kohn-Sham (1.30) qui, dans sa forme indépendante du temps, s'écrit sous la forme[25]

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}[\rho](\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.92)$$

Le potentiel effectif à une seule particule est donné, dans ce cas, sous la forme

$$V_{eff}[\rho](\mathbf{r}) = V_{jel}(\mathbf{r}) + V_H[\rho](\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \quad (1.93)$$

$V_H[\rho](\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree. Le potentiel d'échange corrélation est défini dans ce cas par

$$V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho](\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.94)$$

Où $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation. Comme la forme fonctionnelle explicite de E_{xc} est généralement inconnue, plusieurs approximations ont été proposées. L'approximation la plus simple et aussi la plus utilisée est *l'approximation de la densité locale* (*LDA*). Cette approximation est basée sur l'utilisation de la densité d'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ du gaz homogène pour calculer $E_{xc}[\rho]$ en utilisant $E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Cette relation signifie que l'on remplace le gaz électronique inhomogène à chaque point \mathbf{r} par un gaz homogène possédant la même densité au point \mathbf{r} . Dans ce travail, nous avons utilisé pour E_{xc}^{LDA} l'expression obtenue par Gunnarsson et Lundqvist [26].

Pour un système de symétrie sphérique les fonctions $\varphi_i(\mathbf{r})$ peuvent s'écrire comme $\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{P_i(r)}{r} Y_i(\Omega) \chi_i$; et dans ce cas les équations de KS prennent la forme suivante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)\hbar^2}{2mr^2} + V_{eff}(r) \right] P_i(r) = \varepsilon_i P_i(r) \quad (1.95)$$

Dans le formalisme de la DFT, on ne connaît pas la fonction d'onde du système réel. Les fonctions $\varphi_i(\mathbf{r})$ ne sont que des outils variationnels permettant d'obtenir la densité de l'état fondamental, mais dans certains cas, il peuvent donner une bonne approximation des orbitales du système réel.

1.4.2 Réponse optique dans le cadre de la TDLDA

Dans cette partie, nous allons aborder l'étude de la réponse linéaire à une excitation électromagnétique, d'agrégats de métaux nobles libres ou insérés dans une matrice diélectrique (ϵ_m), en utilisant le formalisme de la TDLDA[24, 27, 28].

En présence d'un potentiel extérieur faible $\delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} = E_0 z e^{-i\omega t}$, les électrons de conduction de l'agrégat voient un potentiel extérieur effectif $\delta V'_{ext}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$ qui est égal à la somme du potentiel extérieur et d'un potentiel induit dû à la polarisation des électrons de la couche d , que l'on a considéré comme un fond polarisable ($\epsilon^{ib}(\omega)$). Dans l'approximation dipolaire ($R \ll \lambda$ où λ est la longueur d'onde du champ incident), $\delta V'_{ext}(\mathbf{r}, \omega)$ s'écrit, dans le cas d'un agrégat (R, ϵ) inséré dans une matrice diélectrique (ϵ_m), sous la forme [24]

$$\delta V'_{ext}(\mathbf{r}, \omega) = -E_0 z \begin{cases} \frac{3\epsilon_m}{\epsilon^{ib}(\omega) + 2\epsilon_m} & r \leq R \\ 1 - \frac{\epsilon^{ib}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon^{ib}(\omega) + 2\epsilon_m} & r \geq R \end{cases} \quad (1.96)$$

La densité induite $\rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega)$ est reliée au potentiel effectif extérieur $\delta V'_{ext}(\mathbf{r}, \omega)$ par la relation (1.32) et au potentiel effectif $\delta V_{eff}[\rho](\mathbf{r}, t)$ par la relation (1.36); ce dernier est donné par l'équation (1.36). La fonction de réponse de la densité du système $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$, quant à elle, est reliée à la fonction de réponse de Kohn-Sham $\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ par l'équation

(1.38). L'interaction résiduelle $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = V'_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + f_{xc}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \quad (1.97)$$

Dans l'approximation de la densité locale adiabatique (ALDA), le propagateur d'échange-corrélation est local et ne dépend pas de la fréquence, il s'écrit sous la forme

$$f_{xc}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[\frac{\partial V_{xc}}{\partial \rho} \right]_{\rho=\rho_0(\mathbf{r})} \quad (1.98)$$

Il faut noter que la fonctionnelle $V_{xc}[\rho]$ dans l'équation précédente est la même que celle utilisée dans le calcul de l'état fondamental en utilisant l'approximation de la LDA.

La fonction de réponse s'écrit sous la forme

$$\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_k f_k \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}') G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k + \omega) + \sum_k f_k \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}') G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k - \omega) \quad (1.99)$$

Où ε_k sont les énergies à une particule de KS correspondant aux fonctions d'ondes φ_k ; f_k étant le nombre d'occupation de l'état k . G^+ est la fonction de Green retardée à une particule, définie comme

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \langle \mathbf{r} | (\omega - H^{KS} + i\eta)^{-1} | \mathbf{r}' \rangle = \sum_j \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_j + i\eta} \quad (1.100)$$

pour les systèmes qui possèdent une symétrie sphérique, la fonction de réponse peut s'écrire sous la forme

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{lm} \frac{\tilde{\chi}_l(r, r'; \omega)}{[rr']^2} Y_{lm}(\hat{r}) (\hat{r}') \quad (1.101)$$

La polarisabilité dynamique de l'agrégat $\alpha(\omega)$ est la somme de deux contributions : $\alpha(\omega) = \alpha_s(\omega) + \alpha_{cl}(\omega)$; où $\alpha_s(\omega)$ est la polarisabilité due aux électrons de la bande de

conduction (électrons s) traitée dans ce modèle d'une manière quantique. Elle prend la forme

$$\alpha_s(\omega) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \chi_1(r, r'; \omega) [rr']^3 dr dr' \quad (1.102)$$

$\alpha_{cl}(\omega)$ est la polarisabilité dipolaire classique due à l'existence de milieux diélectriques polarisables (fond ionique (ϵ^{ib}) et matrice (ϵ_m)) sa valeur est donnée sous la forme

$$\alpha_{cl}(\omega) = \epsilon_m \left[\frac{\epsilon^{ib}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon^{ib}(\omega) + 2\epsilon_m} \right] R^3 \quad (1.103)$$

ce qui donne pour la section efficace de photoabsorption de l'agrégat

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c\sqrt{\epsilon_m}} \text{Im} [\alpha_s(\omega) + \alpha_{cl}(\omega)] \quad (1.104)$$

Discussions

Dans ce paragraphe nous allons discuter, les spectres de photoabsorption des agrégats d'or et d'argent. Ces agrégats sont supposés libres ou insérés dans une matrice caractérisée par une fonction diélectrique ϵ_m . Dans ce dernier cas nous supposons que la concentration des agrégats est suffisamment faible pour négliger les effets de multidiffusion. Nous examinons en particulier les conditions d'excitation de la résonance du plasmon de surface ainsi que l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques à l'agrégat sur la position et la largeur de cette résonance.

La caractéristique principale du spectre de photoabsorption des agrégats des métaux nobles dans le visible est la présence d'une très forte résonance collective qu'on appelle résonance de plasmon de surface ou (résonance dipolaire de Mie) [29]. Dans ces métaux, la bande pleine d est proche de la bande de conduction p et par conséquent, la réponse dynamique des électrons de conduction -qui sont responsables des excitations collectives- est

fortement influencée par la polarisation des électrons de coeur à travers les effets d'écrantage. Cet écrantage conduit au déplacement du plasmon de volume, du plasmon de surface et de la résonance de Mie vers les basses énergies.

La fréquence de la résonance de Mie -d'un agrégat sphérique- peut être déterminée classiquement en résolvant l'équation [29]

$$\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m = \epsilon_1^f + \epsilon_1^{ib} + 2\epsilon_m = 0 \quad (1.105)$$

ce qui donne pour les gros agrégats

$$\omega_e = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_m + \epsilon_1^{ib}(\omega_e)}} \quad (1.106)$$

par contre, si on ne tient pas compte de l'écrantage des électrons d, on obtient

$$\omega_{ne} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_m + 1}} \quad (1.107)$$

Pour les nanoparticules d'or libres ($\epsilon_m = 1$), on a $\omega_e = 2.4eV$ et $\omega_{ne} = 5.2eV$. En plus comme le seuil des transitions interbandes dans ce métal est $\omega_{IB} \approx 2.35 < \omega_e$, l'équation (106) indique que la bande de la résonance de Mie sera considérablement élargie par le couplage avec les transitions interbandes [$\epsilon_2^{ib}(\omega) > 0$ pour $\omega > 2.35$ dans le cas de l'or].

Sur les figures (1.6) et (1.7) on a représenté les sections efficaces de photoabsorption d'agrégats libres d'or et d'argent calculées par la TDLDA et par la théorie de Mie et ceci pour différentes tailles.

Dans la théorie classique la section efficace d'absorption ne dépend de la taille que par un facteur de volume. Dans le cas de l'or les sections efficaces calculées par la TDLDA

sont plus importantes que celles de la théorie classique sur toute la gamme des fréquences considérée.

Position de la résonance du plasmon de surface Intéressons nous maintenant à la position de la résonance de Mie. Pour l'or on n'a pas d'effet de taille c.à.d que les prédictions de la TDLDA sont pratiquement identiques à celles de la théorie de Mie pour toutes les tailles que l'on a étudié. Cet accord est accidentel et résulte de la compensation exacte entre (i) la tendance de déplacement vers le rouge induite par le débordement électronique ou le "spill-out" au bord de l'agrégat (Contrairement au cas classique, la densité électronique n'est pas nulle en dehors du volume classique de l'agrégat). (ii) la tendance de déplacement vers le bleu due au fait que l'interaction coulombienne est mal écrantée pour les électrons qui se situent en dehors du volume classique de l'agrégat.

Pour l'argent, la résonance du plasmon de surface présente un déplacement vers le rouge par rapport à la valeur prédite par la théorie de Mie, ce qui signifie que la compensation n'est pas parfaite dans ce cas et c'est l'effet de 'spill-out' qui domine. La raison est que dans l'argent, l'écrantage dû à la polarisation du fond ionique est plus faible en comparaison avec le cas de l'or. En effet, dans les gammes spectrales où se situent leurs bandes de résonance, on a $\epsilon_1^d(\omega) \simeq 4.5$ et 10 pour l'argent et l'or respectivement.

Effet de la matrice En augmentant ϵ_m , l'écrantage de l'interaction électron-électron, au voisinage de l'interface, devient plus important et la densité électronique pénètre de plus en plus dans la matrice conduisant ainsi à un effet de "spill-out" plus important. Par conséquent, la résonance du plasmon de surface prédite par la TDLDA se déplace

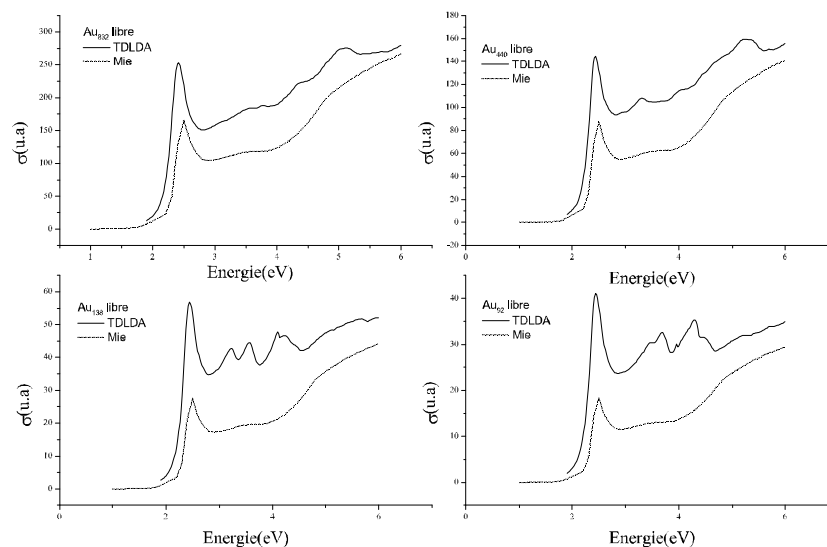


Figure 1.6: Comparaison des sections efficaces de photoabsorption calculées par la TDLDA avec celles de la théorie de Mie pour les agrégats libres d'or

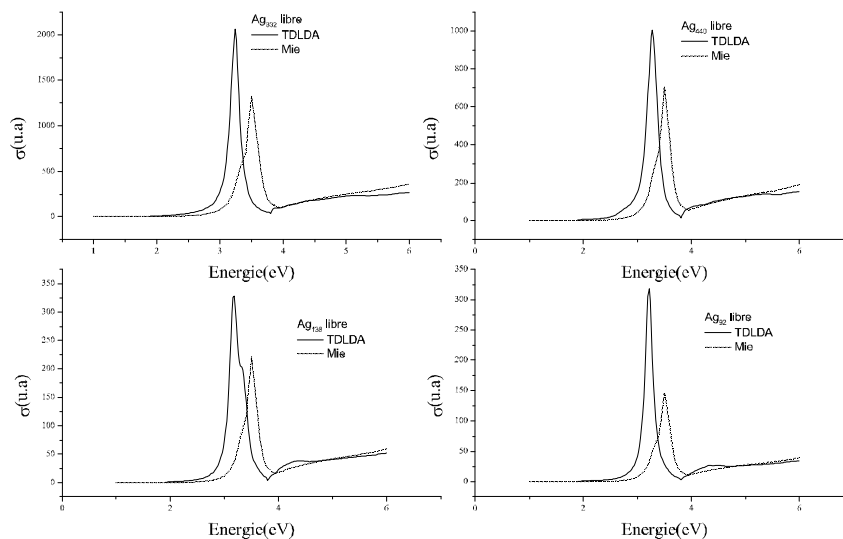


Figure 1.7: Comparaison des sections efficaces de photoabsorption calculées par la TDLDA avec celles de la théorie de Mie pour les agrégats libres d'argent

vers le rouge par rapport à sa valeur classique et ce déplacement devient de plus en plus important au fur et à mesure que la taille diminue. Ces remarques sont bien illustrées sur les figures (1.8) et (1.9) où l'on a représenté les sections efficaces d'absorption - calculées par la TDLDA et par la théorie de Mie - pour des agrégats d'or et d'argent insérés dans une matrice d'alumine ($\epsilon_m = 3.1$).

Dans le cas de l'or, ce déplacement vers le rouge avec la diminution de la taille en s'éloignant ainsi du seuil des transitions interbandes est responsable de l'augmentation progressive du pic de résonance par rapport aux prédictions de la théorie de Mie. Dans tous les cas des agrégats libres ou insérés dans une matrice, les spectres d'absorption représentés sur les figures (1.6-9) indiquent que l'accord quantitatif entre la TDLDA et la théorie de Mie devient meilleur au fur et mesure que la taille augmente. Ce qui est naturel car en augmentant la taille, on se rapproche de plus en plus de la limite classique qui est bien décrite par la théorie de Mie.

Des mesures expérimentales récentes des sections efficaces de photoabsorption des agrégats de métaux nobles (Au et Ag) ont montré que la résonance de plasmon de surface de l'agrégat subit un décalage vers le bleu lorsque sa taille diminue[24]. Pour reproduire cette tendance, Lermé et al [24] ont utilisé le formalisme de la TDLDA développé dans ce paragraphe mais en incluant les ingrédients suivants : le fond ionique métallique est une distribution de charge sphérique et homogène de rayon R , (ii) un milieu diélectrique [avec une fonction diélectrique $\epsilon_d(\omega)$] est étendu jusqu'à $R_1 = R - d$ où d est l'épaisseur de la couche où l'écrantage est inefficace. En plus dû à la porosité locale à l'interface métal/matrice une couche de vide d'épaisseur d_m est introduite ; ce qui signifie que la

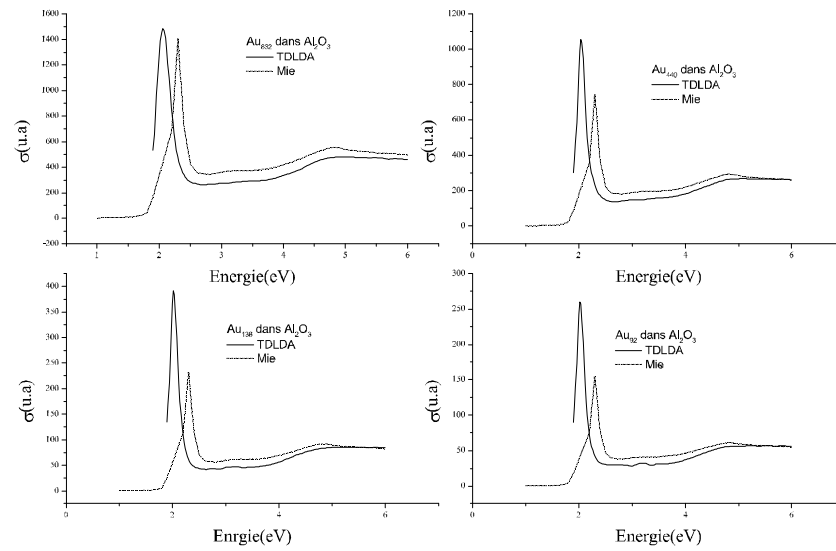


Figure 1.8: Comparaison des sections efficaces de photoabsorption calculées par la TDLDA avec celles de la théorie de Mie pour les agrégats d'or dans une matrice d'alumine

matrice est étendue seulement au delà de $R + d_m$.

Effet des excitations individuelles (particule-trou) La structure en marche (les pics) qui apparaît surtout dans les courbes des sections efficaces calculées par la TDLDA des gros (des petits) agrégats libres d'or (figure.1.6) résultent des excitations particule-trou dues aux transitions entre les niveaux discrets de la bande de conduction.

L'élargissement important de la bande de résonance du plasmon de surface dans le cas de Ag_{138} libre et de Ag_{440} , Ag_{832} insérées dans une matrice est dû au couplage de l'excitation collective avec les excitations particule-trou dues aux transitions intrabandes discrètes. Celles-ci prennent place justement dans la gamme spectrale de la bande de résonance du plasmon de surface. Le recouvrement de ces deux types d'excitations conduit à

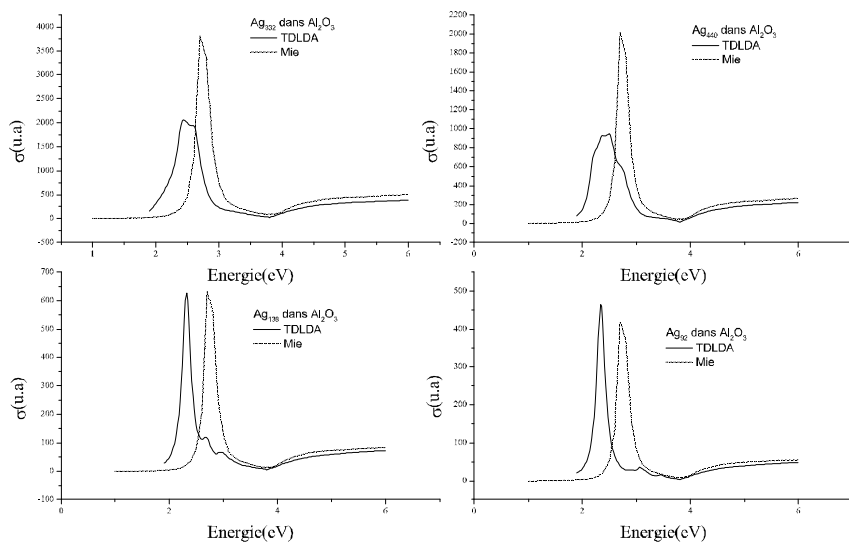


Figure 1.9: Comparaison des sections efficaces de photoabsorption calculées par la TDLDA avec celles de la théorie de Mie pour les agrégats d'argent insérés dans une matrice d'alumine

leur atténuation et à leur élargissement. Ce phénomène que l'on a déjà discuté dans le cas du métal massif est appelé *amortissement de Landau*.

1.5 Aspects Dynamiques

Dans les études de la dynamique femtoseconde des métaux et de leurs nanostructures, une impulsion optique ultrabrève est utilisée pour mettre la distribution électronique hors d'équilibre par l'intermédiaire des transitions intrabandes (et éventuellement interbandes). Durant ce processus quasi instantané la mémoire de phase est conservée entre le champ électromagnétique associé à l'excitation et les états électroniques. La densité des états excités dépend de la forme spectrale de l'impulsion laser. La distribution électronique correspondante est athermale et durant les premières femtosecondes le système électron-

ique est fortement corrélé et le caractère collectif est très important. Ensuite, -dans le cas des transitions interbandes-, les trous créés dans les bandes inférieures, (généralement la bande d), se recombinent très rapidement ; pratiquement dans les quelques dizaines de femtosecondes qui suivent. L'énergie libérée est transférée aux électrons de conduction par l'intermédiaire du processus Auger[30]. L'étape suivante du processus de relaxation correspond à la redistribution de l'énergie entre les électrons de conduction par des collisions électron-électron ($e - e$) (processus de thermalisation). Les états électroniques occupés tendent vers une distribution de Fermi-Dirac avec une température bien définie qui dépend de l'intensité de l'impulsion laser. L'augmentation de la température peut atteindre plusieurs centaines de degrés et l'échelle temporelle de ce processus de thermalisation est de quelques centaines de femtosecondes. Un autre mécanisme important dans la dynamique de relaxation de ces systèmes est le transfert de l'énergie au réseau cristallin par l'interaction électron-phonon ($e - ph$). Ce processus est bien décrit par le model à deux bains (les électrons et le réseau). La dernière étape de la relaxation est l'évacuation de la chaleur vers l'environnement par l'interaction phonon-phonon ($ph - ph$). En plus de ces processus qui sont communs à la plupart des systèmes métalliques, il peut y avoir d'autres canaux de relaxation spécifiques à chaque système. Par exemple, dans le cas des films métalliques épais deux autres mécanismes s'ajoutent aux trois précédents : la diffusion des électrons vers des parties profondes de l'échantillon ainsi que le transport balistique de ces derniers. Par contre, pour les nanoparticules de petites tailles, ce sont les effets de la surface qui jouent un rôle important [21, 22, 31, 32]. De plus dans le cas des métaux magnétiques, il existe des phénomènes de relaxation liés au spin tel que l'interaction électron-spin [33]. Dans ce qui

suit, nous discuterons brièvement l'interaction électron-électron et nous nous intéresserons tout particulièrement à son rôle dans la détermination de la durée de vie inélastique des électrons chauds dans le métal. Ensuite nous étudierons l'interaction électron-phonon dans le cadre du modèle à deux bains couplés.

1.5.1 Interaction électron-électron

La relaxation des électrons chauds dans les métaux peut être attribuée à plusieurs mécanismes de diffusion élastiques et inélastiques tels que les collisions électron-électron (e-e), électron-phonon (e-ph), électron-défauts. Au voisinage du niveau de Fermi, la durée de vie inélastique de ces électrons chauds devient infiniment longue; et la contribution des collisions (e-ph) et de la diffusion par les défauts dans le processus de relaxation, devient non-négligeable. Cependant, pour les électrons chauds avec des énergies supérieures à $\sim 0.5eV$ au dessus du niveau de Fermi, ce sont les collisions électron-électron qui dominent. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été menés pour déterminer la dépendance du temps de collisions (e-e) en fonction de l'énergie des électrons. La technique expérimentale la plus utilisée est la photoémission à deux photons résolue en temps (TR-2PPE) [34]. Dans ce type d'expériences, un faisceau laser est divisé en deux faisceaux d'égale intensité par une séparatrice (50/50). Le premier sert de pompe pour exciter des électrons chauds dans le métal, tandis que l'autre, qui passe par une ligne à retard, est utilisé comme une sonde pour la photoémission des électrons servant à faire passer l'électron du niveau excité intermédiaire vers le continuum d'états au dessus du niveau de vide. En mesurant l'intensité des électrons photo-émis issus de chaque état électronique excité dans le métal, en fonction du retard entre la pompe et la sonde, la relaxation des électrons excités peut être observée directement.

Un temps effectif de relaxation τ_{eff} est défini à partir du signal d'autocorrélation mesuré en supposant que la réponse du système est monoexponentielle. τ_{eff} est essentiellement déterminé par les collisions électron-électron et présente, en première approximation, une dépendance quadratique en fonction de l'inverse de $E - E_F$, où E est l'énergie de l'électron excité. Les durées de vie ultracourtes de ces électrons de haute énergie peut s'expliquer par la forte interaction électron-électron due au nombre important d'états disponibles dans l'espace de phase. Les premières prédictions du temps de relaxation des électrons chauds due au collisions (e-e), ont été menées dans le cadre de la théorie du liquide de Fermi. En utilisant un modèle de Jellium pour le métal, Quinn et Ferrell ont trouvé que ce temps s'exprime sous la forme $\tau_{FLT} = A(E - E_F)^{-2}$, A étant constant pour un métal donné[4].

À basse énergie ce temps de relaxation(τ_{FLT}) est significativement plus petit que le temps mesuré τ_{eff} . Plusieurs modèles théoriques ont été proposés récemment pour mieux simuler les résultats expérimentaux de (TR-2PPE) disponibles, surtout dans le cas des métaux nobles[8, 35, 101]. Nous discuterons ici deux d'entre eux. Le premier a été proposé par N. Del Fatti et al [35]. Ces auteurs ont attribué le désaccord entre le modèle de Quinn et Ferrell et les résultats expérimentaux à basses énergies, surtout, au fait que ces états sont peuplés non seulement par les impulsions laser, mais aussi, indirectement par un effet de cascade des électrons de plus haute énergie. Ce repeuplement, qui est une étape intermédiaire vers la thermalisation interne est en compétition avec la décroissance de population ce qui complique le comportement temporel du signal de photoémission. Leur modèle, qui est applicable seulement dans le cas des transitions intrabandes (électrons quasi libres), est basé sur la résolution numérique de l'équation de Boltzmann qui contient ces effets de

cascade. Ce modèle, qui prend en compte la réduction de l'interaction coulombienne (e-e) due à l'écrantage par les électrons liés (dans les métaux noble principalement par les électrons de la couche d), donne un très bon accord avec les résultats expérimentaux dans le cas de l'argent. Le deuxième modèle [101] est basé sur un calcul *ab initio*. La durée de vie inélastique des électrons chauds est calculée à partir de la "self énergie" en utilisant l'approximation GW . Le calcul complet de la structure de bande, dans le cas de l'or [101], indique que les états pleins de la couche pleine d participent efficacement à l'écrantage de l'interaction électron-électron. Les durées de vie des électrons dans l'or qui se situent à $1.0 - 3.0 eV$ au dessus du niveau de Fermi, prédites par ce modèle sont plus grandes comparées à celles du gaz d'électrons libres d'un facteur de 4.5. Ces prédictions sont en accord avec les résultats expérimentaux de (TR-2PPE) sur des films $Au(111)$ [101, 34].

1.5.2 Interaction électron-phonon (Modèle à deux bains)

Après l'étape de redistribution de l'énergie, déposée par l'impulsion laser, via l'interaction (e-e), le gaz électronique se thermalise et se trouve à une température électronique (T_e) plus élevée que celle du réseau cristallin (T_R). Le gaz électronique se refroidit en transférant l'excès de son énergie cinétique vers le réseau cristallin par émission de phonons, jusqu'à ce que les températures des deux sous-systèmes soient égales. Ce processus est bien décrit par le modèle à deux bains couplés[21]. Dans ce modèle, le métal est considéré comme un système où les électrons et le réseau constituent deux bains, dont les chaleurs spécifiques sont suffisamment différentes pour pouvoir distinguer dans le temps leurs réponses respectives.

On peut décrire l'évolution temporelle de la température électronique $T_e(t)$ et du

réseau $T_R(t)$ par un système d'équations différentielles non linéaires

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = K_e \nabla^2 T_e - g(T_e - T_R) + P(t) \quad (1.108)$$

$$C_R \frac{dT_R}{dt} = g(T_e - T_R) + K_R \nabla^2 T_R \quad (1.109)$$

où $C_e(T_e)$ et C_R sont les chaleurs spécifiques des électrons et du réseau et $K_e(K_R)$ est la conductivité thermique des électrons (réseau), g est la constante de couplage electron-phonon. $P(t)$ représente le terme source d'excitation du système. La diffusion électronique est donnée par le terme $K_e \nabla^2 T_e$. En pratique, on peut négliger ce terme dans l'échelle de temps de quelques picosecondes pendant laquelle se produit la relaxation des électrons vers le réseau. Dans le cas du métal massif, le terme de diffusion de la chaleur par le réseau donné par $K_R \nabla^2 T_R$, reste négligeable. A basse température, la chaleur spécifique électronique dépend linéairement de la température électronique et est donnée par $C_e = \gamma_e T_e$. Ceci induit une augmentation des temps de relaxation lorsque la température électronique augmente. Les techniques résolues en temps utilisées nous permettent d'accéder à des mesures de transmission et de réflexion différentielles, $\Delta T/T$ et $\Delta R/R$ respectivement. On peut estimer les températures atteintes lors de l'échauffement par des impulsions ultra-courtes en comparant des temps de relaxation expérimentaux avec ceux donnés par les équations de la chaleur (1.108 et 1.109) .

Le modèle précédent ne tient pas compte de la possibilité de créer des populations non thermalisées. Pourtant, des expériences utilisant l'excitation couplée d'un champ électromagnétique et d'un mode de plasmon de surface ont mis en évidence de distributions de type non-Fermi dans le régime de basse intensité[36]. Pour prendre en compte cette autre contribution à la dynamique, on peut utiliser un modèle d'équations de transport,

fondé sur la généralisation du modèle à deux températures, qui sépare la dynamique en une contribution non thermalisée et une thermalisée[37]. Dans un premier temps, les collisions électron-électron induisent un retard à l'échauffement et les électrons non thermalisés redistribuent leur énergie à ceux qui sont déjà thermalisés. Suite à cette thermalisation, les électrons chauds relaxent vers le réseau par émission de phonons. Nous utiliserons une expression analytique déduite de ce modèle à deux températures généralisé pour étudier la dépendance temporelle de la dynamique de nos échantillons, les détails de cette démarche seront exposés au chapitre 4.

Chapitre 2

Théorie de la diffraction de la lumière par des réseaux métalliques sub-longueur d'onde

Nous présentons dans ce chapitre les notions physiques et les outils mathématiques qui nous permettront de comprendre les mécanismes impliqués dans l'exaltation de la transmission de la lumière par les réseaux métalliques sub-longueur d'onde. Nous commençons par évoquer quelques rappels sur les plasmons de surface et nous insistons sur les conditions et les conséquences de leur couplage avec la lumière par l'intermédiaire des structures modulées périodiquement. Ensuite, nous donnerons une brève revue des principaux travaux qui ont été menés sur les anomalies de Wood dans ce type de structures. Dans la troisième partie nous rappelons et nous analysons les principaux résultats de la première expérience qui a mis en évidence ce phénomène d'exaltation de la transmission par des réseaux de trous sub-

longueur d'onde. Dans la quatrième partie nous présentons le formalisme de la théorie de la diffraction multiple (ou diffraction dynamique) et nous l'appliquerons dans la cinquième partie pour développer un modèle numérique qui nous permettra de simuler la diffraction de la lumière par les réseaux périodiques unidimensionnels. Nous développerons dans la dernière partie un modèle semi-analytique pour identifier et bien clarifier les différents mécanismes mis en jeu dans la transmission "extraordinaire" à travers les réseaux métalliques sub-longueur d'onde. Ce modèle nous permettra par la suite, d'étudier la dépendance des pics de transmission exaltée en fonction des différents paramètres de la structure.

2.1 Plasmons de surface

La densité électronique à la surface d'un métal peut exhiber des fluctuations cohérentes qu'on appelle oscillations du plasma de surface. Ce sont des oscillations collectives analogues à celles qui se produisent dans le volume du métal telles que nous les avons décrites dans le paragraphe 1.1 du chapitre 1, mais elles sont localisées sur une épaisseur très mince à la surface du métal [38]. Le quantum d'énergie de ces oscillations est appelé plasmon de surface *PS*. Les *PS* ont été découverts grâce au travail théorique de Richie sur les pertes d'énergie de plasma par des électrons rapides dans les films minces[103]. Les prédictions de Richie ont été confirmées expérimentalement, quelques années plus tard par Powell et Swan[39]. Ces fluctuations de charge, qui peuvent être localisées dans la direction z dans une couche d'épaisseur de l'ordre de la longueur d'écrantage de Thomas-Fermi $l_{TF} \sim 1 \text{ \AA}$, sont accompagnées par un champ électromagnétique hybride transverse et longitudinal qui s'annule lorsque $|z| \rightarrow \infty$ et prend sa valeur maximale à la surface $z = 0$. La figure

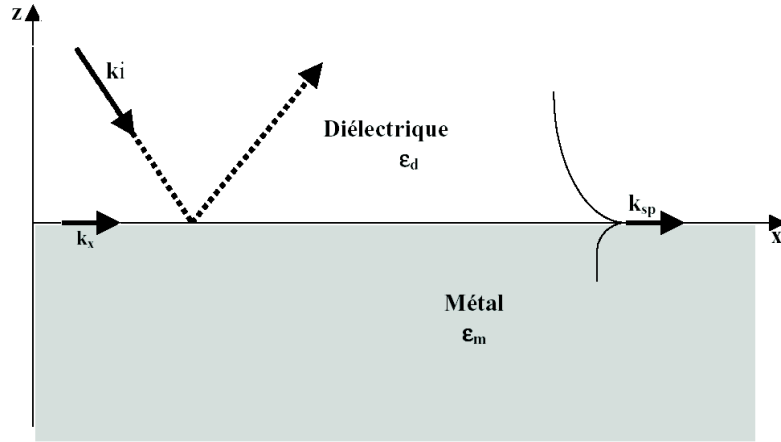


Figure 2.1: Schéma de plasmon de surface (profil exponentiel) sur une interface diélectrique/métal .

(2.1) représente l'interface entre un métal ($\epsilon_m(\omega)$) et un diélectrique (ϵ_d) le long duquel et suivant l'axe x , se propage une onde électromagnétique (\mathbf{E}, \mathbf{H}) polarisée (TM), c-à-d que \mathbf{H} est parallèle à l'axe y . Les champs dans les deux milieux peuvent s'écrire comme

Dans le métal ($z < 0$)

$$\mathbf{E}_1 = (E_{x1}, 0, E_{z1}) e^{i(k_{ps}x - k_{z1}z - \omega t)}, \quad \mathbf{H}_1 = (0, H_{y1}, 0) e^{i(k_{ps}x - k_{z1}z - \omega t)} \quad (2.1)$$

Dans le diélectrique ($z > 0$)

$$\mathbf{E}_2 = (E_{x2}, 0, E_{z2}) e^{i(k_{ps}x + k_{z2}z - \omega t)}, \quad \mathbf{H}_2 = (0, H_{y2}, 0) e^{i(k_{ps}x + k_{z2}z - \omega t)} \quad (2.2)$$

Le vecteur d'onde k_{ps} parallèle à la direction x est le vecteur d'onde de l'onde de plasma (plasmon de surface). k_{z1} et k_{z2} sont les composantes des vecteurs d'ondes dans la direction z . Les conditions de raccordement à l'interface donnent

$$\frac{k_{z1}}{\epsilon_m} + \frac{k_{z2}}{\epsilon_d} = 0 \quad (2.3)$$

avec

$$k_{z1,2} = \left(\epsilon_{m,d} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - k_{ps}^2 \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

A partir de ces deux dernières équations, on obtient facilement la relation de dispersion pour les plasmons de surface

$$k_{ps} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Si on suppose que $\epsilon_{m2} \ll |\epsilon_{m1}|$, où ϵ_{m1} et ϵ_{m2} sont les parties réelle et imaginaire de ϵ_m , on trouve que $k_{ps} = k_{ps1} + ik_{ps2}$ avec

$$k_{ps1} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_{m1} \epsilon_d}{\epsilon_{m1} + \epsilon_d} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$k_{ps2} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_{m1} \epsilon_d}{\epsilon_{m1} + \epsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_{m2}}{2\epsilon_{m1}^2} \quad (2.7)$$

La propagation du plasmon de surface le long d'une surface plane est atténuée ($k_{ps2} \neq 0$). Cette atténuation est due aux pertes liées à l'absorption dans le métal. On peut définir la longueur de propagation du plasmon de surface comme la longueur L_{ps} au bout de laquelle l'intensité de l'onde atteint $1/e$ de sa valeur initiale. Donc, $L_{ps} = [2k_{ps2}]^{-1}$. Cette distance est de l'ordre de $22 \mu m$ dans le cas de Ag à $\lambda = 515 nm$ [38].

L'équation (2.4) combinée aux relations $\omega/c < k_{ps}$ et $\epsilon_{m1} < 0$ montrent que k_{z1} et k_{z2} sont des quantités imaginaires pures, ce qui est à l'origine de la décroissance exponentielle des champs de part et d'autre de l'interface (voir fig. 2.1). Cette propriété est une caractéristique générale, commune à toutes les ondes de surface. Les profondeurs de pénétration du champ électromagnétique des deux cotés de l'interface sont données

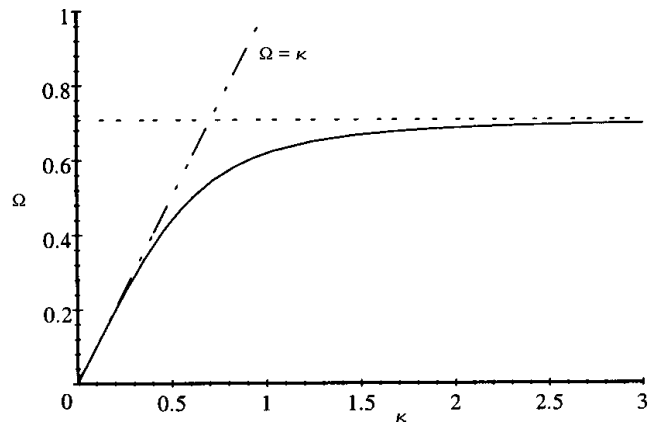


Figure 2.2: Relation de dispersion d'un plasmon de surface dans le cas d'une interface plane métal/diélectrique

par $\hat{z}_i = 1/|k_{zi}|$ avec $i = 1, 2$. Pour $\lambda = 600 \text{ nm}$, on obtient pour l'or $\hat{z}_1 = 31 \text{ nm}$ et $\hat{z}_2 = 280 \text{ nm}$. Cette capacité des plasmons de surface à concentrer l'énergie dans des couches très minces d'épaisseur sub-longueur d'onde à l'interface explique leur sensibilité à n'importe quelle perturbation de surface et donne lieu à une très forte exaltation du champ électromagnétique. Cette dernière propriété peut être exploitée pour manipuler les interactions rayonnement-matière et amplifier les phénomènes non linéaires.

Pour obtenir la relation de dispersion (2.5), prenons le cas d'un métal idéal (sans amortissement). Sa fonction diélectrique est donnée, dans le cadre du modèle de Drude par $\epsilon_m(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$. Ceci permet en posant $\kappa = \frac{ck_{ps}}{\omega_p\sqrt{\epsilon_d}}$ et $\Omega(\kappa) = \frac{\omega(\kappa)}{\omega_p}$, de trouver que la relation de dispersion du plasmon de surface s'écrit sous la forme

$$\Omega(\kappa) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \kappa^2 \left(\frac{\epsilon_d}{\epsilon_d + 1} \right) \pm \sqrt{1 + \kappa^4 \left(\frac{\epsilon_d + 1}{\epsilon_d} \right)^2 + 2\kappa^2 \left(\frac{\epsilon_d - 1}{\epsilon_d} \right)}} \quad (2.8)$$

Sur la figure 2.2, la courbe continue représente la relation de dispersion des plas-

mons de surface tandis que la droite d'équation $\Omega = \kappa$ correspond à la relation de dispersion de la lumière incidente. Les plasmons peuvent être excités soit par de la lumière soit par des électrons rapides. Pour qu'un plasmon puisse être excité par un photon, il faudrait que la condition de conservation de l'énergie et du moment soit satisfaite, ce qui signifie que pour une valeur donnée de ω on doit avoir $k_x = k_{sp}$, où $k_x = \frac{\omega}{c\sqrt{\epsilon_d}} \sin \theta$ est la composante du vecteur d'onde de la lumière incidente dans la direction x . Or, on constate à partir de l'équation 2.8 que $k_{sp} > \frac{\omega\sqrt{\epsilon_d}}{c}$ et par conséquent, une onde électromagnétique propagative ne peut pas exciter un plasmon de surface, car la condition $k_x > \frac{\omega\sqrt{\epsilon_d}}{c}$ ne peut être vérifiée que dans le cas où le champ est évanescent. C'est sur ce principe que repose la méthode ATR "Attenuated Total Reflection", qui consiste à exciter les plasmons de surface par une onde évanescente produite par la réflexion totale d'une onde électromagnétique sur un prisme. Une autre technique pour exciter les plasmons de surface est le couplage à l'aide d'un réseau. Cette méthode consiste à travailler avec un métal dont la surface présente un profil avec une modulation périodique. Ceci permet de diffracter la lumière incidente dans des directions définies par les vecteurs de son réseau réciproque \mathbf{G} (où $\mathbf{G} = n\frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{x}}$ dans le cas d'un réseau unidimensionnel, avec a est le pas du réseau, n un entier). Il est alors possible de coupler un photon à un plasmon selon ce principe pour peu que son vecteur d'onde vérifie la relation de Bragg

$$k_{ps} = k_x + n\frac{2\pi}{a} \quad (2.9)$$

Le couplage des plasmons de surface avec les photons donne lieu à ce que l'on appelle souvent dans la littérature polaritons de type plasmons de surface (*PPS*). L'équation (2.9) peut être interprétée comme un repliement de la relation de dispersion initiale. La

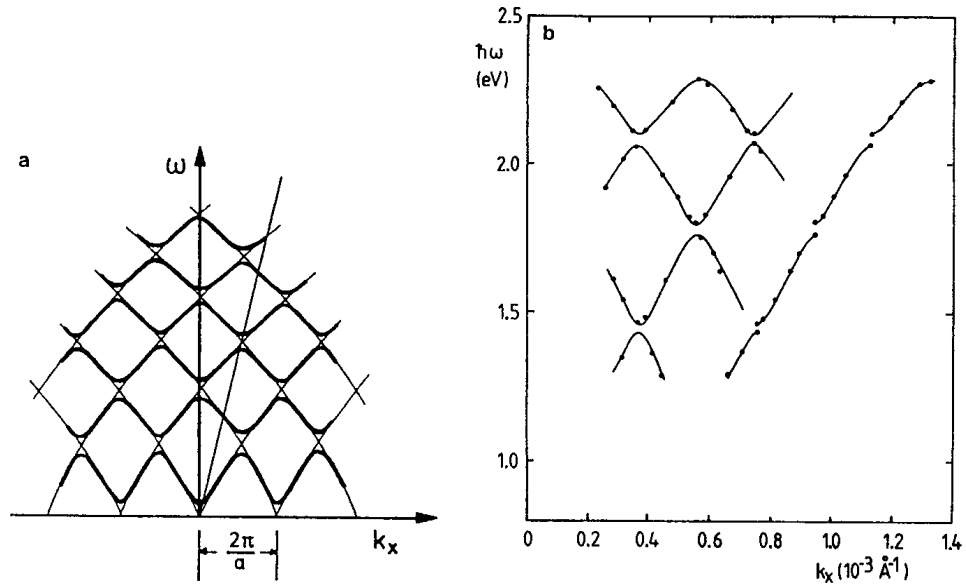


Figure 2.3: (a) Relation de dispersion des PPSs dans le cas d'une interface métal/diélectrique modulée périodiquement où on voit clairement des bandes interdites. La ligne droite représente la relation de dispersion des photons incidents. (b) Relation de dispersion expérimentale des PPSs observée dans le cas d'un réseau d'or. [38]

propagation des *PPS* à travers une surface de profil périodique donne lieu aux mêmes effets que ceux associés à la propagation des électrons dans un réseau cristallin ou ceux associés à la propagation des photons dans un milieu diélectrique avec un indice de réfraction modulé périodiquement. Ce type de milieu diélectrique s'appelle aussi cristal photonique. Ces effets sont la modification de la lois de dispersion $\omega(k_{ps})$ et l'apparition des bandes interdites[40] du point de vue de la propagation de la lumière, figure(2.3.a). Par analogie avec les cristaux photoniques, A. V. Zayats et al ont appelé une interface métallique structurée périodiquement un "cristal polaritonique"[40]. La relation de dispersion dans ce type de structure prend typiquement la forme représentée sur le schéma(2.3.a). De ce fait, l'utilisation de l'équation (2.5) pour décrire la relation de dispersion des *PPS* dans les structures périodiques n'est valide que si les modifications apportées par le profil périodique sont faibles

par rapport à la surface plane (supposée parfaitement lisse). Dans le cas contraire, on doit recourir à la modélisation numérique pour déterminer la relation de dispersion des *PPS* et la réponse optique de ces structures. Pour clore cette partie, nous dirons que les surfaces structurées périodiquement permettent de coupler la lumière avec les plasmons de surface et c'est précisément cette propriété qui trouvera son intérêt dans la suite de notre étude.

2.2 Anomalies de Wood

Les anomalies de Wood ont été mise en évidence, pour la première fois, par Wood en 1902 [41]. Ce terme désigne de façon générale les phénomènes caractérisés par des variations notables dans le spectre de diffraction d'un réseau lors d'une faible modification des paramètres caractéristiques de l'onde incidente. En 1907, Lord Rayleigh prédit la position et la forme de certaines anomalies [42] et en 1938, Fano est le premier à suggérer un lien entre ce type d'anomalies et l'excitation d'une onde se propageant à la surface du réseau [43]. Plus tard, M. Navière et al [44 – 45] montrent que l'étude des anomalies passe par la connaissance des zéros et des pôles complexes de certains éléments de la matrice S de diffraction, et ils présentent une liste non exhaustive des origines physiques des anomalies de Wood.

Le premier type d'anomalie correspond à celle qui se produit aux longueurs d'onde de Rayleigh. Pour un réseau et une incidence donnée de la lumière, la longueur d'onde de Rayleigh caractérise la transition d'un ordre de diffraction entre l'état d'onde propagative et celui d'onde évanescente. Dans ce cas, la cause des anomalies peut être attribuée à un effet de redistribution de l'énergie diffractée entre les diverses ondes planes issues du réseau.

On les observe aussi bien pour les réseaux infiniment conducteurs que pour les réseaux diélectriques et métalliques. Elles peuvent se traduire par des discontinuités des fonctions de transmission ou de réflexion d'un réseau ou de leurs dérivées premières.

Le deuxième type d'anomalies concerne les réseaux métalliques de conductivité finie recouverts ou non par un diélectrique, dans le cas de la polarisation transverse magnétique (TM). Ces anomalies qui apparaissent au voisinage des longueurs d'onde de Rayleigh se manifestent par de brutales variations des coefficients de réflexion ou de transmission et sont caractérisées par une baisse notable de l'énergie totale diffractée par le réseau. M. Nevière et D. Maystre les nomment "anomalies de plasmons".

La troisième catégorie d'anomalie apparaît lorsque l'on dépose une couche diélectrique sur la surface du réseau, ou lorsque la couche métallique superficielle s'est oxydée. M. Nevière et D. Maystre ont montré que ces anomalies sont liées à l'existence de modes de propagation dans la partie diélectrique. Ils notent que ces anomalies peuvent aussi s'accompagner d'une forte absorption d'énergie. Toutefois on peut les distinguer des anomalies de plasmons par le fait que ces dernières ne disparaissent pas lorsque l'on enlève progressivement la couche diélectrique.

Pour mieux comprendre les résultats de M. Nevière et al, on peut mentionner les résultats obtenus par A. Hessel et al [46]. Ces auteurs ont établi un modèle original des anomalies de Wood auxquelles ils attribuent deux origines. La première apparaît dans les réseaux de diffraction aux longueurs d'onde de Rayleigh comme nous l'avons déjà mentionné. La seconde correspond à des effets de résonance. De telles résonances proviennent du couplage entre la lumière incidente et les modes propres associés aux réseaux. Les deux

types d'anomalies peuvent se manifester séparément et indépendamment ou elles peuvent également apparaître à des longueurs d'ondes voisines. On note alors que les anomalies de plasmons ainsi que les anomalies liées aux modes de propagation [44 – 45] relèvent des anomalies "résonantes" [46].

2.3 Transmission exaltée de la lumière par des films métalliques structurés périodiquement

Le phénomène d'exaltation de la transmission de la lumière à travers des films métalliques structurés périodiquement a été observé pour la première fois par Ebbesen et al [47, 48] en utilisant comme échantillon un réseau carré de trous cylindriques sub-longueur d'onde gravé sur un film opaque d'argent déposé sur un substrat de quartz, figure.2.4. Leurs mesures ont montré que ce type de structure peut transmettre de la lumière à certaines longueurs d'onde avec un rendement supérieur de deux ordres de grandeurs aux prédictions classiques concernant la transmission de la lumière par des ouvertures sub-longueur d'onde. Notamment la loi de Bethe [49] prédit que la transmission à travers un trou devient très difficile dès que son diamètre est inférieure à la demie longueur d'onde de la lumière incidente. De façon plus spectaculaire, ces auteurs ont montré que la transmissivité de ces réseaux normalisée au facteur de remplissage des trous peut même dépasser l'unité. La figure 2.5 montre un spectre typique de transmission de ces réseaux, sur lequel on voit une alternance de maxima et de minima [47, 48, 50 – 52].

Les positions des pics de transmission subissent un décalage vers les grandes longueurs d'ondes lorsque le pas du réseau augmente, ce qui signifie que ces pics reflè-

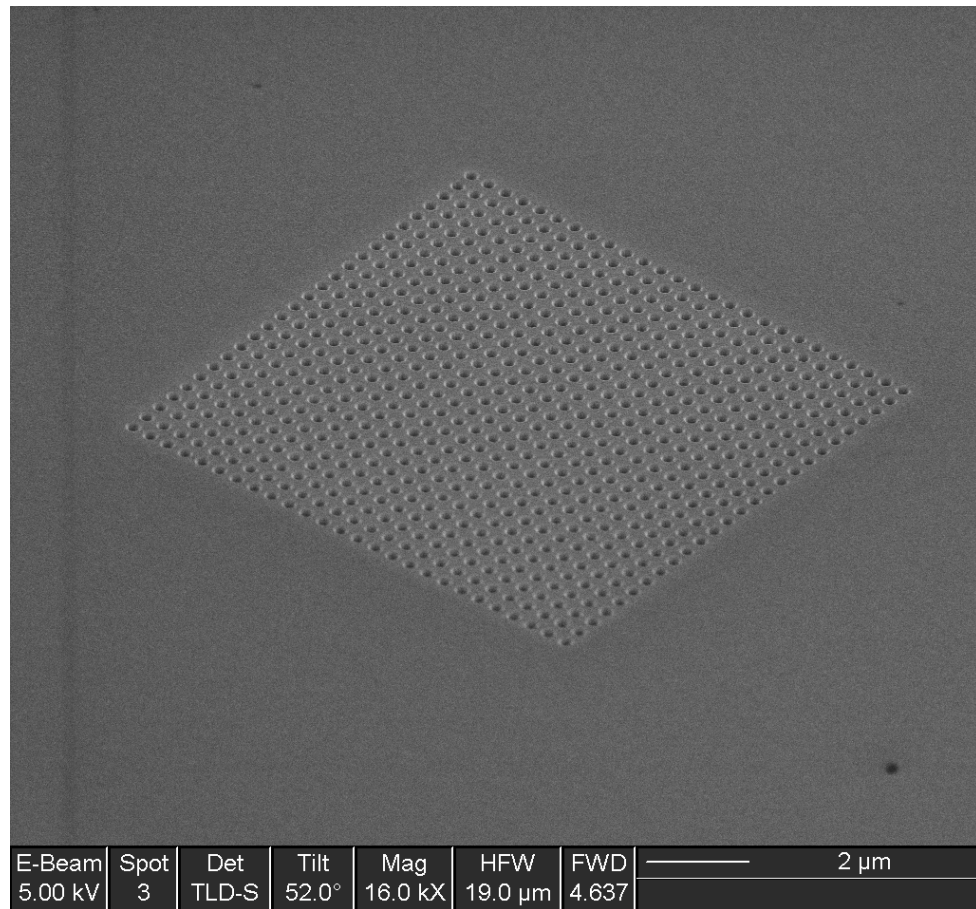


Figure 2.4: Vue au microscope électronique à balayage d'un réseau de trous gravé sur un film d'argent

tent plus des propriétés de la structure périodique toute entière et pas seulement celles des trous individuels.

De plus, ces auteurs ont montré que le spectre de transmission contient en fait deux familles de pics bien distinctes [48], associées à chacune des interfaces de la structure. Par exemple, on peut déplacer certains pics seulement en changeant le substrat sur lequel repose le film. La transmission d'un pic atteint sa valeur maximale dans le cas symétrique c'est à dire lorsque le film est entouré partout par le même diélectrique.

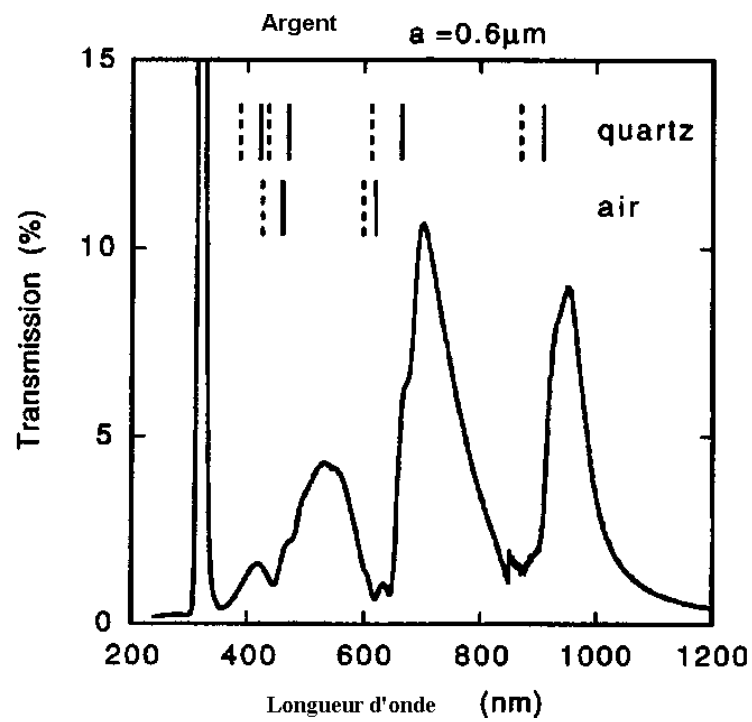


Figure 2.5: (d'après[48]), Spectre de transmission d'un réseau de trous sub-longueur d'onde dans un film d'argent déposé sur un substrat de verre (Période : 600 nm, diamètre des trous : 150 nm, épaisseur de film : 200 nm). Les marques verticales en continue indiquent les modes plasmons et celles en pointillé indiquent les anomalies de Wood

L'origine de l'exaltation a été attribuée au couplage de la lumière incidente avec les plasmons de surface [47, 48]. Par conséquent les positions des pics peuvent être prédites en satisfaisant les conditions de conservation de l'énergie et du moment dans le processus de l'interaction des plasmons de surface avec les photons incidents. Par exemple, si on considère le cas d'un réseau carré de périodicité a , alors son réseau réciproque est défini par les vecteurs $\mathbf{G} = i\frac{2\pi}{a}\mathbf{e}_x + j\frac{2\pi}{a}\mathbf{e}_y$, où i et j sont entiers, \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y sont deux vecteurs unitaires selon les directions \hat{x} et \hat{y} respectivement.

Pour qu'un plasmon de vecteur d'onde \mathbf{k}_{sp} soit excité par un photon incident de vecteur d'onde \mathbf{k}_I , il faut que la condition de conservation du moment soit satisfaite : $\mathbf{k}_{sp} = \mathbf{k}_{I\parallel} + \mathbf{G}$, $\mathbf{k}_{I\parallel}$ étant la composante de \mathbf{k}_I parallèle à la surface. Si en plus, on considère que la relation de dispersion du plasmon de surface est celle des PSs parcourant une surface plane, équation (2.5), on peut montrer dans le cas d'un faisceau lumineux en incidence normale, que les positions des pics de transmission sont données par la relation

$$\lambda_{\max}(i, j) = a(i^2 + j^2)^{-1/2} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}.$$

En utilisant cette formule on peut indexer les pics de transmission par une paire de nombres (i, j) qui indique le sens de propagation du plasmon excité. Ainsi par exemple, le mode plasmon $(1, 0)$ a été excité grâce à un apport de moment de $\frac{2\pi}{a}\mathbf{e}_x$. Il oscille donc selon l'axe \hat{x} .

Ce modèle simplifié qui permet d'estimer les positions des pics dans le cas d'une structure avec un facteur de remplissage très faible, n'explique que très grossièrement les origines du phénomène physique. Pour cette raison nous allons développer dans les paragraphes qui suivent des modèles plus élaborés et plus sophistiqués, mais qui nous permettent

de mieux cerner les mécanismes impliqués dans le processus d'exaltation de la transmission par les films métalliques structurés périodiquement.

2.4 Théorie de la diffraction dynamique

Dans cette partie, nous présentons brièvement la théorie de la diffraction dynamique (ou diffraction multiple) qui constitue un parmi les multiples modèles proposés pour étudier le phénomène d'exaltation de la transmission de la lumière par des systèmes métalliques périodiques de dimensions sub-longueurs d'ondes [53–70]. Ensuite nous présenterons un modèle numérique pour essayer de simuler et expliquer l'exaltation de la transmission de la lumière par les réseaux métalliques unidimensionnels sub-longueur d'onde. La théorie de la diffraction multiple dans les milieux périodiques a été proposée par Ewald [71] pour expliquer les anomalies qui se produisent dans les spectres de diffraction des rayons X dans les solides. Cette théorie a été employée récemment par J.J. Treacy [56, 61] pour expliquer les anomalies de transmission de la lumière dans les réseaux métalliques et c'est précisément cette démarche que nous adopterons dans la suite.

La théorie de la diffraction dynamique considère le champ électromagnétique dans la structure pendant le processus de diffraction comme une seule entité. En effet, on peut croire à première vue, que le champ électromagnétique consiste en un faisceau incident et un ensemble de faisceaux diffractés. Mais en réalité, ces faisceaux sont couplés de façon cohérente et il y a un échange d'énergie permanent entre eux et par conséquent le champ électromagnétique doit être considéré dans son unité.

Considérons un milieu périodique non ferroélectrique et non magnétique, carac-

térisé par une fonction diélectrique $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$. Cette dernière est périodique et a la même périodicité que le milieu, par conséquent son inverse peut s'écrire sous la forme

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r}, \omega)} = \sum_{\mathbf{G}} F_{\mathbf{G}}(\omega) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

où \mathbf{G} sont les vecteurs du réseau réciproque. Les coefficients de Fourier $F_{\mathbf{G}}(\omega)$ sont généralement complexes.

Si on suppose que ce milieu est soumis à une onde électromagnétique plane incidente $(\mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0) \exp(i\mathbf{k}_i\mathbf{r} - i\omega t)$, alors on peut montrer à partir des équations de Maxwell que les champs électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$ et magnétique $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$ qui s'établissent à l'intérieur du milieu obéissent aux équations d'onde suivantes

$$\nabla \times [\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)] = -\mathbf{k}_0^2 \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.11)$$

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r}, \omega)} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \right] = -\mathbf{k}_0^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.12)$$

\mathbf{k}_0 est le vecteur d'onde de l'onde incidente dans le vide $k_0 = 2\pi/\lambda$.

Comme le milieu est non magnétique, on a $\nabla \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = 0$, ce qui implique que $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$ est perpendiculaire à la direction de propagation. C'est pour cette raison que l'on choisit de résoudre numériquement l'équation (2.12) et de calculer $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$. Ensuite, on utilise l'équation de Maxwell ($\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$) pour déterminer $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$.

Notre problème revient donc à résoudre l'équation d'onde (2.12) dans un milieu périodique. Par conséquent, on s'intéresse aux solutions qui s'écrivent sous la forme d'ondes de Bloch d'indice j :

$$\mathbf{H}^j(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\mathbf{G}} \sum_p \mathbf{u}_{p,\mathbf{G}} H_{p,\mathbf{G}}^j \exp(i(\mathbf{k}^j + \mathbf{G}) \mathbf{r}) \quad (2.13)$$

où pour chaque vecteur \mathbf{G} , $\mathbf{u}_{p,\mathbf{G}}$ ($p = 1, 2$) sont deux vecteurs unitaires associés à l'onde plane $(\mathbf{k}^j + \mathbf{G})$ et qui définissent les deux états de polarisation par rapport à cette onde.

Donc le triplet $\left(\frac{\mathbf{k}^j + \mathbf{G}}{|\mathbf{k}^j + \mathbf{G}|}, \mathbf{u}_{1,\mathbf{G}}, \mathbf{u}_{2,\mathbf{G}} \right)$ constitue une base orthonormale.

Le champ magnétique total est la somme des ondes de Bloch

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_j \psi_p^j \sum_{\mathbf{G}} \sum_p \mathbf{u}_{p,\mathbf{G}} H_{p,\mathbf{G}}^j \exp(i(\mathbf{k}^j + \mathbf{G}) \mathbf{r}) \quad (2.14)$$

ψ_p^j correspondant à l'onde de Bloch j avec l'état de polarisation p . Le champ électrique total est obtenu à partir des équations de Maxwell

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= -\frac{1}{i\omega\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r}, \omega)} \nabla \times \mathbf{H} = -\frac{1}{\omega\epsilon_0} \sum_{\mathbf{G}'} F_{\mathbf{G}'} \\ &\sum_j \psi_p^j \sum_{\mathbf{G}} \sum_p (\mathbf{k}^j + \mathbf{G} - \mathbf{G}') \mathbf{u}_{p,\mathbf{G}} H_{p,\mathbf{G}}^j \exp(i(\mathbf{k}^j + \mathbf{G}) \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

En absence de charges libres, la densité de charge induite créée au niveau de l'interface est $\rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega) = \nabla \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = -\epsilon_0 \nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$. Pour l'état de polarisation $p = 1$ (polarisation TM), et qui se traduit dans le cas 1D par le fait que \mathbf{H} est parallèle aux fentes, on a

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{i}{\omega} \sum_j \psi_1^j k_z^j \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{G}} G' F_{\mathbf{G}'} H_{p,\mathbf{G}}^j \exp(i(\mathbf{k}^j + \mathbf{G}) \mathbf{r}) \quad (2.16)$$

et pour l'état de polarisation $p = 2$ (polarisation TE, dans le cas 1D, \mathbf{E} est parallèle aux fentes)

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (2.17)$$

En prenant la transformée de Fourier de l'équation (2.12), on trouve pour chaque état de polarisation $p = 1, 2$

$$\sum_{\mathbf{G}'} F_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} [(\mathbf{k}^j + \mathbf{G}) \times \mathbf{u}_{p,\mathbf{G}}] \cdot [(\mathbf{k}^j + \mathbf{G}') \times \mathbf{u}_{p,\mathbf{G}'}] H_{p,\mathbf{G}'}^j - \mathbf{k}_0^2 H_{p,\mathbf{G}'}^j = 0 \quad (2.18)$$

Cette équation aux valeurs propres est une forme généralisée de la matrice de diffusion dynamique (diffusion multiple) obtenue par Ewald [71] pour décrire la diffraction des rayons X par les cristaux.

Les valeurs propres \mathbf{k}^j sont généralement complexes et s'écrivent dans le cas bidimensionnel comme $(k_{\parallel}^j, k_z^j = k_{z1}^j + ik_{z2}^j)$, k_{\parallel}^j est donné simplement par la composante du vecteur d'onde de l'onde incidente dans le plan de la surface $k_{\parallel}^j = k_{\parallel} = k_{i\parallel}$. Ainsi, le problème revient à trouver les modes propres k_z^j . La variation de k_{z1}^j en fonction de k_{\parallel} le long de la première zone de Brillouin donne la surface de dispersion des modes. Tandis que k_{z2}^j donne l'atténuation de chaque mode de Bloch le long de z .

Le problème général aux valeurs propres (2.18) est en général difficile à résoudre car les valeurs propres k_z^j sont complexes ce qui conduit à travailler avec des matrices non-hermitiennes et complique les calculs. Mais, dans le cas d'un réseau de fentes unidimensionnel, des simplifications très utiles peuvent être introduites et permettent, par la suite, la résolution numérique du problème. C'est l'objet du paragraphe suivant.

2.5 Cas des réseaux unidimensionnels

Considérons un réseau unidimensionnel avec des fentes sub-longueur d'onde, déposé sur un substrat (ϵ_{III}) et entouré par un milieu diélectrique (ϵ_I). La largeur des fentes, la période et l'épaisseur du réseau sont désignées par d , a , h respectivement, figure (2.6).

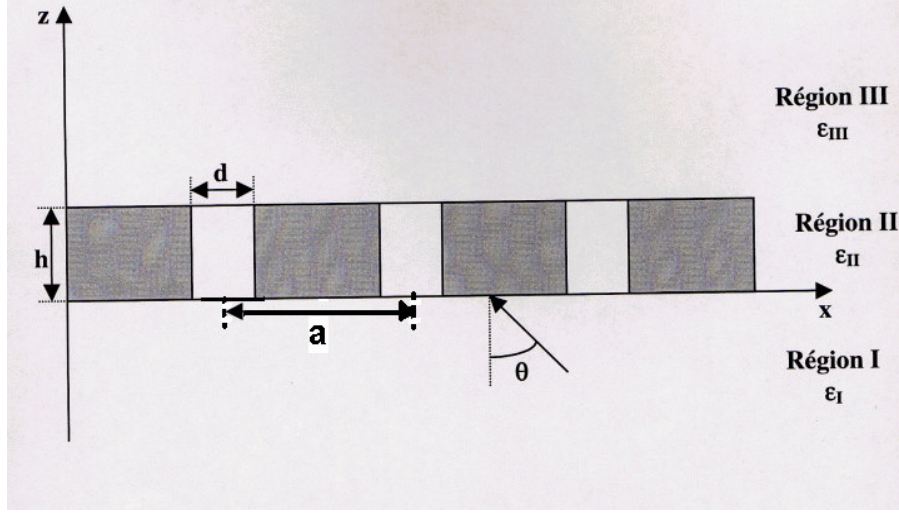


Figure 2.6: Schéma du réseau de fentes utilisé dans les calculs

La longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide est λ .

La relation (2.17) montre que la densité de charge induite est nulle dans le cas de polarisation TE (\mathbf{E} est parallèle aux fentes), ce qui signifie que les plasmons de surface, qui sont les modes d'oscillations de cette densité de charge, ne peuvent pas exister dans le cas de cette polarisation. C'est pour cette raison que l'on a choisi d'étudier le cas de la polarisation TM (\mathbf{H} est parallèle aux fentes) où les plasmons de surface existent et peuvent être excités. Dans ce cas particulier, le terme vectoriel dans l'équation (2.18) se simplifie $[(\mathbf{k}^j + \mathbf{G}) \times \mathbf{u}_{p,\mathbf{G}}] \cdot [(\mathbf{k}^j + \mathbf{G}') \times \mathbf{u}_{p,\mathbf{G}}] = (\mathbf{k}^j + \mathbf{G}) (\mathbf{k}^j + \mathbf{G}') = (k_x + G) (k_x + G') + (k_z^j)^2$ où k_x est la composante du vecteur d'onde de l'onde incidente selon l'axe x . Dans ce cas l'équation aux valeurs propres (2.18) prend la forme

$$\sum_{G'} F_{G-G'} (k_x + G) (k_x + G') H_{1,G'}^j + (k_z^j)^2 F_{G-G'} H_{1,G'}^j - \mathbf{k}_0^2 H_{1,G'}^j = 0 \quad (2.19)$$

Cette équation matricielle peut s'écrire sous la forme

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{H} = (k_z^j)^2 \mathbf{C} \cdot \mathbf{H} \quad (2.20)$$

soit

$$(\mathbf{C}^{-1} \mathbf{A}) \cdot \mathbf{H} = (k_z^j)^2 \mathbf{H} \quad (2.21)$$

où les éléments des matrices sont donnés par

$$A_{GG'} = F_{G-G'} (k_x + G) (k_x + G') - \mathbf{k}_0^2 \delta_{GG'} \quad (2.22)$$

et

$$C_{GG'} = -F_{G-G'} \quad (2.23)$$

Les coefficients F_G de la série de Fourier de $\frac{1}{\epsilon}$ s'écrivent alors sous la forme

$$F_G = \begin{cases} \frac{f}{\epsilon_s} + \frac{1-f}{\epsilon_m} & \text{Pour } G = 0 \\ f \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_m} \right) \frac{\sin(gd/2)}{gd/2} & \text{Pour } G \neq 0 \end{cases} \quad (2.24)$$

où $g = 2\pi/a$ est le pas du réseau réciproque. $G = ng$, n étant un entier. Le paramètre $f = d/a$ est le facteur de remplissage. ϵ_m et ϵ_s sont les fonctions diélectriques du métal et du diélectrique qui remplit la fente respectivement.

Pour trouver les intensités diffractées dans les différentes directions, on doit passer par le calcul des champs dans les différentes régions *I*, *II*, *III*. Les champs magnétiques H_I et H_{III} dans le milieu d'incidence et le substrat sont exprimés selon un développement de Rayleigh [65]

$$H_I = \exp [i (k_{ix}x + k_{iz}z)] + \sum_G R_G \exp (-ik_{Iz}Gz) \exp (ik_{xG}x) \quad (2.25)$$

$$H_{III} = \sum_G T_G \exp [-ik_{IIIz}G(z - h)] \exp (ik_{xG}x) \quad (2.26)$$

Le premier terme dans l'équation (2.25) représente l'onde incidente. R_G et T_G sont les amplitudes de réflexion et de transmission diffractées selon l'ordre G . Les autres paramètres sont donnés par $k_{ix} = k_0 \epsilon_I^{1/2} \sin(\theta)$; $k_{iz} = k_0 \epsilon_I^{1/2} \cos(\theta)$; $k_{xG} = k_{ix} + G$; $k_{IzG} = (\epsilon_I k_0^2 - k_{xG}^2)^{1/2}$; $k_{IIIzG} = (\epsilon_{III} k_0^2 - k_{xG}^2)^{1/2}$

En utilisant l'équation (2.14), on trouve que le champ magnétique à l'intérieur du réseau (région II) s'écrit sous la forme

$$H_{II} = \sum_G \left[\sum_j \psi^j H_G^j \exp(ik_z^j z) \right] \exp(ik_{xG} x) \quad (2.27)$$

Les amplitudes de diffraction R_G et T_G ainsi que les excitations des ondes de Bloch ψ^j peuvent être déterminées en satisfaisant les conditions aux limites de (\mathbf{E}, \mathbf{H}) aux deux interfaces $z = 0$ et $z = h$. Ces conditions peuvent s'écrire comme

$$\left\{ \begin{array}{l} H_y(z = 0^+) = H_y(z = 0^-) \\ H_y(z = h^+) = H_y(z = h^-) \\ E_x(z = 0^+) = E_x(z = 0^-) \\ E_x(z = h^+) = E_x(z = h^-) \end{array} \right. \quad (2.28)$$

Après le développement des calculs on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} -R_G + \sum_j H_G^j \psi^j = \delta_{G0} \\ \frac{k_{IzG}}{\epsilon_I} R_G + \sum_j k_z^j S_G^j \psi^j = \frac{k_{iz}}{\epsilon_I} \\ T_G - \sum_j H_G^j \exp(ik_z^j h) \psi^j = 0 \\ \frac{k_{IIIzG}}{\epsilon_{III}} T_G - \sum_j k_z^j S_G^j \exp(ik_z^j h) \psi^j = 0 \end{array} \right. \quad (2.29)$$

Ce système d'équations linéaires peut être résolu en utilisant les méthodes standards d'algèbre linéaire.

2.6 Modèle analytique

Considérons un film métallique (région II) d'épaisseur h sur lequel on a gravé un réseau unidimensionnel de fentes de largeur L séparées par une distance a ou un réseau carré bidimensionnel de trous cylindriques de diamètre d séparés périodiquement par une distance a . Le film est placé entre deux milieux diélectriques et homogènes : région I et région III, caractérisés par les constantes diélectriques ϵ_I et ϵ_{III} respectivement.

La fonction diélectrique du film structuré est périodique et possède la même périodicité du réseau : $\epsilon_{II}(x) = \epsilon_{II}(x + na)$ dans le cas des fentes et $\epsilon_{II}(x, y) = \epsilon_{II}(x + na, y + ma)$ dans le cas des trous, ou n et m sont des nombres entiers. La valeur moyenne de la fonction diélectrique est négative $\langle \epsilon_{II} \rangle = \epsilon_0 < 0$.

La structure est illuminée en incidence normale à partir du milieu I. Grâce à la modulation périodique, les plasmons de surface peuvent être excités aux deux interfaces de cette structure. Dans le cas d'une onde polarisée TM se propageant dans la direction x , le champ électromagnétique s'écrit sous la forme

$$\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z) e^{ik_x x - i\omega t} + cc; \quad \mathbf{H} = (0, H_y, 0) e^{ik_x x - i\omega t} + cc \quad (2.30)$$

ou $k_x = \frac{\omega}{c\sqrt{\epsilon_I}}$ est la composante du vecteur d'onde de l'onde incidente dans la direction x

La fonction diélectrique périodique ϵ_{II} peut être développée selon une série de Fourier

$$\epsilon_{II} = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \epsilon_n \exp(ingx) \quad (2.31)$$

ou $g = 2\pi/a$ est le pas du réseau réciproque de la structure dans la direction x .

Dans la région II, on s'intéresse, comme on l'a expliqué dans le paragraphe (2.4), aux solutions de l'équation de Maxwell (2.11), qui s'écrivent selon un développement d'ondes

de Bloch

$$\mathbf{E}_{II} = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \mathbf{E}_n \exp(ingx) \quad (2.32)$$

Dans le cas de réseaux de trous, on a omis les composantes de développement selon la série de Fourier dans la direction y car on ne considère dans ce traitement simplifié que les polaritons plasmons de surface qui se propagent dans la direction x . De cette manière, le problème bidimensionnel se réduit à un problème unidimensionnel qui peut être résolu numériquement en suivant une démarche similaire à celle développée dans le paragraphe (2.5). Pour obtenir une solution analytique, on tronque les séries de Fourier de la fonction diélectrique et des champs en ne considérant que les trois premières composantes $(-1, 0, 1)$. ϵ_{II} s'écrit alors sous la forme

$$\epsilon_{II}(x) = \epsilon_0 + \epsilon_{10} \exp(igx) + \epsilon_{-10} \exp(-igx) = \epsilon_0 + 2\epsilon_{10} \cos gx \quad (2.33)$$

Il est important de signaler à ce stade de calcul que cette dernière approximation réduit la structure de départ à un réseau unidimensionnel avec une modulation harmonique (sinusoidale). Le traitement qui va suivre donne une solution analytique pour ce type de réseaux.

Le champ électrique dans le film peut s'écrire dans ce cas sous la forme [40, 70]

$$\mathbf{E}_{II} = (\mathbf{A} + \mathbf{B} \cos gx + \mathbf{C} \sin gx) e^{\kappa z} \quad (2.34)$$

La résolution du problème dans la région II se réduit donc à la détermination des modes propres de Bloch κ_i et des trois vecteurs de développement \mathbf{A} , \mathbf{B} et \mathbf{C} .

En développant l'équation (2.11), on obtient

$$\begin{cases} \left(\epsilon_{II} k_0^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) E_x - \frac{\partial^2 E_z}{\partial z \partial x} = 0 \\ \left(\epsilon_{II} k_0^2 + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) E_z - \frac{\partial^2 E_x}{\partial z \partial x} = 0 \end{cases} \quad (2.35)$$

En substituant (2.33) et (2.34) dans (2.35), on obtient un système de six équations pour les six amplitudes $A_{x;z}$, $B_{x;z}$, $C_{x;z}$. Ce système d'équations peut être divisé en deux sous systèmes indépendants pour les amplitudes des champs A_x , B_x , C_z et A_z , B_z , C_x respectivement. Les conditions de solvabilité de ces deux sous systèmes d'équations donnent lieu à six valeurs propres κ_i possibles qui s'écrivent sous la forme

$$\kappa_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \left(g^2 - 2\epsilon_0 k_0^2 \pm \sqrt{g^4 + 8\alpha_1 \epsilon_0 k_0^2 (\epsilon_0 k_0^2 - g^2)} \right) \quad (2.36)$$

$$\kappa_3^2 = -\epsilon_0 k_0^2 + \frac{g^2}{1 - 2\alpha_1} \quad (2.37)$$

Seulement trois des six valeurs propres κ_i sont indépendantes car $\kappa_{4,5,6} = -\kappa_{1,2,3}$

Le champ électrique dans la région II s'écrit dans le cadre de cette approximation sous la forme

$$\begin{aligned} E_{IIx} = & (A_{1;x} + B_{1;x} \cos gx) e^{\kappa_1 z} + (A_{2;x} + B_{2;x} \cos gx) e^{\kappa_2 z} + C_{3,x} \sin(gx) e^{\kappa_3 z} \\ & + (a_{1;x} + b_{1;x} \cos gx) e^{-\kappa_1(z+h)} + (a_{2;x} + b_{2;x} \cos gx) e^{-\kappa_2(z+h)} + c_{3,x} \sin(gx) e^{-\kappa_3(z+h)} \end{aligned}$$

$$E_{IIz} = C_{1,z} \sin gx e^{\kappa_1 z} + C_{2,z} \sin gx e^{\kappa_2 z} + (A_{3;z} + B_{3;z} \cos gx) e^{\kappa_3 z} \quad (2.38)$$

$$+ c_{1,z} \sin(gx) e^{-\kappa_1(z+h)} + c_{2,z} \sin(gx) e^{-\kappa_2(z+h)} + (a_{3;x} + b_{3;x} \cos gx) e^{-\kappa_3(z+h)} \quad (2.39)$$

avec

$$\begin{aligned} A_{1,2;x} &= \frac{-\epsilon_I k_0^2}{\epsilon_0 k_0^2 + \kappa_{1,2}^2} B_{1,2;x}, & C_{1,2;z} &= \frac{g \kappa_{1,2}}{g^2 - \epsilon_0 k_0^2} \\ A_{3;z} &= \frac{-\epsilon_1}{\epsilon_0} B_{3;z}, & C_{3;z} &= \frac{\kappa_3}{g} (2\alpha_1 - 1) B_{3,z} \end{aligned} \quad (2.40)$$

La résolution de l'équation (2.11) dans les deux régions homogènes donne

(i) dans la région I ($z > 0$)

$$\begin{aligned} E_{Ix} &= A_{inc} e^{-ik_I z} + r_{00} e^{ik_I z} + (B_x \cos gx + C_x \sin gx) e^{-\eta_I z} \\ E_{Iz} &= (B_z \cos gx + C_z \sin gx) e^{-\eta_I z} \end{aligned} \quad (2.41)$$

(ii) dans la région III ($z < -h$)

$$\begin{aligned} E_{IIIx} &= t_{00} e^{ik_{III}(z+h)} + (b_x \cos gx + c_x \sin gx) e^{-\eta_{III}(z+h)} \\ E_{IIIz} &= (b_z \cos gx + c_z \sin gx) e^{-\eta_{III}(z+h)} \end{aligned} \quad (2.42)$$

avec

$$k_{I,III} = \epsilon_{I,III} k_0^2, \quad \eta_{I,III}^2 = g^2 - \epsilon_{I,III} k_0^2 \quad (2.43)$$

$$C_z = -\frac{g}{\eta_I} B_x, \quad C_x = \frac{\eta_I}{g} B_z, \quad c_z = \frac{g}{\eta_{III}} b_x, \quad c_x = -\frac{\eta_{III}}{g} b_z \quad (2.44)$$

et A_{inc} , r_{00} , t_{00} sont les amplitudes des ondes incidente, réfléchie et transmise, respectivement; généralement on prend $A_{inc} = 1$.

Le terme E_{Ix} dans l'équation (2.41) est la somme de l'onde incidente, de l'onde réfléchie et d'un troisième terme qui représente la somme des deux ondes diffractées dans le milieu I avec les ordres (1,0) et (-1,0). La composante du vecteur d'onde de ces deux ondes diffractées dans la direction z est η_I , définie dans l'équation (2.43). Cette quantité s'annule pour

$$\lambda_I = a\sqrt{\epsilon_I} \quad (2.45)$$

Cette longueur d'onde appelée longueur d'onde de Rayleigh caractérise la transition des deux ordres de diffraction (1,0) et (-1,0) de l'état d'ondes propagatives ($\lambda_I < a\sqrt{\epsilon_I}$

et par conséquent η_I est purement imaginaire) et celui d'ondes évanescentes ($\lambda_I > a\sqrt{\epsilon_I}$ et par conséquent η_I est réel et positif). Elle représente le premier type d'anomalies de Wood qu'on a mentionné dans le paragraphe (2.2).

Le terme E_{IIIx} dans l'équation (2.42) est composé de l'onde transmise et la somme des deux ondes diffractées selon les directions (1, 0), (-1,0) dans le milieu III. Dans ce cas la longueur de Rayleigh est donnée par

$$\lambda_{III} = a\sqrt{\epsilon_{III}} \quad (2.46)$$

Les amplitudes de réflexion r_{00} et de transmission t_{00} , ainsi que l'ensemble des coefficients (A, B, C, a, b, c) peuvent être déterminés en satisfaisant les conditions aux limites aux deux interfaces $z = 0$ et $z = h$. En utilisant les équations (2.40) et (2.44) et des relations analogues entre $a_{1x,2x}$, $b_{1x,2x}$ et $c_{1z,2z}$, le système d'équations résultant peut être réduit à un système de 4 équations définissant 4 amplitudes $A_{1x,2x}$ et $a_{1x,2x}$ en fonction de l'amplitude de l'onde incidente A_{inc}

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 & \Psi_2 & \Psi_1^* e^{-\kappa_1 h} & \Psi_2^* e^{-\kappa_2 h} \\ \varphi_1 F_1 & \varphi_2 F_2 & \varphi_1 \bar{F}_1 e^{-\kappa_1 h} & \varphi_2 \bar{F}_2 e^{-\kappa_2 h} \\ \psi_1^* e^{-\kappa_1 h} & \psi_2^* e^{-\kappa_2 h} & \psi_1 & \psi_1 \\ \varphi_1 \bar{f}_1 e^{-\kappa_1 h} & \varphi_2 \bar{f}_2 e^{-\kappa_2 h} & \varphi_1 f_1 & \varphi_2 f_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1x} \\ A_{2x} \\ a_{1x} \\ a_{2x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2k_I A_{inc} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Pour simplifier les calculs on a défini, dans l'équation matricielle (2.47), les paramètres suivants

$$\begin{aligned} F_{1,2} &= \frac{\epsilon_I}{\eta_I} + \frac{\epsilon_0 \kappa_{1,2}}{g^2 - \epsilon_0 k_0^2}, & \bar{F}_{1,2} &= \frac{\epsilon_I}{\eta_I} - \frac{\epsilon_0 \kappa_{1,2}}{g^2 - \epsilon_0 k_0^2} \\ f_{1,2} &= \frac{\epsilon_{III}}{\eta_{III}} + \frac{\epsilon_0 \kappa_{1,2}}{g^2 - \epsilon_0 k_0^2}, & \bar{f}_{1,2} &= \frac{\epsilon_{III}}{\eta_{III}} - \frac{\epsilon_0 \kappa_{1,2}}{g^2 - \epsilon_0 k_0^2} \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\Psi_{1,2} = k_I + i\kappa_{1,2}, \quad \psi_{1,2} = k_{III} + i\kappa_{1,2}, \quad \varphi_{1,2} = \kappa_{1,2} + \epsilon_0 k_0^2 \quad (2.49)$$

La résolution du système d'équations (2.47) donne $A_{1x,2x} = \Delta_{1,2}/\Delta$ et $a_{1x,2x} = \Delta_{3,4}/\Delta$, ou $\Delta = \det[M]$ est le déterminant de la matrice 4x4 définie à gauche de l'équation (2.47) et $\Delta_{1,2,3,4}$ sont les déterminants des matrices obtenues à partir de la matrice M en remplaçant la colonne correspondante par la colonne définie à la droite de l'équation (2.47).

Dans ce cas, les amplitudes de réflexion et de transmission sont données sous la forme

$$t_{00} = \frac{1}{\Delta} \left(\Delta_1 e^{-\kappa_1 h} + \Delta_2 e^{-\kappa_2 h} + \Delta_3 + \Delta_4 \right) \quad (2.50)$$

$$r_{00} = \frac{1}{\Delta} \left(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 e^{-\kappa_1 h} + \Delta_4 e^{-\kappa_2 h} \right) - A_{inc} \quad (2.51)$$

Les coefficients de transmission et de réflexion sont définis comme $T_{00} = |t_{00}/A_{inc}|^2$ et $R_{00} = |r_{00}/A_{inc}|^2$. Si on considère dans la structure précédente, que $\epsilon_I < \epsilon_{III}$, alors pour les longueurs d'onde $\lambda > \lambda_{III} = a\sqrt{\epsilon_{III}}$ tous les ordres de diffraction sont évanescents et on ne détecte dans le champ lointain que la transmission et la réflexion de l'échantillon. Le coefficient d'absorption s'écrit dans ce cas sous la forme

$$A = 1 - T_{00} - R_{00} \quad (2.52)$$

Ce modèle analytique ne donne que les deux pics indexés $(1,0)_{I,III}$ dûs aux résonances des plasmons de surface de chacune des deux interfaces du film. Il sera utilisé dans le chapitre 4 pour simuler la transmission extraordinaire par des réseaux de trous sub-longueur d'onde gravés sur des films opaques d'or et pour étudier l'influence des différents paramètres de la structure sur ce phénomène. De plus, en utilisant la fonction diélectrique du métal déterminée à partir des mesures spectrotemporelles de la transmission et de la réflexion différentielles sur des films minces d'or, ce modèle nous permettra aussi de simuler

nos résultats expérimentaux sur la dynamique femtoseconde dans ces réseaux.

Chapitre 3

Protocoles Expérimentaux et Echantillons

Les premières parties de ce chapitre sont consacrées d'une part aux notions de base de génération, propagation, amplification et caractérisation des impulsions laser ultrabrèves et d'autre part à la description des montages que nous avons utilisés pour nos expériences. La dernière partie est destinée à la description des différents échantillons utilisés dans nos mesures et leurs méthodes d'élaboration.

3.1 Propagation des impulsions laser ultrabrèves

Les impulsions ultrabrèves désignent généralement des impulsions laser dont la durée est de l'ordre de la picoseconde ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) ou de la femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). L'utilisation du terme "ultrabrève" pour désigner des impulsions femtosecondes dans le domaine du visible et infrarouge est parfaitement justifiée, car la durée d'un seul cycle de

la lumière visible est de l'ordre de 2 fs . La production des impulsions plus courtes que quelques femtosecondes nécessite d'aller au-delà du spectre visible c-à-d vers la région de l'ultraviolet et des rayons X. En raison de la relation de Fourier temps-fréquence ces impulsions possèdent également une bande spectrale très large. Par ailleurs, des puissances crêtes très importantes peuvent être obtenues, l'énergie étant concentrée dans une gamme de temps très brève.

La propagation des impulsions ultrabrèves est régie par les mêmes équations qui gouvernent la propagation des ondes électromagnétiques de façon générale. Cependant, certaines propriétés optiques non-linéaires, ainsi que la dispersion de la vitesse de groupe lors de la propagation de ces impulsions dans les matériaux sont considérablement amplifiées. Dans cette partie, nous discuterons les effets de la dispersion sur la propagation de l'impulsion ultrabrève ainsi que les effets non-linéaires d'automodulation de phase et d'autofocalisation.

3.1.1 Dispersion [72,73]

La propagation d'une onde électromagnétique est régie par l'équation d'onde déduite des équations de Maxwell. L'équation d'onde pour le champ électrique dans un milieu homogène et non magnétique ($\mu = 1$) est

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon \partial^2 \mathbf{E}}{c^2 \partial t^2} = 0 \quad (3.1)$$

où ϵ est la fonction diélectrique de ce milieu. L'équation (3.1) possède des solutions de la forme

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \quad \text{avec} \quad k = \frac{\sqrt{\epsilon}}{c} \omega \quad (3.2)$$

Le champ électrique de l'onde induit une polarisation dans le milieu : $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$, où χ est la susceptibilité linéaire. Le champ de déplacement dans ce milieu s'écrit sous la forme $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = (1 + 4\pi\chi)\mathbf{E} = \epsilon\mathbf{E}$. La fonction diélectrique ϵ est une quantité complexe qui dépend de la fréquence et caractérise la réponse optique du milieu. L'indice de réfraction du milieu est défini par

$$\tilde{n} = \sqrt{\epsilon} \quad (3.3)$$

Alors le vecteur d'onde \mathbf{k} peut s'écrire sous la forme

$$k = \frac{\tilde{n}\omega}{c} = \beta + i\frac{\alpha}{2} \quad (3.4)$$

où α est le coefficient d'absorption du milieu qui donne la décroissance exponentielle de l'intensité de l'onde en fonction de la distance de propagation z

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (3.5)$$

La dispersion du milieu est déterminée par le coefficient β . Si on considère la propagation d'une impulsion à travers un milieu transparent ($\alpha = 0$) d'épaisseur L , alors le champ peut acquérir une phase dépendant de la fréquence

$$\phi(\omega) = \beta(\omega)L \quad (3.6)$$

et s'écrira (dans la représentation en fréquences) sous la forme

$$E_{out}(\omega) = e^{i\phi(\omega)} E_{in}(\omega) \quad (3.7)$$

où E_{in} et E_{out} sont respectivement les champs incident et transmis.

Il est commode de développer β en série de Taylor au voisinage de la fréquence centrale ω_0 pour examiner les effets des coefficients de développement sur la forme de

l'impulsion

$$\beta(\omega) = \beta_0 + \beta'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\beta''(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (3.8)$$

Le coefficient d'ordre zéro β_0 est simplement un décalage de phase constant et il n'a aucun effet sur la forme de l'impulsion. β' est l'inverse de la vitesse de groupe du paquet d'onde V_g qui s'exprime sous la forme

$$V_g = \frac{d\omega}{d\beta} \Big|_{\omega_0} = \frac{1}{\beta'} \quad (3.9)$$

Si on considère que tous les coefficients supérieurs à l'ordre un dans le développement (3.8) sont nuls, alors l'enveloppe du paquet d'onde se propage sans se déformer avec la vitesse V_g . Donc, β'' est le premier terme qui altère la forme de l'impulsion, ce coefficient peut s'écrire sous la forme

$$\beta'' = \frac{d^2\beta}{d\omega^2} \Big|_{\omega_0} = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{1}{V_g(\omega)} \right) \Big|_{\omega_0} = -\frac{\lambda^2}{2\pi c} D, \quad \text{avec } D = \frac{1}{L} \frac{dt_g}{d\lambda} \quad (3.10)$$

D est le paramètre de dispersion exprimé en fonction du retard de groupe t_g obtenu lors de la propagation sur une distance L . Dans le spectre visible, la plupart des éléments optiques transparents ont une dispersion positive ($D < 0$). i.e. les composantes du champ de fréquence rouge se propagent plus vite que celles de fréquence bleue. Donc, l'effet de β'' se manifeste par l'apparition d'une dérive de fréquence (chirp) correspondant à un étalement dans le temps des composantes spectrales de l'impulsion. Les composantes basse fréquence précèdent celles de plus haute fréquence. En contrecarrant astucieusement cet effet, on arrive à comprimer temporellement une impulsion.

3.1.2 Automodulation de phase

En raison de la grande intensité des impulsions ultrabrèves, les effets non-linéaires jouent un rôle important dans leur propagation. En développant la polarisation induite dans le milieu où se propage l'impulsion en fonction des puissances de champ électrique, on obtient

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (3.11)$$

Le premier terme correspond au terme ordinaire de la propagation linéaire, alors que les termes d'ordres supérieurs décrivent la réponse non-linéaire qui introduit une dépendance de la propagation en fonction de l'intensité et qui mélange les différentes fréquences entre elles. $\chi^{(2)}$ est nul pour les milieux centrosymétriques. En général, les coefficients de la susceptibilité sont des tenseurs. Par exemple $\chi^{(3)}$ est un tenseur d'ordre 4. Pour simplifier la discussion, nous supposerons dans ce qui suit que le milieu est isotrope et par conséquent, $\chi^{(3)}$ devient un scalaire. Le domaine des phénomènes non-linéaires est très vaste et nous ne nous intéresserons ici qu'à une seule non-linéarité d'ordre 3 qui a pour effet d'introduire une modulation de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité

Considérons le terme de la polarisation d'ordre 3 suivant

$$P^{(3)}(\omega) = 3\chi^{(3)}E(\omega)E^*(\omega)E(\omega) = 3\chi^{(3)}I(\omega)E(\omega) \quad (3.12)$$

avec $I(\omega) = E(\omega)E^*(\omega)$ est l'intensité de l'impulsion. En combinant ce terme avec le terme de la réponse linéaire, on trouve

$$P = P^{(1)} + P^{(3)} = \left(\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}I\right)E = \chi_{eff}E \quad (3.13)$$

où χ_{eff} est une susceptibilité effective dépendant de l'intensité. L'indice de réfraction

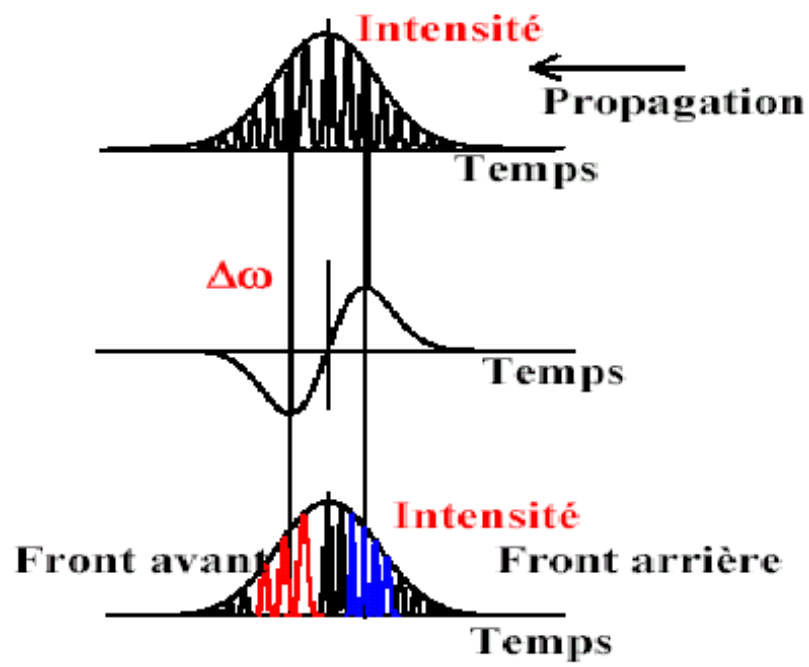


Figure 3.1: Automodulation de phase d'un faisceau gaussien dans un milieu avec $n_2 > 0$. (a) Le faisceau initial. (b) La répartition temporelle des fréquences générées. (c) Les modifications apportées aux oscillations de l'impulsion traversant ce milieu

correspondant s'écrit comme

$$n = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{1 + 4\pi\chi_{eff}} \quad (3.14)$$

Si la contribution non-linéaire est relativement faible, n peut être développé autour de sa valeur ordinaire comme

$$n = \sqrt{1 + 4\pi\chi^0} + \frac{6\pi\chi^{(3)}I}{\sqrt{1 + 4\pi\chi^0}} = n_0 + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0}I = n_0 + n_2I \quad (3.15)$$

Ce phénomène est appelé *effet Kerr* et n_2 représente l'indice non-linéaire. La dépendance de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité produit une modulation de la phase le long de la durée de l'impulsion. On peut calculer le retard de phase, $-\phi$, dû à la propagation de l'impulsion dans un milieu de longueur L , en le reliant au chemin optique effectif nL ,

$$\frac{-\phi}{2\pi} = \frac{nL}{\lambda} \quad (3.16)$$

$$\phi = \frac{-2\pi}{\lambda}L(n_0 + n_2I) \quad (3.17)$$

La modulation de phase dépendant de l'intensité produit un décalage de fréquence dépendant du temps

$$\Delta\omega = \frac{d\phi}{dt} = \frac{-2\pi Ln_2}{\lambda} \frac{dI}{dt} \quad (3.18)$$

La figure (3.1) représente le décalage en fréquence d'une impulsion gaussienne. Pour $n_2 > 0$, ce qui est le cas pour la plupart des matériaux, la partie avant de l'impulsion est décalée vers le rouge, alors que la partie arrière est décalée vers le bleu. Donc, l'automodulation de phase entraîne l'apparition de nouvelles fréquences : des basses fréquences sur le front montant et des hautes fréquences sur le front descendant. Par conséquent, l'automodulation de phase joue un rôle important dans la génération de la lumière blanche.

3.1.3 Autofocalisation

L'automodulation de phase évoquée dans la section précédente est la conséquence temporelle de l'effet Kerr. Dans cette section, nous nous intéresserons à la conséquence spatiale de cet effet et qu'on appelle autofocalisation. Si le profil du faisceau est donné par $I(r)$, alors l'indice de réfraction du milieu est simplement

$$n = n_0 + n_2 I(r) \quad (3.19)$$

La conséquence de cette relation pour un faisceau gaussien se propageant dans un milieu dont l'indice n_2 est positif, est que l'indice de réfraction est plus grand au centre du faisceau que sur ses bords. Lors de la traversée d'une faible épaisseur L_0 du matériau non-linéaire, l'effet d'un tel gradient d'indice est strictement analogue à celui produit par une lentille convergente constituée d'un matériau d'indice n_0 , et imposant un chemin optique $l(r)$ plus long en son centre qu'en ses bords suivant la loi

$$l(r) = L_0 \left(1 + \frac{n_2}{n_0} I(r) \right) \quad (3.20)$$

Lorsque l'impulsion se propage dans un milieu épais, ce processus est accentué car la focalisation du faisceau entraîne une augmentation de $I(r)$ tout au long de la traversée du milieu. La diminution de la focale de la lentille s'arrête lorsque la taille du faisceau est suffisamment petite pour que la diffraction s'équilibre avec l'effet Kerr (figure 3.2). Cet effet qui porte le nom de *lentille Kerr*, est exploité, comme on le verra dans ce qui suit, dans une technique de blocage de modes appelée, justement, *blocage des modes par lentille Kerr* "Kerr-lens mode locking" ou "KLM".

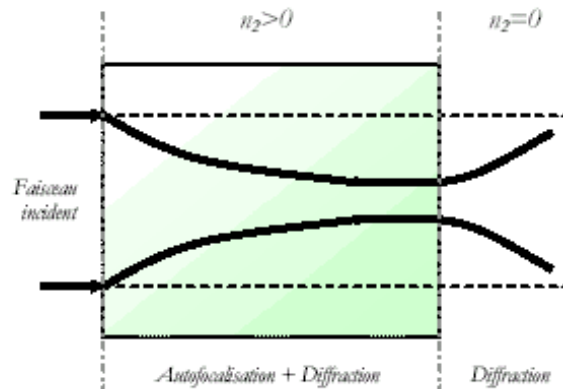


Figure 3.2: Autofocalisation d'un faisceau laser traversant un milieu non linéaire avec $n_2 > 0$

3.2 Génération des impulsions laser ultrabrèves [74]

Actuellement, il existe plusieurs types de lasers qui produisent des impulsions femtosecondes. Un exemple typique d'une cavité laser femtoseconde est schématisée sur la figure 3.3. Cette dernière contient trois éléments essentiels : un milieu de gain, un élément pour le blocage des modes et un élément pour compenser la dispersion de la vitesse de groupe (DVG) résultant de la propagation de l'impulsion dans les différents éléments dispersifs de la cavité. Le milieu de gain doit avoir une largeur spectrale dans sa courbe de gain assez grande pour permettre à un grand nombre de modes de "laser" simultanément. Une fois que ces modes sont bloqués en phase, ils forment une impulsion qui circule dans la cavité et dont une fraction est éjectée hors de la cavité à travers un coupleur de sortie. On produit ainsi un train d'impulsions espacées par le temps d'aller-retour dans la cavité. Un exemple de laser femtoseconde est présenté sur la figure (3.4), il s'agit d'un laser solide où le milieu

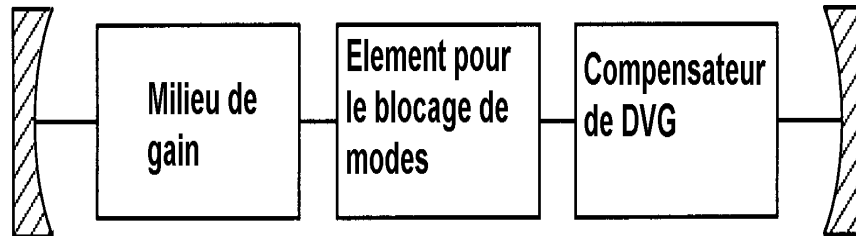


Figure 3.3: Eléments de base d'une cavité laser femtoseconde

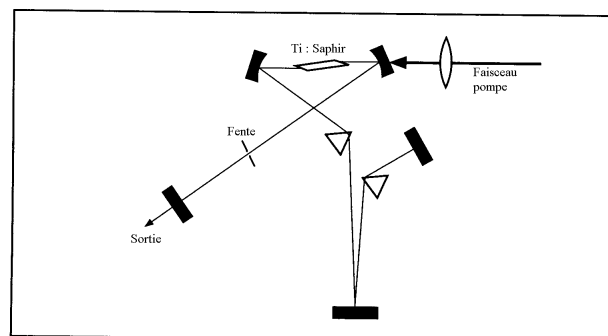


Figure 3.4: Laser femtoseconde Titane : Saphir

de gain est un cristal de saphir dopé par des ions Titane ($Ti : Al_2O_3$). Sibbett et al [75] ont montré pour la première fois en 1991 que ce type de laser est capable de produire des impulsions ultrabrèves. La cavité Titane-saphir se caractérise par une grande stabilité, une puissance importante ainsi qu'une certaine accordabilité car le spectre de gain du Ti :Sa est très large (comparé à celui des colorants par exemple). Dans l'exemple précédent du laser Titane-saphir, le blocage de modes est assuré par effet Kerr et la compensation de la DVG est assurée par des prismes. Dans les sections suivantes nous examinerons d'une façon plus détaillée les notions de gain, blocage de modes et compensation de DVG

3.2.1 Milieu de gain

En raison de la relation fréquence \rightleftharpoons temps qui lie une impulsion temporelle à sa transformée de Fourier spectrale

$$\Delta t \Delta \nu \geq K \quad (3.21)$$

où K est une constante qui dépend du profil temporel des impulsions, il est indispensable pour le milieu de gain d'avoir une large courbe de gain si l'on veut obtenir des impulsions brèves. Plus la largeur de la bande de fluorescence $\Delta \nu$ est grande, plus la durée de l'impulsion est courte. Les impulsions sont dites "limitées par transformée de Fourier" si l'égalité est vérifiée dans l'équation (3.21). Le facteur de mérite souvent utilisé pour comparer les différents milieux de gain est

$$M = \sigma \tau \Delta \nu \quad (3.22)$$

où σ est la valeur du pic de la section efficace d'émission stimulée et τ est le temps de fluorescence. Plus le produit $\sigma \tau$ est grand, plus le seuil de pompage est faible. Si $\Delta \nu$ est plus

grand que ce qui est nécessaire pour produire des impulsions ayant la durée désirée, on peut alors accorder en fréquence l'émission laser. Parmi les autres caractéristiques désirables pour un milieu de gain, on peut citer : une bande d'absorption adaptée aux sources de pompage existantes, une bonne conductivité thermique, une stabilité photochimique et une stabilité mécanique. Pour des raisons de compacité et de facilité pour les applications industrielles et médicales, une des tendances actuelles dans ce domaine est l'élaboration des milieux de gain pompés directement par des diodes laser de puissance performantes telles que les diodes laser en AlGaAs, émettant vers 808 nm ou en InGaAs, émettant vers 940-980 nm.

3.2.2 Blocage de modes [76]

Une cavité laser possède des modes longitudinaux satisfaisant $f_n = nc/2L$, où L est la longueur de la cavité. Le champ laser peut se développer sur la base constituée par ces modes. Cependant, le nombre de modes pouvant osciller dans une cavité laser est limité par la courbe de gain du milieu actif, de sorte que l'on a

$$E(t) = \sum_{n=1}^N E_n(t) = \sum_{n=1}^N A_n \exp(i(\omega_n t + \varphi_n)) \quad (3.23)$$

où N est le nombre de modes longitudinaux participant à l'émission laser. Cela revient à dire que seuls les modes pour lesquels le gain est supérieur aux pertes de la cavité peuvent se propager. N peut varier de quelques unités (pour les laser He-Ne) à quelques 10^4 (pour le laser Ti:Sa par exemple).

Dans le cas du régime continu, la puissance de sortie d'un laser multimode n'est pas rigoureusement constante. En effet, les fluctuations de cette puissance proviennent de l'oscillation simultanée de plusieurs modes longitudinaux. Si la largeur spectrale de la



Figure 3.5: Evolution temporelle de l'intensité de sortie d'un laser continu multimodes

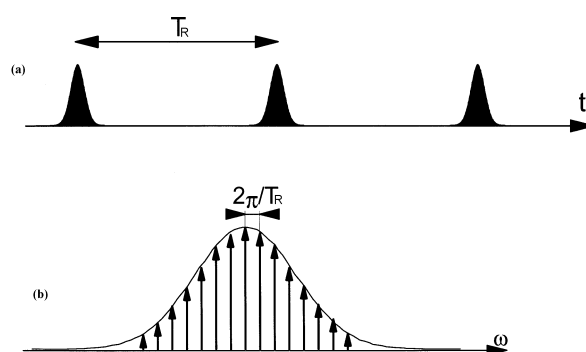


Figure 3.6: (a) Train de paquets d'onde d'un laser femtoseconde bloqué en modes. (b) Modes longitudinaux de la cavité laser

courbe de gain ($\Delta\nu$) du milieu amplificateur est suffisamment grande pour que plusieurs modes oscillent en même temps, et sans contrôle de leur phase temporelle, la puissance de sortie est alors "bruitée" : il s'agit d'une succession de maxima aléatoirement répartis dans le temps (figure 3.5). Par contre, si par un procédé quelconque on parvient à synchroniser la phase de ses modes longitudinaux ($\varphi_n = 0$), on bascule alors vers un régime impulsionnel. La puissance du laser se présentera sous la forme d'une succession de paquets de maxima, séparés par une durée égale à l'inverse de l'écart fréquentiel entre deux modes successifs figure(3.6). Les modes longitudinaux sont dits alors synchronisés ou bloqués en phase. La cadence des impulsions est égale à l'inverse du temps aller-retour d'une impulsion dans la

cavité : $\Delta f = f_n - f_{n-1} = 1/T_R = c/2L$. Pour une longueur de cavité typique d'environ un mètre, la cadence des impulsions laser produites par blocage de modes sera donc de l'ordre de la centaine de mégahertz.

Les méthodes de blocage des modes se distinguent en deux catégories principales : blocage actif des modes et blocage passif des modes. Le blocage des modes passif est basé sur l'idée de favoriser une forte concentration d'énergie en un point de la cavité en insérant un milieu non linéaire. Si les conditions sont bien choisies, cela se traduit par la formation d'une impulsion unique se propageant dans la cavité. Sélectionner un maximum d'intensité unique (pour un aller dans la cavité) dans le domaine temporel équivaut à établir une relation de phase entre les modes longitudinaux dans le domaine spectral. Cette méthode nécessite l'utilisation d'un absorbant saturable : c'est la combinaison de la saturation de l'absorption et du gain qui est à l'origine de la formation d'impulsions courtes. La présence de l'absorbant saturable favorise le régime impulsionnel car sa transmission n'est grande que pour de fortes intensités crêtes : cela signifie qu'il introduit des pertes importantes pour le régime continu (caractérisé par des petites intensités crêtes) et faibles pertes pour le régime impulsionnel (caractérisé par de grandes intensités crêtes). Les absorbants saturables peuvent être divisés en trois grandes catégories : absorbants saturables lents (jet de colorant), absorbants saturables rapides (lentille Kerr) et absorbants saturables lents en régime soliton. Dans ce qui suit, nous ne discuterons que le blocage de modes par lentille Kerr, qui est à la base du laser Ti : Sa, que nous avons utilisé dans nos expériences.

Blocage de modes par lentille Kerr

En régime femtoseconde, la puissance crête des impulsions se propageant dans la cavité est beaucoup plus grande que la puissance instantanée en régime continu. Par conséquent, l'autofocalisation est plus importante dans le premier cas que dans le second. Cela signifie que le diamètre du mode oscillant dans la cavité est plus petit qu'en régime continu. Or, nous pouvons facilement introduire des pertes plus importantes pour des grandes tailles de faisceau que pour des petites, simplement à l'aide d'un diaphragme ou une fente, afin de favoriser le régime impulsionnel.

Si une fente de largeur ajustable est insérée dans la cavité laser, et si le régime impulsionnel est initié par un mécanisme quelconque (vibration d'un miroir par exemple), alors nous obtenons un régime impulsionnel appelé blocage de modes par lentille Kerr (en anglais "Kerr lens mode locking" (KLM)). Cette technique qui appartient à la catégorie des blocages de modes passifs, est basée sur un absorbant saturable rapide quasi-idéal dont la profondeur de modulation est réalisée grâce à l'autofocalisation et à la fente. Pour accentuer cet effet et favoriser encore plus l'oscillation d'impulsions courtes, la cavité laser est généralement utilisée en limite de stabilité afin de la rendre plus sensible au moindre effet de focalisation supplémentaire. La conséquence est un manque de stabilité en régime femtoseconde, ce qui est l'inconvénient majeur du KLM. Les lasers femtosecondes de la nouvelle génération utilisent de plus en plus le blocage des modes passif avec un absorbant saturable semiconducteur (en anglais "Semiconductor Saturable Absorber mirror" (SESAM)) afin de disposer d'une meilleure stabilité et d'un démarrage automatique du laser.

3.2.3 Compensation de la dispersion de la vitesse de groupe [73]

Pour produire des impulsions laser ultracourtes, il est nécessaire de minimiser la dispersion de la vitesse de groupe (*DVG*) dans la cavité laser. Il y a deux effets qui nécessitent d'être compensés : la dispersion par les éléments de la cavité et l'automodulation de la phase. Ces deux effets induisent une dispersion de vitesse de groupe positive. Pour compenser cet effet, on introduit un système de compression qui fournit une dispersion négative. Ceci peut être réalisé par des miroirs à dispersion négative (en anglais "Negative Dispersion Mirrors (NDM)") ou par des arrangements astucieux de prismes ou de réseaux. Des rayons de longueurs d'ondes différentes parcourent des chemins différents. L'idée de base est de construire un arrangement géométrique qui permet à la partie de haute fréquence du spectre de rattraper sa partie basse fréquence. Les réseaux sont intéressants, car ils introduisent une forte dispersion négative. Cependant, les meilleurs d'entre eux ont une efficacité inférieure à 80%. Dans une cavité laser, cela entraîne des pertes trop importantes et on préfère utiliser des prismes en configuration repliée (figure 3.7) ou déployée (figure 3.8). La qualité de cette compensation dépend de plusieurs paramètres comme la distance entre les prismes, le matériau constituant les prismes, la quantité de verre traversée. Enfin, pour minimiser les pertes, on place ces prismes à l'angle de Brewster.

Le principe de la compression des impulsions ultra-brèves par des réseaux repose sur une diffraction plus forte des grandes longueurs d'onde que celles des courtes longueurs d'ondes. Le chemin optique parcouru est plus petit lorsque la fréquence augmente. On crée ainsi une dispersion négative ($D > 0$). La figure 3.9 représente un compresseur constitué d'une paire de réseaux. Le premier réseau diffracte le faisceau incident. Après le passage à

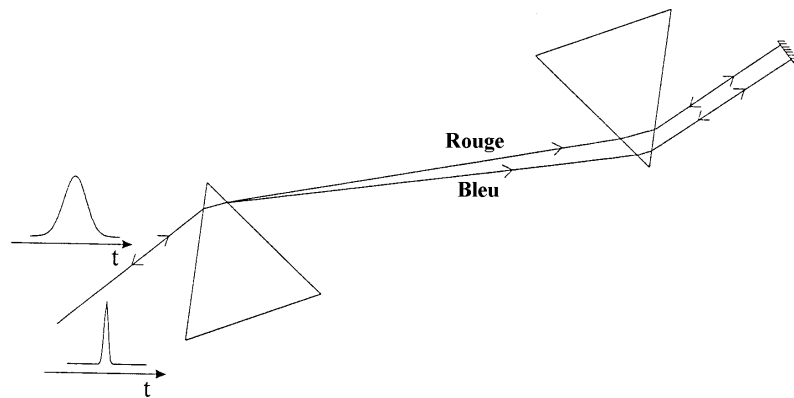


Figure 3.7: Compresseur optique constitué d'une paire de prismes

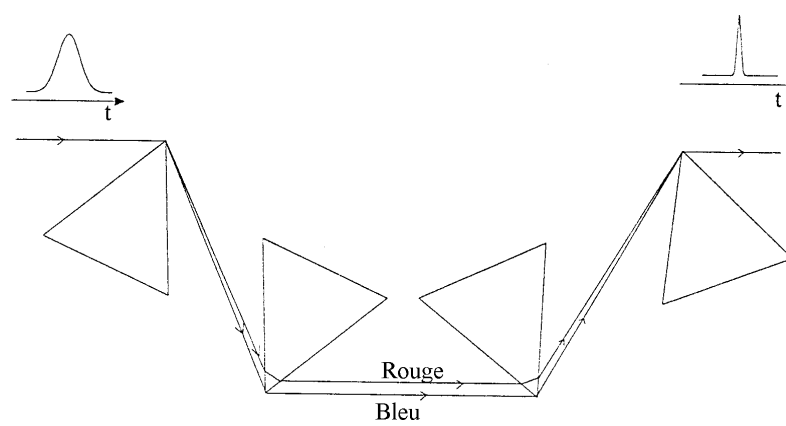


Figure 3.8: Compresseur optique constitué de quatre prismes

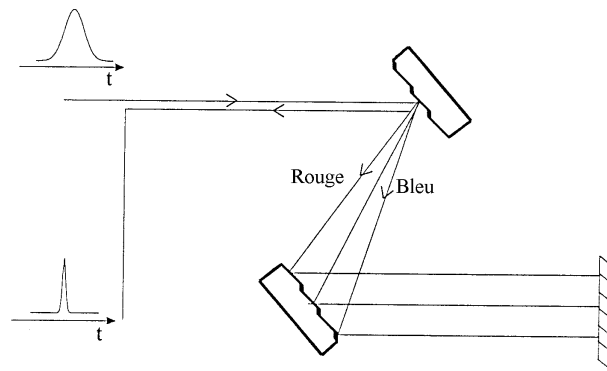


Figure 3.9: Compresseur optique constitué de deux réseaux de diffraction

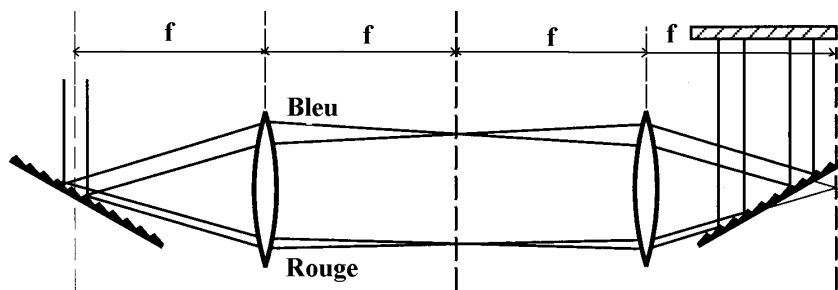


Figure 3.10: Étireur d'impulsions à deux réseaux

travers le second réseau, les rayons sont à nouveau parallèles, mais dispersés spatialement. Par retour inverse de la lumière à l'aide d'un miroir, on recollimate le faisceau et on double la dispersion.

Un système de paire de réseaux peut également servir à étirer des impulsions. Il a été montré [78] qu'en plaçant un télescope de grandissement 1 entre les deux réseaux (figure 3.10), on peut créer une distance effective de diffraction négative qui permet, ainsi, une dispersion de vitesse de groupe positive. *L'étireur* précédent peut être grandement

amélioré, si on utilise des optiques de réflexion plutôt que de transmission, et, en exploitant la symétrie du système, on aboutit à un montage plus compact en remplaçant le second réseau par un miroir plan.

3.3 Amplification d'impulsions à dérive de fréquence (CPA)

[79]

Les oscillateurs femtosecondes à laser solide produisent des impulsions très peu énergétiques de quelques dizaines de picojoules à quelques nanojoules). Or, dans la plupart des expériences d'optique non-linéaire, on a besoin d'énergies plus élevées qui ne sont généralement atteintes que par amplification. Etant très courtes, les impulsions femtosecondes présentent de très fortes puissances crêtes, qui peuvent endommager les éléments optiques lors du processus d'amplification. Pour pouvoir amplifier des impulsions ultrabrèves sans dépasser ce seuil de dommage, une solution consiste à diminuer leur fluence crête en allongeant leur durée sans perdre leur cohérence temporelle. La technique qui nous permet de réaliser cette idée porte le nom d'amplification d'impulsion à dérive de fréquence (en anglais "*Chirped Pulse Amplification (CPA)*").

Cette technique consiste à étirer temporellement les impulsions en appliquant un déphasage spectral linéaire à celle-ci par l'intermédiaire d'un système optique appelé étireur (figure 3.10). Profitant du large spectre de ces impulsions, l'étireur permet d'étaler dans le temps leurs différentes composantes spectrales, en utilisant un réseau de diffraction et un système d'imagerie de sorte que son extension spatiale et temporelle soit la même à l'entrée et à la sortie du montage. Typiquement, les impulsions sont étirées temporellement

d'un facteur de 2000 à 4000, diminuant d'autant la puissance crête des impulsions. Après amplification, l'application de la loi de phase spectrale inverse par un compresseur, permet de comprimer temporellement les impulsions jusqu'à leur durée d'origine. Si l'amplificateur apporte des modifications sensibles sur les ordres supérieurs à deux de la phase spectrale des impulsions, cette dernière ne sera plus compensée correctement par le compresseur dont la loi de déphasage spectral est quadratique. Autrement dit, seule une dispersion inférieure ou égale à deux peut être rigoureusement corrigée par le compresseur (une dispersion d'ordre trois peut néanmoins être compensée en modifiant la rotation des réseaux du compresseur). Par conséquent, la durée finale des impulsions est en générale légèrement supérieure à leur durée initiale compte tenu des effets de dispersion d'ordre supérieur introduits lors de l'étirement ou de l'amplification.

3.4 Montage laser

Dans cette section, nous présenterons le montage laser que l'on a utilisé dans toutes nos expériences de dynamique femtoseconde des nanostructures d'or (films minces, nanoparticules et réseaux de trous). Ce système est constitué de deux cavités lasers commerciales fabriquées par Spectra Physics : l'oscillateur est un "Tsunami" et l'amplificateur régénératif est un "Spitfire".

3.4.1 Oscillateur Saphir dopé au Titane

La première partie du laser est constituée d'un oscillateur dont le milieu de gain est un barreau de saphir dopé au titane : il est constitué d'alumine (Al_2O_3) cristallin dans

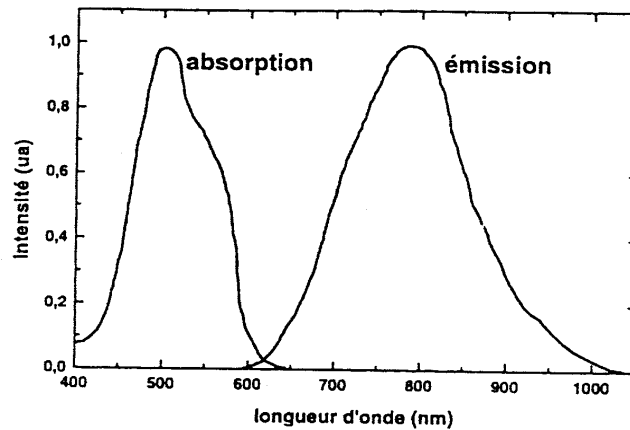


Figure 3.11: Spectres d'absorption et d'émission des ions Ti^{3+} dans le cristal Ti : Sa

lequel les ions Al^{3+} sont substitués en faible proportion par des ions Ti^{3+} responsables de l'effet laser. Ce matériau absorbe dans la gamme spectrale allant de 400 nm à 600 nm et présente une bande de fluorescence très large, allant de 600 nm à plus de $1 \mu m$ (figure 3.11). Mais, compte tenu des composants de la cavité, l'accordabilité de l'oscillateur se fait sur une gamme de ~ 100 nm. Dans notre cas cette bande est située entre 750 nm et 850 nm.

L'oscillateur Ti : Sa est pompé par un laser Millennia (Nd: YVO_4) doublé en fréquence (532 nm), qui est lui même pompé par des diodes laser. La cavité (figure 3.12) fonctionne en modes bloqués par KLM. Le blocage de mode est déclenché par un cristal acousto-optique asservi à la cavité qui impose une cadence de 82 MHz.

Dans le domaine temporel, le barreau de Ti : Sa induit par automodulation de phase, une dispersion de vitesse de groupe (DVG) positive qui est compensée par quatre prismes donnant une GVD négative. La durée de impulsions délivrées à la sortie est de 80 fs. L'accordabilité est obtenue au moyen d'une fente réglable et la puissance moyenne en

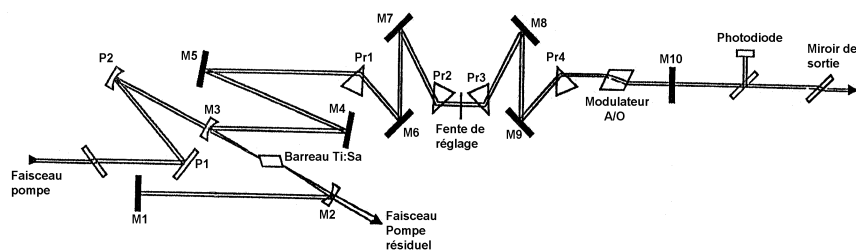


Figure 3.12: Cavité du laser Ti :Sa (Tsunami de Spectra Physics)

sortie est d'environ 600 mW pour 5 W de puissance de pompe.

3.4.2 Amplificateur régénératif

Les impulsions issues de l'oscillateur (Ti: Sa) sont peu énergétiques (~ 8 nJ/impulsion). Cela est insuffisant pour certaines de nos mesures. Pour amplifier ces impulsions, nous avons utilisé un amplificateur régénératif de Spectra Physics : le Spitfire. Le milieu amplificateur de ce dernier est aussi un barreau de saphir dopé au titane pompé de manière synchrone par un laser Nd : YLF (Néodyme dopé au Fluorure d'Yttrium et Lithium), doublé dans un cristal de LBO (527 nm) et fonctionnant à une cadence de 5 kHz. La technique d'amplification employée est la CPA décrite dans la section (3.3). Avant d'entrer dans la cavité amplificatrice, le faisceau issu de l'oscillateur est étalé temporellement par un étireur à réseaux sur lequel il effectue quatre passages successifs pour être reconstruit spatialement. En sortie, le faisceau est recomprimé par un compresseur à réseaux semblable. La technique d'amplification régénérative, moyen très efficace pour amplifier des impulsions de faible énergie, consiste à piéger l'impulsion dans un résonateur laser, puis à l'extraire. Dans

notre configuration d'amplification, l'impulsion entre dans le résonateur par réflexion sur le barreau, elle effectue alors un double passage au travers d'une lame quart d'onde, sa polarisation est alors tournée de 90° . Après le passage de l'impulsion dans une première cellule de Pockels, celle-ci, jusqu'alors neutre, est déclenchée par une haute tension et compense ainsi l'effet de la lame $\lambda/4$: l'impulsion est piégée dans le résonateur. Après une vingtaine de passages la seconde cellule de Pockels est activée et l'impulsion amplifiée d'un facteur $\sim 10^6$ est extraite.

3.4.3 Génération d'un continuum

La génération d'un continuum est un phénomène dans lequel le spectre d'une lumière cohérente est élargi plusieurs fois. C'est un processus complexe qui résulte de la compétition entre plusieurs processus non-linéaires fondamentaux. Typiquement, l'automodulation de phase, la diffusion Raman stimulée et le mélange à quatre ondes sont les mécanismes dominants. Les matériaux candidats pour la génération du continuum doivent avoir une non-linéarité d'ordre 3 élevée, une faible DVG et un seuil de dommage élevé. Dans notre cas, nous avons produit un continuum spectral (450-750 nm) en focalisant une fraction du faisceau de sortie de l'amplificateur dans un cristal de saphir (Al_2O_3) de 3 mm d'épaisseur. Une paire de prismes est utilisée pour remettre en phase les différentes composantes spectrales de ce continuum. Les impulsions de sortie possèdent une durée de 200 fs. Ce continuum spectral sera utilisé comme impulsion sonde afin d'effectuer des mesures dynamiques résolues spectralement.

3.5 Dispositif expérimental

3.5.1 Technique pompe-sonde

Toutes nos mesures de spectroscopie résolue en temps ont été effectuées par la technique *pompe-sonde*. Une première impulsion intense, appelée pompe, déclenche un événement transitoire au temps t_0 pris comme origine des temps ($t_0 = 0$). Le système évolue ensuite après cette excitation. Cette perturbation se traduit par une modification de la réponse optique du système qui peut être mesurée par un changement de transmission ou de réflexion. Le signal correspondant passe de sa valeur au repos $S(-\infty)$ à $S(t) = S(t_0 + \tau)$, τ étant le retard entre le début de la perturbation (arrivée de la première impulsion) et l'instant t . Si la mesure est faite à l'instant t , on recueille la valeur $S(t)$. Cette mesure est faite par une deuxième impulsion, appelée sonde, qui est censée être suffisamment peu intense pour ne pas perturber elle-même le système et dont la longueur du trajet optique est égale à celle de la pompe pour $\tau = 0$.

Cette mesure ne donne qu'un point du signal $S(\tau)$. Pour obtenir $S(\tau)$ on effectue plusieurs mesures en changeant le retard entre la pompe et la sonde. Remarquons que dans la pratique, il est nécessaire d'effectuer ce type de mesures en moyennant sur plusieurs impulsions laser. Il est donc nécessaire que le phénomène à observer ait une durée de vie inférieure au taux de répétition du laser. Comme les perturbations du signal par rapport à sa valeur de repos sont généralement très faibles, on préfère, en pratique, mesurer le signal différentiel suivant $\frac{\Delta S}{S} = \frac{S(t) - S(-\infty)}{S(-\infty)}$.

Dans notre cas figure 3.13, une partie du faisceau à la sortie de l'amplificateur est divisée en deux parties par une lame séparatrice. La majeure partie de l'intensité est utilisée

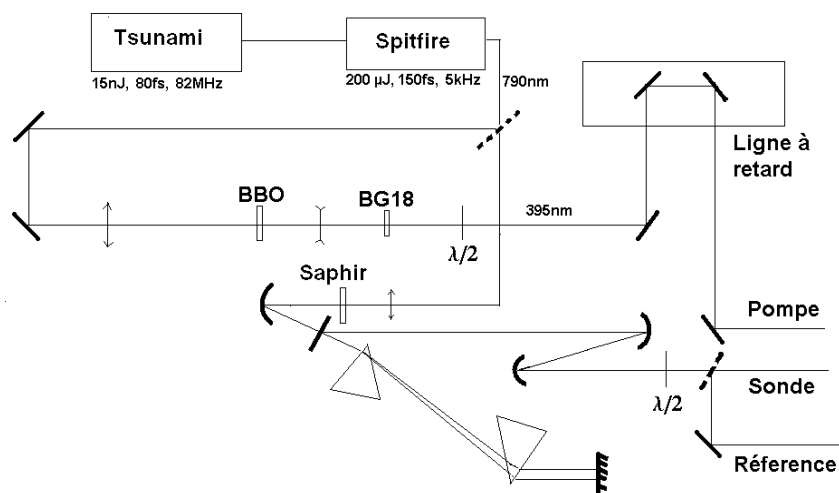


Figure 3.13: Montage pompe-sonde

pour générer le faisceau pompe par doublage de fréquence dans un cristal de BBO (Beta Borate de baryum) afin de pouvoir exciter les transitions interbandes de l'or. La seconde partie du faisceau est utilisée pour générer un continuum spectral (450-750 nm) dans un cristal de saphir (paragraphe (3.4.3)) et qui constitue le faisceau sonde. La dispersion de vitesse de groupe est compensée par un double passage dans une paire de prismes. Ensuite, le faisceau est collimaté par une paire de miroirs sphériques. En plaçant une fente réglable entre les deux prismes, nous pouvons sélectionner des tranches spectrales de l'ordre de 5 nm dans le spectre de la sonde ce qui nous permet d'étudier la dynamique temporelle de nos échantillons à plusieurs longueurs d'onde. Enfin une lame d'onde $\lambda/2$ est placée sur le trajet de la sonde pour pouvoir varier sa polarisation. Sur le trajet du faisceau pompe, un moteur pas à pas de résolution 0.67 fs permet de varier le retard τ entre la pompe et la sonde. On y a également placé une lame d'onde $\lambda/2$ qui permet de croiser sa polarisation

de 90° par rapport à celle de la sonde. De cette manière, en plaçant derrière l'échantillon un analyseur dont l'axe est dirigé selon la polarisation de la sonde on peut s'affranchir des effets de diffusion de la pompe sur le signal détecté. Ensuite, les deux faisceaux sont orientés soit vers le montage microscope confocal pour des mesures sur des nanoparticules individuelles ou sur des réseaux de trous, soit vers un montage pompe-sonde permettant d'analyser à la fois la réflectivité et la transmission.

3.5.2 Montage Microscope confocal

Ce montage (figure 3.14) a deux configurations de fonctionnement : en diffusion ou en transmission . La configuration en diffusion a été développée dans le but d'étudier les propriétés optiques linéaires et la dynamique femtoseconde de nanoparticules individuelles de métaux nobles, en exploitant la forte diffusion de la lumière par ces nanoparticules dans la région spectrale du plasmon de surface. La configuration en transmission, quant à elle, nous a permis d'étudier la réponse optique de nanostructures de trous sub-longueur d'onde dans un film d'or déposé sur un substrat transparent. Dans les deux configurations, les faisceaux pompe et sonde sont focalisés sur la nanostructure étudiée par un miroir sphérique. La taille des deux faisceaux est de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ de diamètre (le diamètre du faisceau pompe est un peu plus grand que celui du faisceau sonde). Le miroir sphérique est monté sur une platine XYZ, afin de pouvoir contrôler l'éclairage et la focalisation des deux faisceaux sur la nanostructure. Le support de la platine est monté sur un pied escamotable ce qui permet de basculer facilement d'une configuration à l'autre. Le support d'échantillon est lui aussi monté sur une platine XYZ avec des vis micrométriques. Le mouvement vertical selon Z sert à la focalisation, alors que les mouvements dans le plan horizontal XY servent

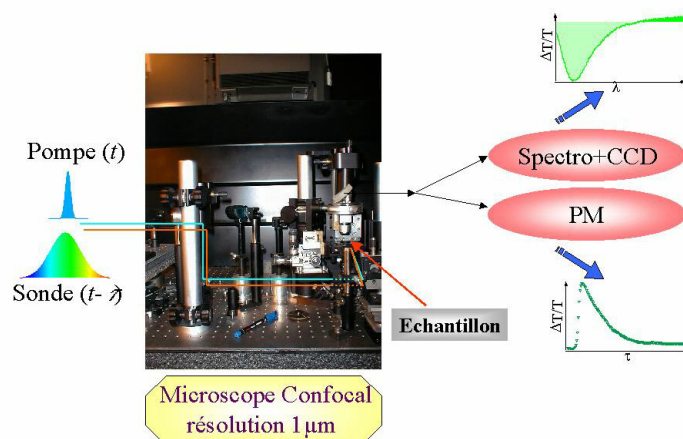


Figure 3.14: Montage Microscope Confocal

à choisir la nanostructure que l'on veut étudier. Après la traversée de l'échantillon, la lumière transmise (ou diffusée) est collectée par un objectif de microscope et envoyée vers un collimateur achromatique. Ensuite, en utilisant un jeu de miroirs escamotables, cette lumière peut être dirigée soit vers une photodiode connectée à une caméra video pour imager les nanostructures ce qui nous permet d'effectuer une sélection rapide de la nanostructure à étudier et la mise au point des deux faisceaux; soit vers un spectromètre connecté à une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Ce dernier fonctionne en deux modes : (i) mode image (ordre 0 du réseau) : qui nous permet une sélection plus fine de la lumière transmise (diffusée) par la nanostructure choisie en fermant plus ou moins la fente du spectromètre, (ii) mode spectral (ordre 1) qui nous permet d'avoir le spectre de la nanostructure en statique ou une série de spectres en fonction du retard entre la pompe et la sonde dans le régime dynamique. Le signal à observer peut également être détecté par un photomultiplicateur

dans le cas où l'on souhaite effectuer des mesures résolues en temps à longueur d'onde fixe. Dans ce dernier cas, le signal est mesuré de façon synchrone avec un amplificateur "Lock-In" dont le signal de référence de 215 Hz est donné par un modulateur mécanique installé sur le bras de la pompe. Ce montage nous permet d'atteindre une résolution spatiale de $1 \mu m^2$ et une résolution temporelle de 200 fs.

3.5.3 Montage pompe-sonde

Ce montage nous permet soit de faire des mesures d'autocorrélation et de déterminer, ainsi les durées des impulsions (section (3.6)), soit d'effectuer des mesures de transmission et de réflexion différentielles dans le cas des films minces d'or. Dans ce dernier cas, les faisceaux pompe et sonde sont focalisés sur l'échantillon par un miroir sphérique. On place un polariseur sur le bras de la sonde juste avant le miroir sphérique pour obtenir une meilleure qualité de polarisation. Les faisceaux transmis et réfléchi sont collimatés par deux miroirs sphériques. Ensuite, ils sont dirigés, comme dans le cas des mesures sous microscope, soit vers la caméra vidéo, soit vers le spectromètre ou soit vers le photomultiplicateur.

3.6 Caractérisation des impulsions [80]

3.6.1 Autocorrélation en intensité

Considérons une impulsion femtoseconde associée à un champ électrique $E(t)$, dont la transformée de Fourier est $E(\omega)$. Pour une caractérisation complète de cette impulsion, il faut donc, déterminer à la fois l'amplitude $A(\omega) = |E(\omega)|$ et la phase spectrale $\phi(\omega) = \arg(E(\omega))$ du champ électrique. Il existe plusieurs techniques qui nous permettent

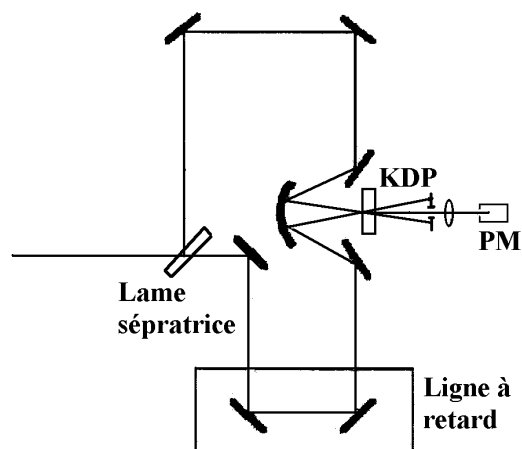


Figure 3.15: Schéma d'un autocorrélateur optique en configuration non-colinéaire

d'accéder à ces deux quantités, les plus fréquentes sont la technique FROG (Frequency Resolved Optical Grating) [81, 82] et la technique SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric Field Reconstruction) [83]. Dans ce paragraphe, nous présenterons une technique simple basée sur le principe d'autocorrélation en intensité, qui donne des informations incomplètes, mais qui nous permet néanmoins d'accéder à la durée de l'impulsion.

La durée des impulsions femtosecondes ne peut pas être mesurée directement par des systèmes électroniques. Il faut donc recourir à des méthodes purement optiques. La méthode la plus simple est l'autocorrélation en intensité dont le schéma de principe est donné sur la figure 3.15. La mesure de durée est transposée en une mesure de distance. Pour cela, on envoie une impulsion dans un autocorrélateur optique de géométrie non-colinéaire. Cette impulsion est divisée par une lame séparatrice en deux parties d'égale intensité qui parcourent chacune un trajet différent comme dans la configuration pompe-sonde, un des deux bras de l'autocorrélateur est équipé d'un système à deux miroirs à angle droit monté

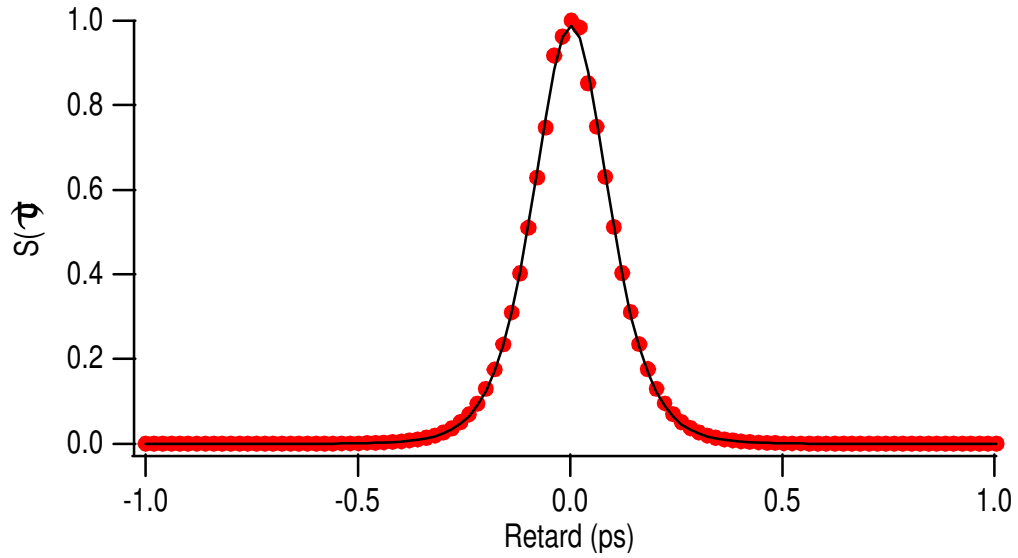


Figure 3.16: courbe d'autocorrélation de l'impulsion délivrée par le Spitfire

sur un moteur pas à pas de résolution $0.1 \mu\text{m}/\text{pas}$. Les deux faisceaux sont focalisés sur un cristal de KDP (doublage de fréquence). Le second harmonique du faisceau, ainsi généré, est envoyé sur un photomultiplicateur.

La fonction de corrélation enregistrée est donnée par

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(t) I_2(t - \tau) dt \quad (3.24)$$

où I_1 et I_2 sont les intensités lumineuses de chacun des faisceaux et τ le retard entre les deux impulsions. En supposant que celles-ci sont de même intensité, on accède à la fonction d'autocorrélation du second ordre en intensité $G_2(\tau)$ donnée par

$$G_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| (E(t) + E(t - \tau))^2 \right|^2 dt = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(t) I(t - \tau) dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} I^2(t) dt} \quad (3.25)$$

avec $I(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| (E(t) e^{i(\omega t + \phi(t))} + E(t - \tau) e^{i(\omega(t - \tau) + \phi(t - \tau))}) \right|^2 dt$, où $\phi(t)$ corre-

spond à la phase de l'impulsion. On remonte à la durée des impulsions Δt par la largeur à mi-hauteur $\Delta\tau$ de G_2 à condition de connaître le profil temporel des impulsions. Communément deux formes d'impulsions sont utilisées : (i) Le profil gaussien en intensité, dans ce cas le facteur de déconvolution est 1.41. (ii) Le profil sécante hyperbolique pour laquelle le facteur de déconvolution est de 1.55.

La figure 3.16 représente le signal d'autocorrélation obtenu avec des impulsions délivrées par l'amplificateur régénératif, dans un cristal de KDP de $300 \mu m$ d'épaisseur. En considérant que le profil de l'impulsion est une sécante hyperbolique, la durée mesurée des impulsions est de l'ordre de 150 fs

3.6.2 Caractérisation de la dérive en fréquence (chirp) de la sonde

Le faisceau sonde que nous avons utilisé pour nos mesures de dynamique femtoseconde est un continuum spectral ($1.65 eV - 2.75 eV$). Lors du processus de génération du continuum par automodulation de phase une dérive de fréquence (chirp) importante est présente sur la sonde. Ce chirp est partiellement compensé par un double passage dans une paire de prisme. La mesure du chirp résiduel doit être caractérisée dans une bande spectrale assez large ($\sim 200 \text{ nm}$). Pour cela nous avons utilisé la technique d'absorption à deux photons dans le ZnS. Ce dernier est un semiconducteur dont l'énergie de la bande interdite "gap" est $E_{gap} = 3.7 eV$. Le schéma de principe de la technique de mesure est représenté sur la figure (3.17) Il s'agit d'une expérience pompe-sonde telle qu'elle est décrite dans la section (3.5.1), l'échantillon étant un cristal de ZnS. Le faisceau sonde est le continuum spectral et le faisceau pompe est la seconde harmonique du faisceau amplifié, centré autour de $3.1 eV$. Séparément, ces deux faisceaux ne peuvent pas être absorbés par le matériau

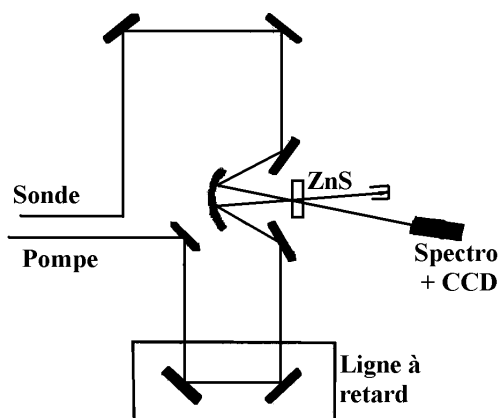


Figure 3.17: Montage pompe-sonde basé sur l'absorption à deux photons dans un cristal de ZnS pour la caractérisation du chirp du continuum spectral

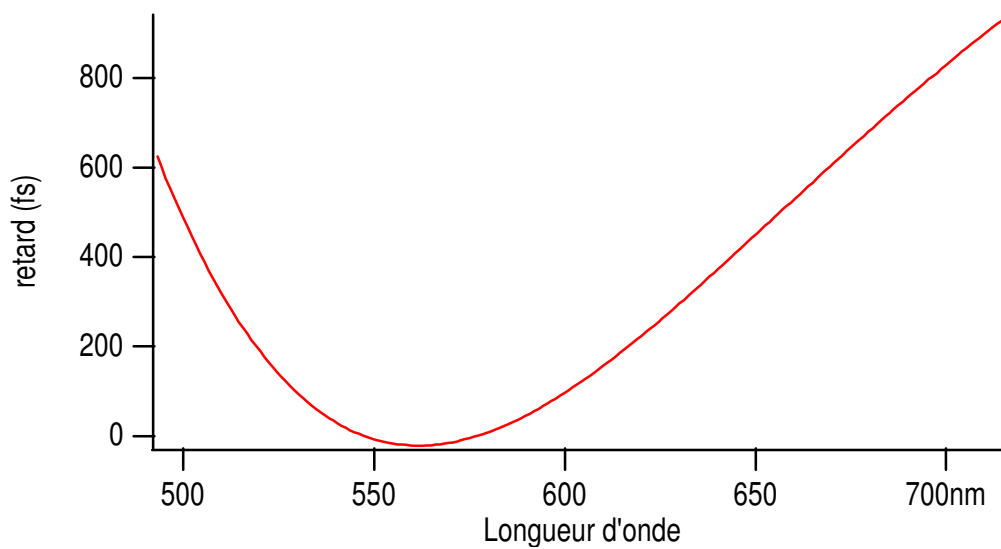


Figure 3.18: retard de groupe du continuum spectral en fonction de la longueur d'onde

et induire des transitions interbandes, car les énergies de leurs photons sont inférieures à celle du gap de ZnS. Par contre, le faisceau pompe étant suffisamment intense, un processus d'absorption à deux photons a lieu lorsque les deux faisceaux coïncident temporellement. Le faisceau sonde transmis est détecté sur caméra CCD après dispersion par un spectromètre. En faisant une mesure résolue spectralement et temporellement de la transmission différentielle de la sonde, nous pouvons ainsi caractériser le retard de groupe de cette dernière en fonction de la longueur d'onde, figure(3.18). La connaissance de ce retard de groupe nous permet de corriger les spectres obtenus dans nos différentes expériences de dynamique femtoseconde résolue spectralement.

3.7 Elaboration de structures de trous sub-longueur d'onde par FIB [84]

Dans cette partie, nous allons décrire les échantillons que nous avons étudiés ainsi que la méthode utilisée pour leur élaboration. Ce sont des nanostructures de trous sub-longueur d'onde (réseaux périodiques) gravées sur des films d'or opaques.

Les films d'or opaques (250-300nm d'épaisseur) sont déposés sur un substrat transparent (verre ou saphir) par pulvérisation cathodique. Ensuite, la gravure des structures de trous sub-longueur d'onde est effectuée en utilisant le FIB.

Le FIB (Focused ion beam) est un instrument qui repose sur la lithographie directe au moyen de faisceau d'ions focalisés. C'est un appareillage capable de procéder aussi bien à l'ablation qu'au dépôt de couches conductrices ou isolantes. Son fonctionnement peut être comparé à celui d'un microscope électronique à balayage (MEB) classique. L'élément

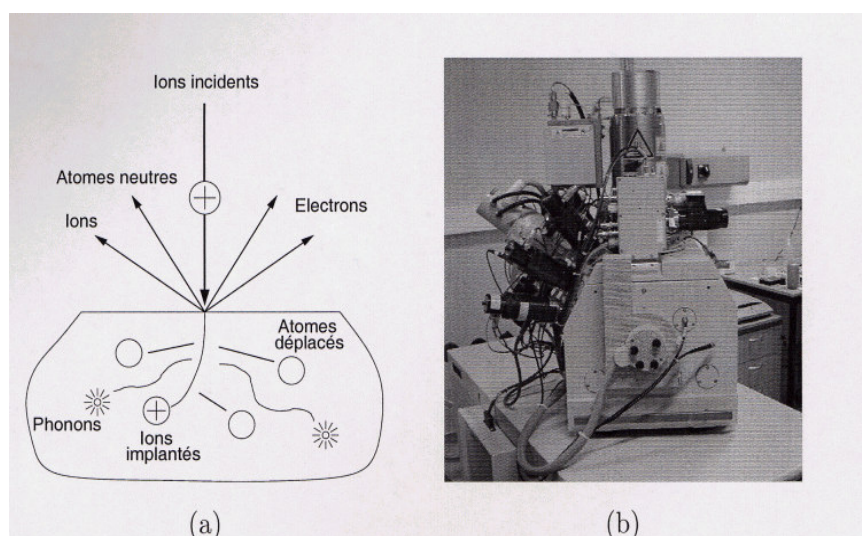


Figure 3.19: (a) Signaux et dégâts produits par interaction du faisceau d'ions focalisé avec un échantillon. (b) L'appareil FIB :

principal d'un MEB est sa colonne accélératrice qui produit un faisceau d'électrons de quelques nanomètres de diamètre. Celui-ci sert à sonder localement l'objet que l'on désire étudier. Le balayage génère des électrons et des rayons X qui fournissent des informations de topologie et de structure de matériau. La méthode est non destructive, car les atomes de l'échantillon étudié ne sont pas notablement modifiés durant le processus.

Le FIB repose sur le même principe, si ce n'est que le canon à électrons est remplacé par une colonne accélératrice d'ions lourds, typiquement des ions de gallium Ga^+ . Du fait de leur masse élevée et de leur accélération, cela provoque une cascade de collisions, au cours de laquelle sont éjectés des électrons, mais aussi des atomes neutres et des ions (figure 3.19 (a)). *En contrôlant le déplacement du faisceau incident, il est aussi possible de faire de l'ablation de matière selon un motif prédéfini.* La précision de la gravure est liée à la taille de faisceau d'ions qui, dans le cas du groupe de T. W. Ebbesen, permet d'atteindre une

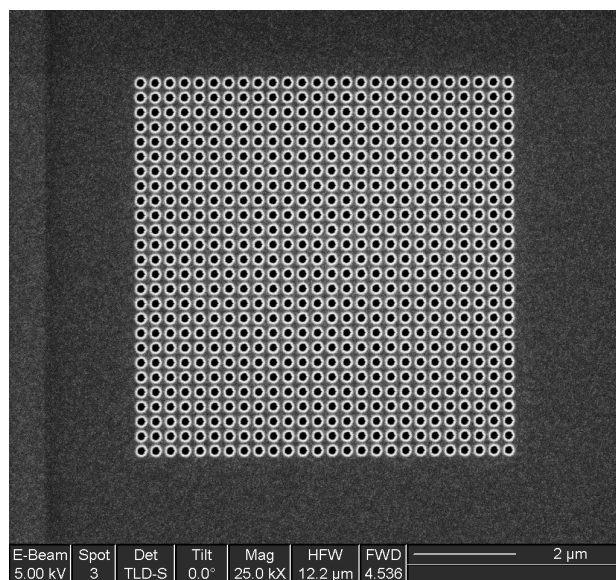


Figure 3.20: Image MEB d'un réseau de trous sub-longueur d'onde gravé sur un film polycristallin d'or de 250 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de Al_2O_3

résolution de l'ordre de 30 nm. La déposition d'un matériau par FIB se fait de la manière suivante : ce dernier est amené sous forme gazeuse au voisinage du substrat. La réaction avec le faisceau d'ions est à l'origine du dépôt. Le FIB peut servir également comme un microscope, car une batterie de détecteurs récoltent les électrons générés par le balayage à des fins d'analyse et d'imagerie.

Les dispositifs les plus avancés à l'heure actuelle, dans ce domaine, sont des systèmes hybrides, qui combinent, en une même installation, un FIB et un MEB. C'est avec un tel outil que les structures que nous avons étudiées ont été réalisées. Il s'agissait en l'occurrence du modèle "Strata DuelBeam 235" conçu par la compagnie FEI figure (3.19 (b)).

Pour fabriquer un arrangement de trous sub-longueur d'onde, on paramètre l'appareil avec un fichier électronique de la structure à graver pour qu'il la creuse. Le processus de

la gravure varie fortement d'un grain à l'autre du film polycristallin. Il est donc difficile de réaliser un ensemble de trous de dimensions homogènes. Néanmoins, certains réglages peuvent être effectués afin de surmonter au mieux cette difficulté. Le FIB permet ainsi de fabriquer des réseaux de trous qui ont le même diamètre à 5% près. La figure (3.20) représente une image MEB d'un réseau de trous gravé sur un film d'or de 250 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de saphir.

Nous remercions tout particulièrement M. Aloyse Degiron et le Professeur T.W. Ebbesen d'avoir fabriqué des échantillons sur mesure et avec les propriétés optiques désirées.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons examiner les propriétés optiques statiques et dynamiques de réseaux de trous en liaison avec le modèle développé au chapitre 2. Dans un premier temps nous montrerons les résultats obtenus sur des films d'or avec le montage expérimental décrit dans le chapitre précédent, ces études permettant d'obtenir la dynamique spectro-temporelle de la fonction diélectrique complexe de l'or au voisinage des transitions interbandes. Nous utiliserons ces résultats pour interpréter le comportement dynamique des deux types de résonances présentes dans les spectres de transmission linéaire des réseaux de trous.

4.1 Cas des films métalliques

4.1.1 Détermination de la fonction diélectrique de l'or

La fonction diélectrique d'un matériau donne une description complète de ses propriétés optiques. Cette quantité est généralement complexe. Sa partie imaginaire caractérise

principalement l'absorption du matériau et possède des maxima à des énergies où la densité d'état jointe (JDOS) est importante, i.e., dans les régions spectrales où un grand nombre de transitions électroniques sont autorisées. La partie réelle est reliée à la partie imaginaire par les relations de Kramers-Kronig et possède l'allure d'une courbe de dispersion au voisinage de chaque pic d'absorption.

Dans un cristal, la structure de bandes se reflète dans la fonction diélectrique. En effet, cette structure de bande se manifeste dans les énergies et les symétries des états électroniques et vibrationnels du système. Ces propriétés intrinsèques au matériau se manifestent dans la fonction diélectrique via un modèle d'interaction qui en général se limite au terme d'interaction dipolaire avec le champ électromagnétique. La fonction diélectrique peut être obtenue dans le cadre de la RPA par la formule de Lindhard [11] (équation (1.64) du chapitre.1). La figure 4.1 représente la structure de bande simplifiée de l'or au voisinage du point de symétrie L. Dans le domaine du visible, l'absorption de l'or se produit principalement au voisinage de ce point en raison des transitions interbandes depuis la bande inférieure d vers la bande de conduction p . Notons qu'une contribution moins importante des transitions interbandes $d \rightarrow p$ au voisinage du point de symétrie X est également présente. Nous l'avons négligée dans notre modélisation. Sur la figure 4.2, on a représenté les résultats du calcul de la contribution interbande ϵ_b à la fonction diélectrique de l'or en utilisant le modèle Rosei [15, 16] détaillé dans le paragraphe (1.3.2) du chapitre 1. Le pic d'absorption dans la partie imaginaire $\epsilon_{2b}(\lambda)$ à 2.4 eV est dû aux transitions $d \rightarrow p$ au voisinage du point L. La manifestation de la distribution électronique dans la réponse $\epsilon(\lambda)$ nous permettra d'analyser la dynamique de relaxation des électrons après excitation

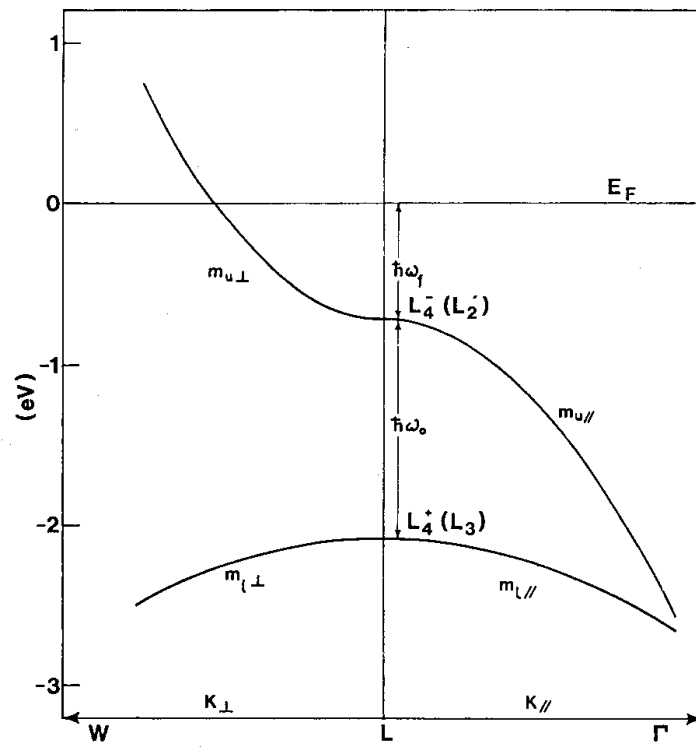


Figure 4.1: Détail de la structure de bandes de l'or au voisinage du point de symétrie L [16]

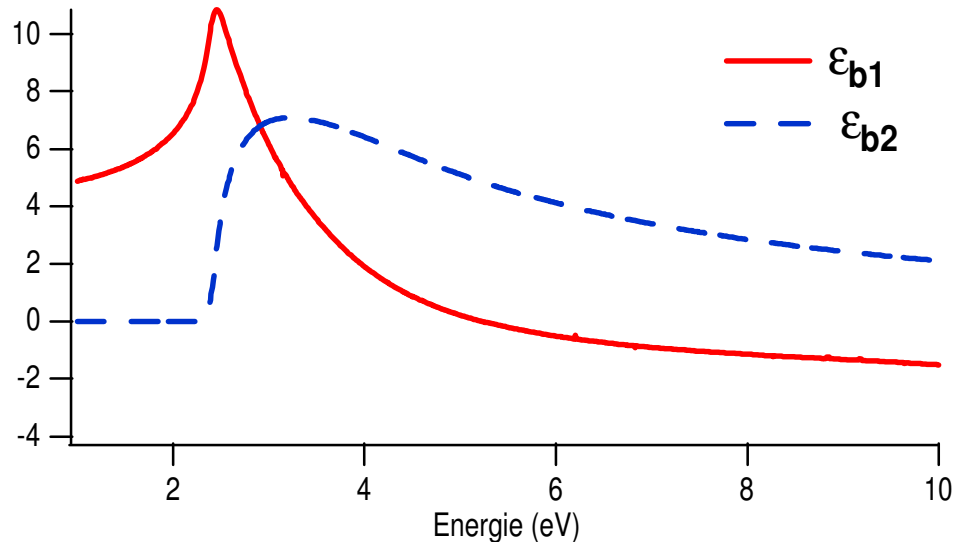


Figure 4.2: Parties réelle (trait plein) et imaginaire (pointillés) de la contribution interbande à la fonction diélectrique de l'or, calculées en utilisant le modèle de Rosei développé au paragraphe (1.3.2)

par une impulsion femtoseconde en déduisant l'évolution temporelle de $\epsilon(\lambda, t)$ à partir des mesures de transmission et de réflectivité différentielles $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$ et $\frac{\Delta R}{R}(\lambda, t)$.

Détermination expérimentale de la fonction diélectrique de l'or

La détermination expérimentale de la fonction diélectrique d'un matériau dépend généralement de la méthode de préparation et de la qualité de l'échantillon utilisé. C'est pour cette raison que nous ne nous sommes pas contenté de prendre les valeurs de la littérature, qui fait état de valeurs relativement différentes pour $\epsilon(\lambda)$ [104]. Nous avons ainsi mesuré la fonction diélectrique de nos échantillons. Comme cette dernière est une quantité qui n'est pas directement accessible, des relations constitutives sont nécessaires pour la relier à des grandeurs mesurables. Il faut mesurer au moins deux quantités pour déterminer à la fois $\epsilon_1(\lambda)$ et $\epsilon_2(\lambda)$. Nous avons mesuré la transmission T et la réflectivité R absolues

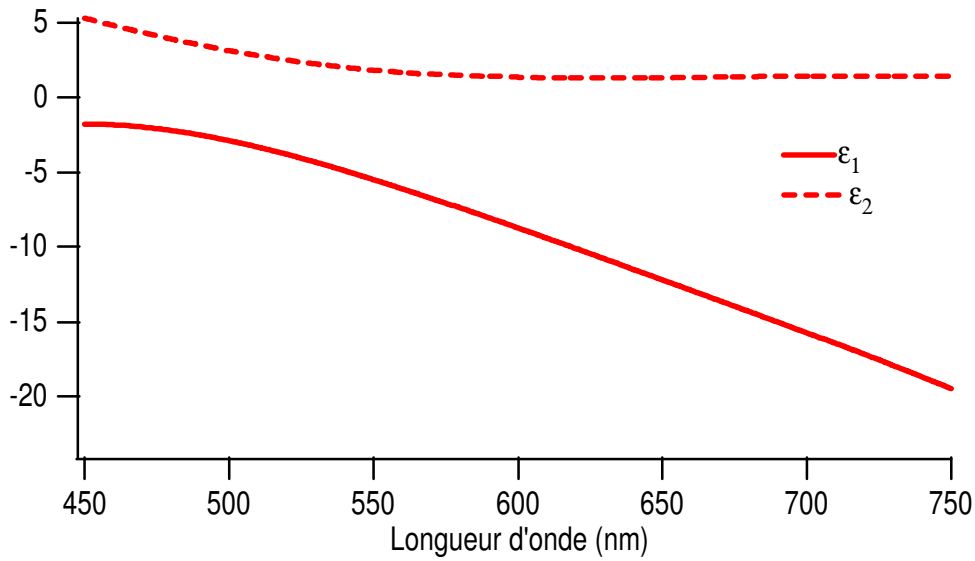


Figure 4.3: Parties réelle (trait plein) et imaginaire (pointillés) de la Fonction diélectrique de l'or déterminée expérimentalement.

de notre échantillon qui consiste en un film mince d'or polycristallin déposé sur un substrat de Saphir de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ensuite nous avons déterminé la fonction diélectrique de l'or en la reliant aux deux quantités précédentes à l'aide d'un calcul matriciel qui détermine R et T pour une structure multicouche en prenant en compte l'effet des réflexions multiples aux interfaces. L'épaisseur du film et la constante diélectrique du substrat ont été mesurés préalablement. La méthode de diffraction des rayons X en incidence rasante donne une valeur de 29 nm pour l'épaisseur de la couche d'or. Dans ce genre d'expériences se pose le problème de la mesure de la réflectivité d'un échantillon où le faisceau réfléchi $I_R(\lambda)$ suit un chemin différent de celui du faisceau incident $I_i(\lambda)$. La calibration du système doit tenir compte des pertes par absorption ou diffusion que subit le faisceau réfléchi le long de son trajet. Dans notre cas, le faisceau sonde est divisé en deux parties par une lame séparatrice. La première partie passe par l'échantillon et l'autre est prise comme référence.

La réflectivité de l'échantillon est donnée par

$$R(\lambda) = C(\lambda) \frac{I_{Rnorm}(\lambda)}{I_{inorm}(\lambda)} \quad (4.1)$$

où $I_{inorm}(\lambda) = I_i(\lambda)/I_{ref}(\lambda)$ et $I_{Rnorm}(\lambda) = I_R(\lambda)/I_{ref}(\lambda)$ sont les intensités incidente et réfléchie normalisées par l'intensité de la référence pour tenir compte des fluctuations de la source laser. $C(\lambda)$ est un facteur de calibration indépendant de l'échantillon. Nous l'avons déterminé en utilisant, à la place de l'échantillon une lame de BK7 de 130 μm d'épaisseur et dont l'indice de réfraction en fonction de λ est bien connu. La fonction diélectrique du film d'or ainsi obtenue est représentée sur la figure 4.3.

Dans la suite, nous utiliserons cette fonction diélectrique, déterminée expérimentalement, pour modéliser les processus dépendant du temps dans les réseaux de trous. En effet, bien que dans le cas des nanostructures le film soit beaucoup plus épais que celui que nous venons de considérer, la méthode de préparation est identique. Nous pouvons donc raisonnablement considérer que cette fonction diélectrique correspond bien à celle des nanostructures.

4.1.2 Dynamique femtoseconde des films d'or

Dans cette partie nous présentons et nous discutons les résultats de mesures de transmission et/ou de réflexion différentielles résolues spectralement et temporellement sur des films d'or de deux épaisseurs, le premier est un film mince de 29 nm d'épaisseur dont les propriétés optiques statiques ont été caractérisées dans le paragraphe précédent. Le deuxième, qui est censé représenter le métal massif, est de 230 nm d'épaisseur. Nous commençons tout d'abord par les résultats obtenus sur le film mince.

Nous avons utilisé un faisceau pompe doublé en fréquence (400 nm, 200 fs) dont l'énergie des photons est supérieure au seuil des transitions interbandes de la bande d vers le niveau de Fermi dans l'or ($E_{IB} = E_F - E_d \approx 2.4 \text{ eV}$) afin de modifier de façon importante la distribution électronique dans la bande de conduction principalement par l'intermédiaire des transitions interbandes. L'absorption de notre échantillon à $\lambda = 400 \text{ nm}$ est de 40%. Dans le régime temporel qui caractérise nos expériences nous pouvons considérer que l'effet du faisceau pompe est essentiellement d'induire une distribution d'électrons chauds, hors d'équilibre avec le réseau. Comme nous le verrons, nous sommes également sensibles aux effets de relaxation initiaux qui en général caractérisent le régime dynamique athermal de la distribution électronique. Rappelons en effet qu'initialement les électrons ne sont pas en équilibre thermique, l'interaction coulombienne en présence d'écrantage dynamique contribue à une redistribution d'électrons chauds autour du niveau de Fermi. Simultanément, les trous créés dans la bande d se recombinent très rapidement, par l'intermédiaire de processus Auger [30]. Ce mécanisme contribue également à "chauffer" et à thermaliser la distribution électronique. L'ensemble de ces processus, relativement énergétiques, se produisent typiquement durant les 500 premières femtosecondes et ont été étudiés en détail dans les films et les nanoparticules de métaux nobles [21, 22, 31, 32, 35, 85 – 94] avec des résolutions temporelles de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes. Dans les films minces, dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur de l'effet de peau de la pompe ($\approx 20 \text{ nm}$), l'inhomogénéité spatiale de la distribution électronique induite par la propagation de la pompe est "lissée" par le transport électronique dû au processus balistique dans la direction normale au film qui se fait pratiquement à la vitesse de Fermi. Cette dernière est de l'ordre

de 1.4 nm/fs dans l'or. Cela signifie que dans un film mince comme le notre, l'ensemble de ces processus permettent de considérer qu'en fin d'excitation avec le faisceau pompe de 200 fs on a une distribution électronique spatialement homogène avec une répartition spectrale correspondant à une distribution de Fermi-Dirac très chaude (quelques centaines de degrés Kelvin). L'étape suivante dans la dynamique de relaxation des électrons est le transfert d'énergie vers le réseau cristallin par l'intermédiaire de l'interaction électron-phonon (e-ph). La température électronique initialement supérieure à celle du réseau diminue alors que celle du réseau augmente. Ce processus est bien décrit par un modèle à deux bains (les électrons et le réseau) (paragraphe 1.5.2 du chapitre 1) [21, 22]. La dernière étape de la relaxation est la propagation de la chaleur de la région excitée vers l'environnement. L'échelle temporelle de ce dernier processus est supérieure à quelques centaines de picosecondes.

Pour analyser quantitativement la dynamique de la relaxation des électrons dans les films métalliques, il nous faut relier les variations de la distribution électronique aux variations des propriétés optiques de l'échantillon. Lors des expériences de thermomodulation sur des films minces [95, 96], il a été montré que dans un régime de faible perturbation, les variations de transmission et réflexion différentielles ($\frac{\Delta R}{R}$, $\frac{\Delta T}{T}$) de l'échantillon peuvent s'exprimer comme des combinaisons linéaires des variations des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\Delta\epsilon_1(\lambda, t)$ et $\Delta\epsilon_2(\lambda, t)$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta R}{R} &= A\Delta\epsilon_1 + B\Delta\epsilon_2 \\ \frac{\Delta T}{T} &= C\Delta\epsilon_1 + D\Delta\epsilon_2\end{aligned}\tag{4.2}$$

Les coefficients A , B , C et D dépendent de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du substrat, de l'épaisseur du film et de sa fonction diélectrique, ainsi que de la longueur d'onde d'excitation. Ils sont calculés à partir du même modèle que nous avons utilisé dans

le paragraphe (4.1) pour calculer $\epsilon_1(\lambda)$ et $\epsilon_2(\lambda)$ à partir de R et T.

Le lien entre $\Delta\epsilon_1(\lambda)$ et $\Delta\epsilon_2(\lambda)$ et la variation de la fonction de distribution électronique Δf peut être obtenu dans le cadre de la RPA en utilisant la formule de Lindhard (équation(1.64) du chapitre 1). Dans le cas d'un gaz électronique hors d'équilibre non thermalisé, la détermination de la fonction de distribution f nécessite de résoudre numériquement l'équation de Boltzmann en prenant un modèle plus ou moins complexe de la structure de bandes du métal [35, 37]. Cependant, lorsque le gaz électronique atteint un équilibre thermique caractérisé par une température T_e , qui est supérieure à la température du réseau cristallin, la fonction de distribution f est donnée tout simplement par la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Dans ce cas on peut lier les variations de la fonction diélectrique aux variations de la fonction de distribution en utilisant le modèle de Rosei qu'on a détaillé dans le paragraphe (1.3.2) du chapitre.1 et en prenant la structure de bande simplifiée représentée sur la figure 4.1.

La figure 4.4 (a) représente la variation de la fonction de distribution de Fermi-Dirac pour une variation de température électronique de $\Delta T_e = 100\text{K}$ par rapport à la température initiale ($T_0 = 296\text{ K}$). Les variations de la fonction diélectrique ($\Delta\epsilon_1(\lambda)$, $\Delta\epsilon_2(\lambda)$) de l'or calculées en utilisant le modèle de Rosei et qui correspondent à ce changement de température sont représentées sur la figure 4.4 (b). Nous avons utilisé ces deux quantités pour calculer la transmission et la réflectivité différentielles de notre échantillon et les résultats sont représentés sur la figure 4.4 (c). Sur cette même figure nous avons aussi représenté de façon schématique les variations de la transmission et de la réflexion résultant de la distribution athermale créée initialement et qui est très large spectralement en se basant sur

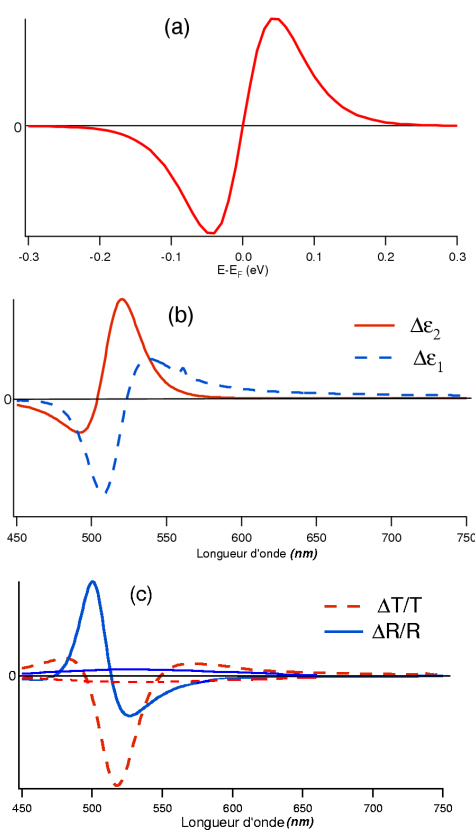


Figure 4.4: (a) Variation de la fonction de distribution correspondant à une variation de température $\Delta T_e = 100K$, (b) Variations des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculées pour la même variation de la température, (c) Transmission et réflexion différentielles calculées pour la même variation de la température. Les courbes larges spectralement et de très faibles amplitudes représentent schématiquement les contributions athermales.

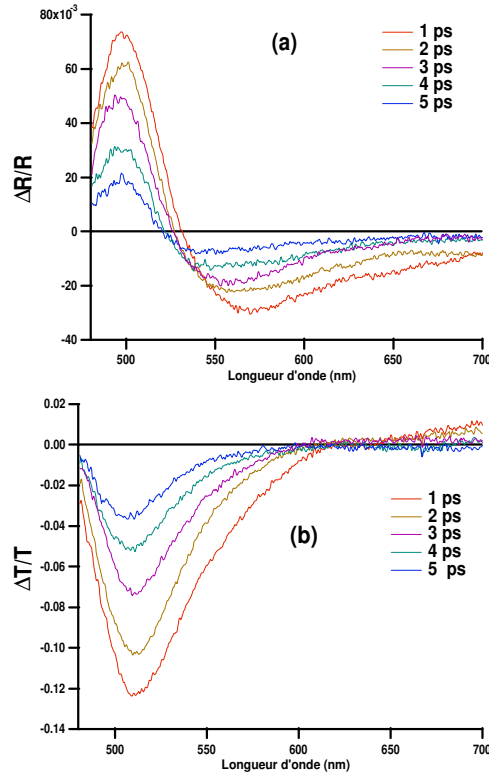


Figure 4.5: Spectres de réflexion (a) et de transmission (b) différentielles mesurés pour différents retards entre la pompe et la sonde d'un film d'or de 29 nm déposé sur un substrat de saphir. La densité d'énergie de la pompe est $220 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

le calcul de C. -K. Sun et al [37]

Des mesures spectro-temporelles typiques de $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta T}{T}$ d'un film d'or de 29 nm en fonction de λ et t , où t est le retard entre la pompe et la sonde sont représentées sur la figure 4.5. Nous avons également représenté sur la figure 4.6 les spectres de $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta T}{T}$ pour deux intensités de pompe de faible et de forte excitation correspondant au retard $t = 1$ ps. Ces spectres sont en accord qualitatif avec les résultats du modèle, figure 4.4 (c). Les variations de la transmission et la réflectivité sont maximales au voisinage du seuil des transitions interbandes, $\frac{\Delta R}{R}$ prend sa valeur maximale vers $\lambda = 500$ nm, alors que la

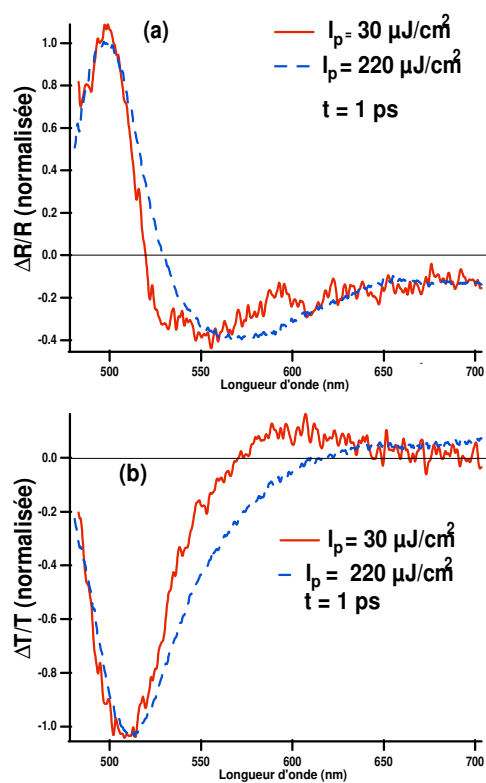


Figure 4.6: Spectres de réflexion différentielle normalisée (a) et de transmission différentielle normalisée (b) d'un film d'or de 29 nm d'épaisseur correspondants à deux densités d'énergie. Le retard entre pompe et sonde est 1 ps

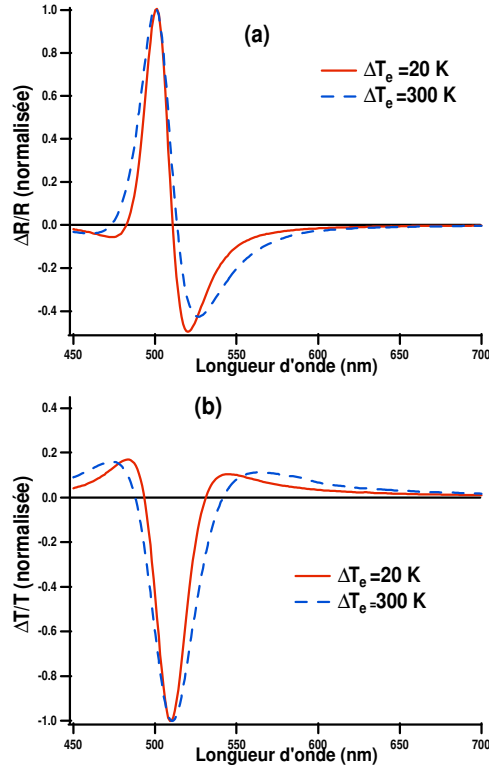


Figure 4.7: Spectres de la réflexion différentielle normalisée (a) et de la transmission différentielle normalisée (b) calculés pour deux changements de température électronique $\Delta T_e = 20K$ et $\Delta T_e = 300K$

valeur maximale de $\frac{\Delta T}{T}$ est située vers $\lambda = 510$ nm. Les positions de ces deux maxima ne changent pas avec l'intensité de la pompe. Les signaux $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta T}{T}$ diminuent des deux côtés lorsque l'on s'éloigne du seuil des transitions interbandes et changent de signe. De plus, les signaux changent de signe à des endroits différents pour des intensités de pompe différentes. Plus précisément, ces deux courbes s'élargissent lorsque l'intensité augmente. (Cela est moins visible du côté des faibles longueurs d'onde à cause de la limite spectrale de notre continuum, mais le calcul RPA le montre clairement figure 4.7). Cet effet est dû à l'élargissement de la distribution de Fermi-Dirac qui augmente pour un retard donné lorsque

la température électronique augmente avec l'intensité de pompe. Les signaux $\frac{\Delta R}{R}$ de faible et de forte intensité changent de signe à $\lambda = 520$ nm et $\lambda = 530$ nm respectivement (voir fig.4.6). Alors que les signaux $\frac{\Delta T}{T}$ changent de signe à $\lambda = 575$ nm et 620 nm.

Intéressons nous maintenant au comportement des signaux en fonction du temps. Au vue de la dépendance des spectres de transmission et de réflexion en fonction de la longueur d'onde on s'attend à priori à ce qu'ils aient des comportements temporels différents à des longueurs d'ondes différentes.

Sur la figure 4.8 nous avons représenté les détails de la dynamique temporelle de notre échantillon dans le regime de relativement faible intensité de pompe ($I_p = 30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). L'ensemble de figures sur le coté gauche correspondent à $\frac{\Delta R}{R}$ (lignes continues) et $\frac{\Delta T}{T}$ (lignes pointillées) mesurées à différentes longueurs d'onde de la sonde autour du seuil des transitions interbandes. Les variations de $\Delta\epsilon_1(t)$, $\Delta\epsilon_2(t)$ correspondantes calculées à partir des $\frac{\Delta R}{R}$ $\frac{\Delta T}{T}$ sont représentées sur le côté droit pour la même longueur d'onde.

Commençons par examiner le comportement des signaux au voisinage de la réponse maximale (vers 510 nm). Sur la figure 4.9 nous avons représenté la réflexion différentielle normalisée (a) et la transmission différentielle normalisée (b) à $\lambda = 510$ nm et dans un régime d'assez faible perturbation ($I_p = 30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Nous avons également superposé sur chacune des deux courbes le signal de corrélation croisée pompe-sonde normalisé. On constate sur chacune des deux courbes $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta T}{T}$ que le signal atteint sa valeur maximale dans un temps nettement plus long que la durée du signal de corrélation croisée pompe-sonde et il décroît ensuite de manière exponentielle vers l'état d'équilibre. La montée retardée du signal est due au retard de thermalisation des électrons au voisinage du niveau de Fermi [35, 37]. Par

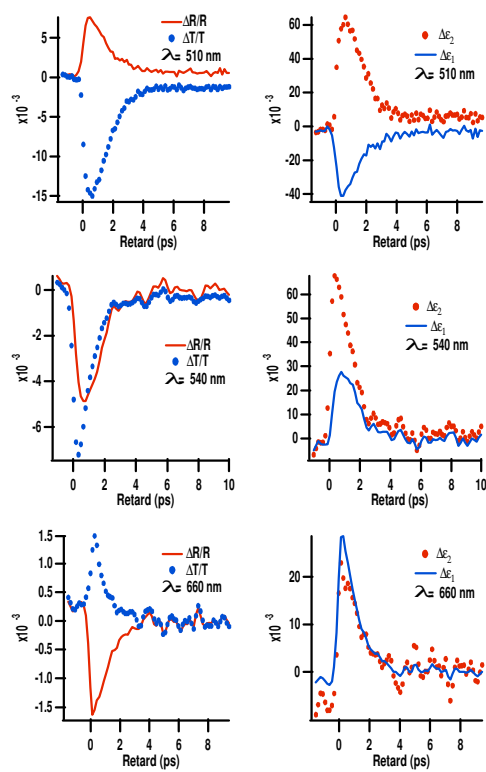


Figure 4.8: Evolution temporelle de la réflexion différentielle (trait plein) et de la transmission différentielle (pointillés) d'un film d'or de 29 nm d'épaisseur ainsi que les variations de la fonction diélectrique correspondantes $\Delta\epsilon_1$ (trait plein) et $\Delta\epsilon_2$ (pointillées). La densité d'énergie d'excitation est $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

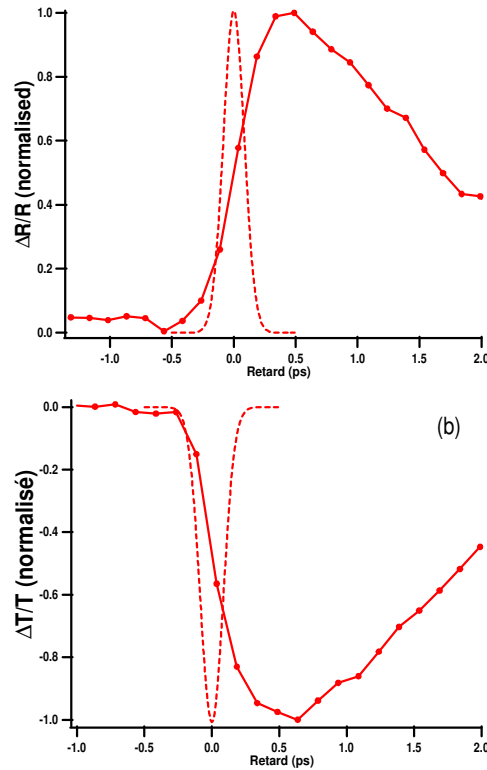


Figure 4.9: Reflexion (a) et transmission (b) différentielles normalisées d'un film d'or de 29 nm mesurées à $\lambda = 510$ nm. La densité d'énergie d'excitation est $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. La courbe en pointillés représente le signal de corrélation croisée pompe-sonde.

contre, la décroissance du signal traduit le transfert d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau par interaction électron-phonon (e-ph) .

Pour décrire quantitativement les signaux $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta T}{T}$ au voisinage de la réponse maximale dans le régime de faible perturbation nous avons utilisé le modèle développé par C.-K. Sun et al [35,37]. Ce modèle est basé sur la division de la distribution électronique en une distribution thermalisée de densité élevée et une distribution athermale de très faible densité. Le transfert d'énergie de la deuxième vers la première se fait par collisions électron-électron. Un temps caractéristique de thermalisation peut être défini en considérant une

montée monoexponentielle du signal . Par conséquent, les mesures expérimentales peuvent être ajustées par la fonction de réponse suivante

$$R(t) = H(t) \{A [1 - \exp(-t/\tau_{th})] \exp(-t/\tau_{e-r}) + B [1 - \exp(-t/\tau_{e-r})]\} \quad (4.3)$$

$H(t)$ étant la fonction de Heaviside. Le premier terme de l'équation (4.3) décrit la réponse purement électronique qui croît avec une constante de temps τ_{th} et décroît par transfert d'énergie vers le réseau avec un temps de couplage electron-réseau τ_{e-r} . Le deuxième terme représente un petit signal résiduel dû à l'augmentation de la température du réseau. Pour un meilleur ajustement de nos résultats expérimentaux, la fonction de réponse (4.3) est convoluée avec le signal de corrélation croisée pompe-sonde. Les données sont bien reproduites dans le cas où $\lambda = 510$ nm en prenant $\tau_{th} \approx 500$ fs et $\tau_{e-r} \approx 1$ ps. Pour les signaux correspondants à des intensités plus fortes, on constate que le temps de relaxation électron-réseau augmente lorsque l'intensité de pompe augmente. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure (4.10) les signaux $\frac{\Delta R}{R}$ normalisés à $\lambda = 510$ nm et correspondants à des fluences de pompe $I_p = 30, 90$ et $220 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. L'ajustement des signaux par la fonction de réponse (4.3) donne des temps de relaxation électron-réseau $\tau_{e-r} = 1$ ps et 1.4 ps pour les signaux correspondants aux fluences de pompe $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ et $90 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Le signal correspondant à la plus forte intensité $I_p = 220 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ décroît de façon non exponentielle. Ce comportement est bien expliqué par le modèle à deux températures. Il est associé à la dépendance en température de la chaleur spécifique électronique (voir paragraphe 1.5.2 du chapitre 1) [21].

Le comportement temporel des signaux $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta T}{T}$ devient plus complexe lorsque l'on s'éloigne de la région du signal maximum, surtout autour des longueurs d'onde où $\frac{\Delta T}{T}$

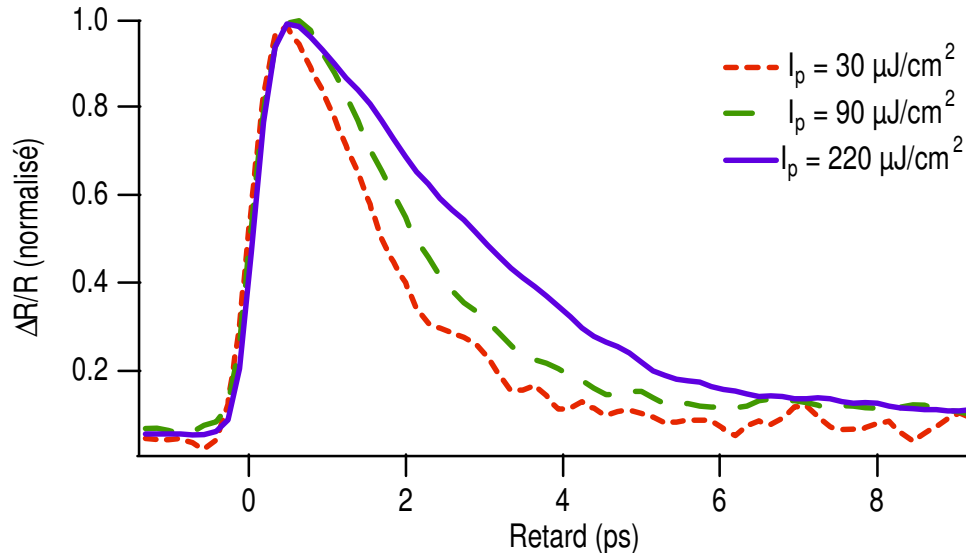


Figure 4.10: Evolution temporelle de la réflexion différentielle normalisée mesurée à $\lambda = 510$ nm pour différentes densités d'énergie d'excitation

ou $\frac{\Delta R}{R}$ change de signe. Prenons par exemple le cas de $\frac{\Delta T}{T}$ à $\lambda = 615$ nm qui est très proche de la longueur d'onde où se produit le changement de signe de $\frac{\Delta T}{T}$, figure 4.11. Ce signal montre un temps de montée négatif très rapide plus court que la durée de notre impulsion suivi par un signal positif qui revient plus lentement vers l'équilibre. Ce comportement est une autre manifestation du caractère non instantané de la thermalisation interne du gaz électronique et peut être expliqué qualitativement de la manière suivante: la distribution athermale large créée initialement par la pompe, donne lieu à un signal $\frac{\Delta T}{T}$ négatif sur toute la gamme spectrale étudiée [37], alors que la distribution thermalisée donne lieu à un signal qui change de signe figure 4.4.c. Au voisinage de la longueur d'onde qui correspond au maximum du signal (vers 510 nm) ce comportement est absent car la variation de la transmission due à la distribution thermalisée est beaucoup plus importante que celle due à la distribution athermale. La contribution de cette dernière se manifeste seulement par



Figure 4.11: Evolution temporelle de la transmission différentielle mesurée à $\lambda = 615$ nm. La densité d'énergie d'excitation est $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

un retard de la montée du signal comme nous l'avons discuté précédemment. Mais, lorsque l'on se rapproche de la longueur d'onde où $\frac{\Delta T}{T}$ change de signe, les amplitudes des deux contributions deviennent comparables. Ce qui permet à la sonde de suivre directement la thermalisation des électrons au voisinage du niveau de Fermi où la thermalisation peut être suivie pendant 1 à 2 ps [37]. Le ralentissement de la thermalisation au voisinage du niveau de Fermi est dû au fait que le temps de la thermalisation τ_{th} défini dans l'équation (4.3) est déterminé principalement par les interactions électron-électron (e-e). Cependant, la densité électronique très élevée au voisinage du niveau de Fermi réduit considérablement l'efficacité des interactions (e-e) à cause de : (i) principe d'exclusion de Pauli qui est très efficace car la majorité des états permis dans cette zone sont occupés (ii) l'écrantage qui réduit considérablement l'efficacité de l'interaction coulombienne (paragraphe.1.1 du chapitre.1). Ce ralentissement a été mesuré quantitativement par les expériences de la photoémission à

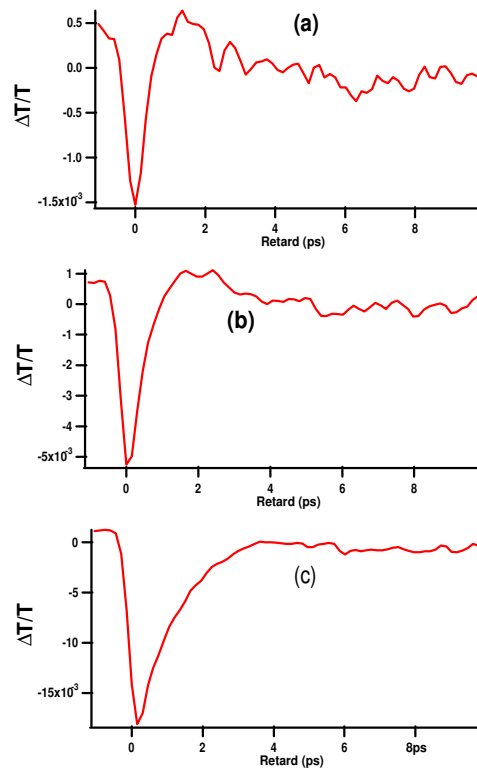


Figure 4.12: Evolution temporelle de la transmission différentielle du film d'or (29 nm) à $\lambda = 590$ nm mesurée pour différentes densités d'énergie de pompe. (a) $I_p = 30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, (b) $I_p = 90 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. (c) $I_p = 220 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

deux photons résolue en temps et est en bon accord avec les résultats des travaux théoriques présentés brièvement dans le paragraphe 1.5.1. Ces calculs sont des améliorations de la théorie du liquide de Fermi qui prédit un temps de relaxation électron-électron qui varie comme $\tau_{e-e} = A(E - E_F)^{-2}$ où A est un nombre constant et E_F est l'énergie de Fermi [4].

Pour examiner l'influence de l'intensité de pompe sur cet effet nous avons représenté sur la figure (4.12) les variations de la transmission au voisinage de $\lambda = 590$ nm pour trois fluences de pompe. Le changement de signe est plus apparent pour l'intensité la plus faible

($I_p = 30\mu\text{J}/\text{cm}^2$) et il disparaît complètement dans le signal correspondant à la plus forte intensité ($I_p = 220\mu\text{J}/\text{cm}^2$). Pour les deux faibles intensités la contribution de la distribution non thermalisée est négative alors que la contribution de la distribution thermalisée est positive ce qui donne lieu à ce changement de signe. Par contre, dans le cas de la plus forte intensité, la courbe $\frac{\Delta T}{T}(\lambda)$ pour chaque retard devient plus large, figure 4.6 et change de signe à une longueur d'onde supérieure à $\lambda = 590$ nm à cause de l'augmentation de la température électronique. Ce qui signifie que pour $\lambda = 590$ nm chacune des deux contributions donne un signal négatif et par conséquent, la transmission différentielle résultante reste toujours négative.

Nous avons aussi effectuée des mesures de réflexion différentielle sur un film d'or de 230 nm déposé sur un substrat de saphir. C'est sur ce même film qu'ont été gravées les structures périodiques de trous sub-longueur d'onde que nous allons étudier dans les paragraphes suivants. La forme spectrale du signal $\frac{\Delta R}{R}(\lambda)$ ressemble à celle obtenue avec le film mince de 29 nm d'épaisseur mais est déplacée vers les courtes longueurs d'ondes (figure 4.13). Ceci est dû à la dépendance des coefficients de transmission et de réflexion en fonction de l'épaisseur du film. Les paramètres (A, B, C, D) définis dans l'équation (4.2) sont donc différents de ceux du film mince. Par conséquent, les relations qui lient $\Delta\epsilon_1(\lambda)$ et $\Delta\epsilon_2(\lambda)$ à $\frac{\Delta R}{R}(\lambda)$ et $\frac{\Delta T}{T}(\lambda)$ sont modifiées. De plus, l'amplitude du signal diminue drastiquement par rapport au cas du film mince et le temps de montée du signal devient plus court que la durée de l'impulsion sonde. Ceci est dû au fait que dans ce type d'échantillon, le transport balistique et la diffusion des électrons chauds hors de la région excitée par la pompe, qui est déterminée par sa longueur de pénétration dans l'échantillon, participent efficacement

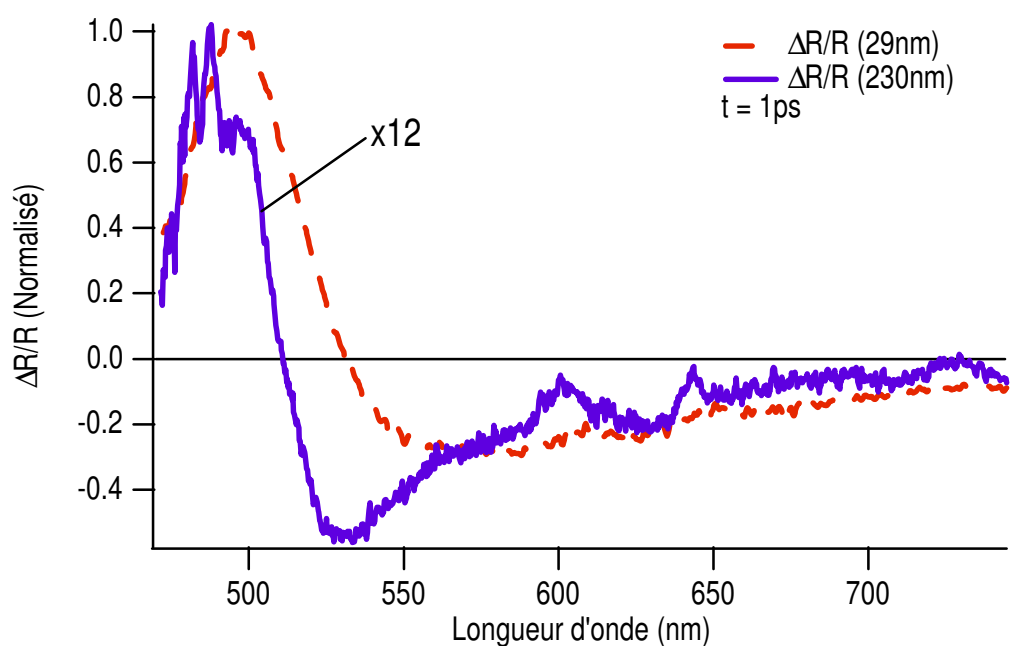


Figure 4.13: Spectres de réflexion différentielle normalisée d'un film mince d'or de 29 nm d'épaisseur (pointillés) et d'un film d'or épais de 230 nm d'épaisseur (trait plein) correspondants à un retard pompe-sonde égale à 1 ps. La densité d'énergie de pompe est $500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

à l'accélération du processus de relaxation des électrons.

4.2 Cas des réseaux de trous sub-longueur d'onde

4.2.1 Propriétés linéaires de la transmission par les réseaux de trous sub-longueur d'onde

Dans ce paragraphe nous allons étudier les propriétés linéaires de la diffraction de la lumière par des réseaux de trous sub-longueur d'onde et nous montrerons que le modèle analytique que nous avons développé dans le paragraphe (2.6) du chapitre 2, permet de simuler les principaux aspects du phénomène d'exaltation de la transmission à travers ces réseaux. Nous l'utiliserons ensuite pour étudier l'influence des différents paramètres de la structure sur cette transmission exaltée. Avec ce modèle nous calculerons à la fois les coefficients de transmission, de réflexion et d'absorption de nos échantillons, ce qui nous permettra de mieux comprendre les mécanismes physiques impliqués dans l'exaltation de la transmission.

Il faut préciser que le modèle réduit la structure du départ dont la fonction diélectrique est modulée périodiquement à 2D (réseau carré de trous par exemple) ou à 1D (réseau de fentes), à une structure simplifiée ayant une fonction diélectrique modulée de façon harmonique (sinusoïdale). De plus, à cause des approximations qui ont été faites (troncature des séries Fourier de la fonction diélectrique et des champs électromagnétiques), il ne permet de prédire que la résonance principale correspondant à chacune des interfaces du film. Ces deux résonances sont désignées par les symboles $(1,0)_I$ et $(1,0)_{III}$ où III et I symbolisent le substrat et le milieu diélectrique adjacent au film du côté opposé et qui sont caractérisés

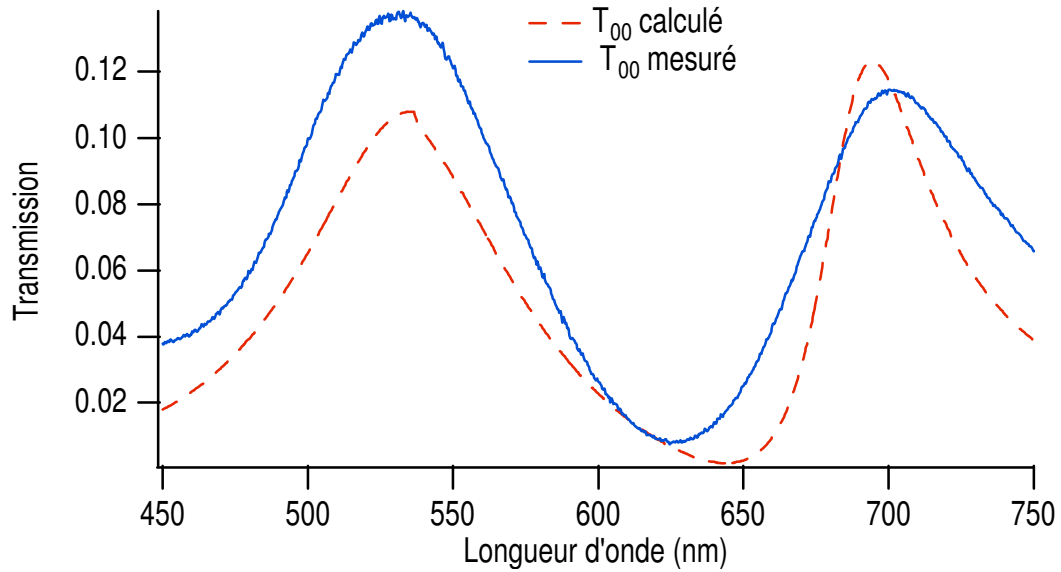


Figure 4.14: Spectres de transmission mesuré (trait plein) et calculé (pointillés) d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir avec les paramètres $a = 300$ nm, $d = 177$ nm, $h = 230$ nm.

par les constantes diélectriques ϵ_{III} et ϵ_I respectivement. Notons que nous désignons aussi le pas du réseau, l'épaisseur du film et le diamètre des trous par a , h , d respectivement.

Nous avons représenté sur la figure 4.14 le spectre de transmission mesuré d'un réseau de trous gravés sur un film d'or de 230 nm d'épaisseur. Le pas de ce réseau vaut 300 nm et les trous ont un diamètre de 177 nm.

Les anomalies de Wood dans ce réseau correspondant aux interfaces métal-air et métal-substrat sont situées à $\lambda_I = 300$ nm et $\lambda_{III} = 536$ nm, respectivement. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe (2.6) du chapitre 2, pour $\lambda > \lambda_{III}$ tous les ordres de diffraction sont évanescents et on ne détecte dans le champ lointain que les faisceaux réfléchis (R_{00}) et transmis (T_{00}). Par conséquent, l'absorption de la structure peut être calculée en utilisant la formule (2.52).

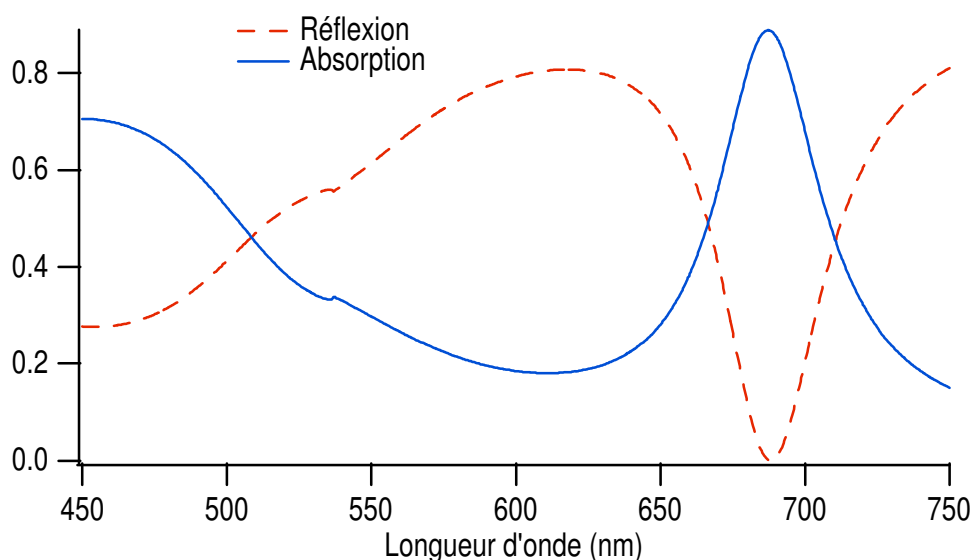


Figure 4.15: Spectres de réflexion (pointillés) et d'absorption (trait plein) du même réseau de la figure 4.14

Sur la figure 4.14 nous avons représenté aussi le résultat de calcul de la transmission de la structure précédente, et nous avons représenté sur la figure 4.15 les spectres théoriques de la réflexion et de l'absorption du même réseau.

Dans cette simulation tous les paramètres sont identiques à ceux de la structure réelle sauf l'épaisseur du film d'or qu'on a pris égal à 125 nm pour que les amplitudes de transmission théorique et mesurée soient comparables. La figure 4.14 montre que le modèle reproduit d'une manière assez satisfaisante les principales caractéristiques du spectre expérimental. Plus précisément, les deux spectres montrent l'existence de deux pics de transmission, le premier vers $\lambda = 530$ nm et le deuxième vers $\lambda = 700$ nm. Le pic à 530 nm apparaît de façon systématique dans tous les spectres de transmission des structures que nous avons étudiées que ce soit des réseaux de trous périodiques ou aléatoires, des trous uniques ou des cibles (trous uniques entourés par des corrugations périodiques). Sa position

spectrale ne change pas si on varie les paramètres du réseau comme le pas par exemple. Focalisons maintenant notre attention sur le pic à 700 nm qui est à l'opposé du pic précédent sensible à toute variation des paramètres de la structure. Au maximum de transmission correspond un minimum de réflexion et un maximum d'absorption, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux récents de Barnes et al sur ce type de structures[97]. La forte absorption à $\lambda = 700$ nm, qui est loin de la région des transition interbandes (vers 520 nm dans l'or), n'est explicable que si l'on admet l'hypothèse de l'excitation d'un plasmon de surface. Ceci constitue une preuve du fait que le couplage des photons incidents avec les plasmons de surface joue un rôle clé dans le mécanisme de l'exaltation de la transmission extraordinaire de la lumière par les films métalliques structurés périodiquement (et surtout dans le cas des réseaux de trous sub-longueur d'onde).

Il faut noter que le maximum de transmission est toujours précédé par un minimum où la transmission chute de façon appréciable. Ceci est plus visible si on trace le spectre de transmission en échelle logarithmique, figure 4.16. La position de ce minimum ($\lambda \approx 630$ nm) ne coïncide pas avec la longueur d'onde de Rayleigh ($\lambda_{III} = 536$ nm) et par conséquent, ce minimum est différent de l'anomalie de Wood du premier type (voir paragraphe 2.2 du chapitre 2). Cette dernière se manifeste plutôt par une discontinuité dans chacune des courbes de transmission, réflexion et absorption. C'est à cause de ces minima que les résonances correspondant aux maxima de la transmission exaltée dans les réseaux métalliques sont dans la plupart des cas non symétriques. De plus, c'est peut être à cause de ces minima que Lalanne et al [66] ont considéré de façon négative le rôle des plasmons de surfaces dans la transmission exaltée des réseaux métalliques. La position du pic de

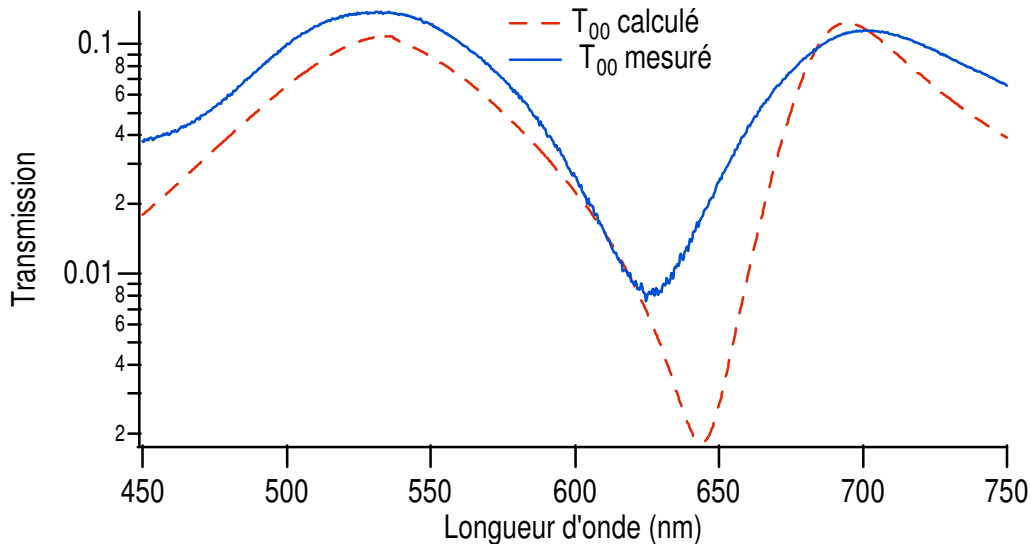


Figure 4.16: Mêmes spectres que ceux de la figure 4.14 en échelle logarithmique.

transmission se déplace vers le rouge lorsque le pas du réseau augmente.

Etude du cas symétrique

Le cas symétrique signifie que le film métallique est entouré partout par le même diélectrique. Pour mener à bien cette étude il faut tout d'abord rappeler que lorsque l'on considère un film métallique lisse (sans corrugation) avec une épaisseur h infinie, les plasmons de surface qui se créent spontanément sur l'une ou l'autre de ces deux interfaces ont des fréquences dégénérées et n'interagissent pas entre eux. Mais lorsque l'épaisseur du film devient finie les champs électromagnétiques associés aux deux plasmons se recouvrent ce qui lève la dégénérescence et donne lieu à deux sortes de plasmons symétriques de plus faible fréquence et antisymétriques de plus haute fréquence [38]. Leurs relations de dispersion

s'écrivent dans le cas d'un film de faible épaisseur comme [38]

$$\begin{aligned}\omega^\pm &= \frac{\omega_p}{(1 + \epsilon_d)} \frac{1 \pm \exp(-k_{PS}h)}{1 \mp \gamma \exp(-k_{PS}h)} \\ \gamma &= \frac{\epsilon_d - 1}{\epsilon_d + 1}\end{aligned}\quad (4.4)$$

ω_p est la fréquence du plasmon de surface dégénéré, k_{PS} son vecteur d'onde et ϵ_d est la constante diélectrique du milieu qui entoure le film. Il est très important de noter que, comme dans le cas de la molécule H_2 où l'électron n'appartient ni à l'atome 1 ni à l'atome 2 mais à la molécule H_2 et sa fonction d'onde est étendue sur les deux atomes, chacun des plasmons de surface symétrique et antisymétrique, et que l'on appelle plasmon de film, se propage sur les deux interfaces. De plus, comme ces plasmons représentent des valeurs propres du film, les amplitudes des champs électromagnétiques associés à chacun des plasmons sont les mêmes sur les deux interfaces. Voyons maintenant, quel est le rôle de ces plasmons dans le processus d'exaltation de la transmission par un film structuré périodiquement.

La figure (4.17) représente les spectres de transmission de réseaux de trous sur des films d'or de différentes épaisseurs. Les autres paramètres sont identiques pour tous les réseaux et valent : $a = 300$ nm, $d = 100$ nm, $\epsilon_I = \epsilon_{III} = 3.2$. Ces spectres sont calculés dans un premier temps en négligeant les pertes par absorption dans le métal i.e. en considérant que la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or est nulle ($\epsilon_2(\lambda) = 0$). On voit effectivement que, pour les faibles valeurs de h , la résonance du plasmon de surface $(1,0)_{III}$ se divise en deux résonances qui s'éloignent l'une de l'autre avec la diminution de h . La transmission du film à ces résonances est égale à 1, ce qui signifie que le film devient complètement transparent pour ces longueurs d'onde. La résonance du plasmon de

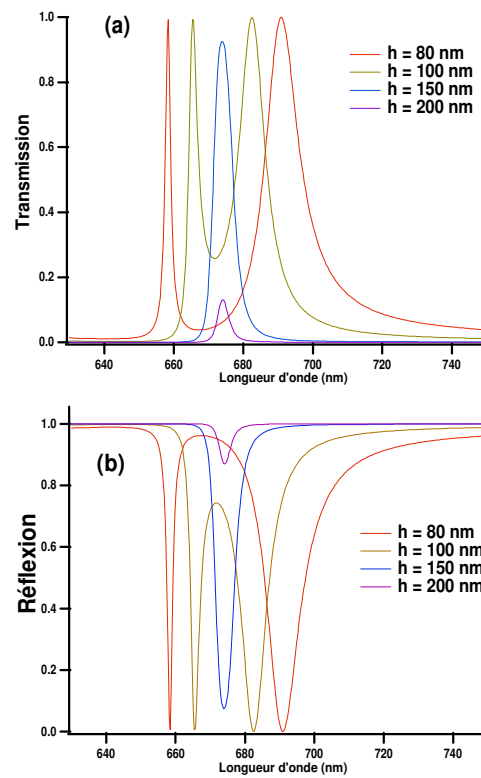


Figure 4.17: Spectres de transmission (a) et de réflexion (b) calculés d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir pour différentes valeurs de l'épaisseur du film h , avec $a = 300$ nm et $d = 100$ nm. Dans ce calcul la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or est considérée égale à zéro.

surface antisymétrique (vers les plus hautes énergies) est plus étroite que celle du plasmon de surface symétrique. Pour les grandes valeurs de h ces deux résonances se rapprochent jusqu'à ce qu'elles ne forment qu'une seule résonance qui décroît avec l'augmentation de h .

La transmission de 100% dans le cas des faibles épaisseurs signifie qu'il y a formation complète des plasmons de film (symétrique et antisymétrique) qui appartiennent à la fois aux deux interfaces. Le transfert d'énergie d'une interface à l'autre se fait par conséquent de manière résonante pourvu que la durée de vie de ces plasmons soit assez longue. Dans le cas des films plus épais, le couplage entre les plasmons des deux interfaces est plus faible. Ils possèdent donc les caractéristiques des plasmons de surface isolée plus que celles des plasmons de film et la transmission se fait par effet tunnel séquentiel où le photon incident se couple avec le plasmon de la première surface et passe par effet tunnel à l'autre interface en se couplant avec son plasmon pour être enfin réémis de l'autre côté. Ce processus est moins efficace que le transfert résonant d'énergie (effet tunnel résonant). C'est pour cette raison que la transmission diminue lorsque l'épaisseur augmente. Cette situation est très analogue au processus de transport des électrons dans les hétérostructures semiconductrices à multipuits quantiques où suivant les largeurs des barrières l'électron peut passer d'un puits à l'autre par effet tunnel résonant ou par effet tunnel séquentiel.

Si on considère maintenant les pertes par absorption en prenant la fonction diélectrique totale de l'or, la figure 4.18 montre que l'on ne voit dans les spectres de transmission qu'une seule résonance qui est en fait composée de deux résonances très proches l'une de l'autre. De plus la transmission est drastiquement diminuée par rapport au cas précédent. Cependant, la structure à double résonance est bien visible dans les spectres de réflexion

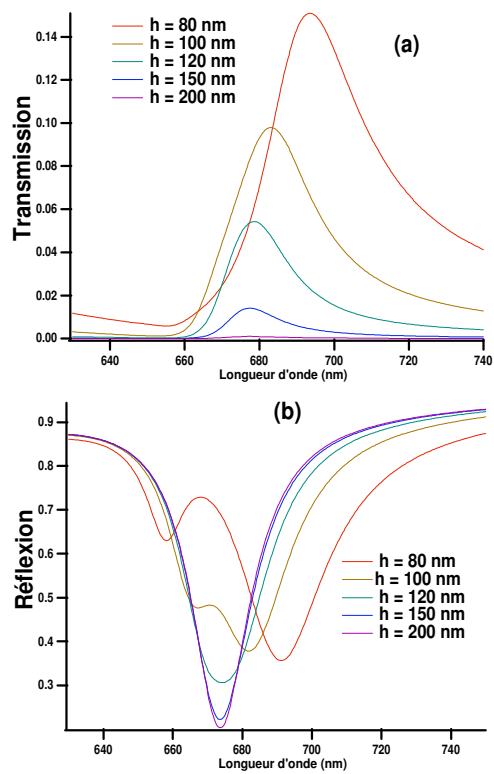


Figure 4.18: Spectres de transmission et de réflexion calculés de la même structure que pour la figure 4.17, mais en prenant cette fois-ci la fonction diélectrique exacte de l'or

et d'absorption dans le cas des films de faibles épaisseurs. Ce qu'on remarque aussi sur les spectres de transmission c'est que pour les faibles épaisseurs, la résonance $(1,0)_{III}$ s'élargit en se déplaçant vers le rouge lorsque h diminue. Au contraire, pour les films plus épais sa position ne change pas en augmentant l'épaisseur mais son amplitude diminue considérablement. Ceci est en bon accord avec les travaux qui ont été effectuée récemment avec des nanostructures élaborées sur les films d'argent [98].

Etude du cas asymétrique

Ce cas est caractérisé par le fait que les milieux diélectriques adjacents au film sont différents. Le mécanisme de la transmission dans ce cas est le passage des photons par effet tunnel via le couplage avec l'un des plamons des deux interfaces. L'efficacité de transmission est nettement inférieure à celle du cas symétrique.

Dans ce paragraphe nous allons étudier principalement l'influence des constantes diélectriques des milieux adjacents au film sur la transmission exaltée. Pour cela nous allons reproduire par simulation numérique l'analogie de l'expérience faite par A. Krishnan et al [99] dédiée justement à l'étude expérimentale de cet effet. Ces auteurs ont mesuré les spectres de transmission d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de quartz. La variation de la constante diélectrique du milieu adjacent est faite en plaçant la surface du film à tour de rôle en contact avec un solvant avec une fonction diélectrique soigneusement choisie.

La figure 4.19 représente les spectres calculés de la transmission d'un réseau de trous gravé sur un substrat de saphir ($\epsilon_{III} = 3.2$) alors que la constante diélectrique ϵ_I du milieu adjacent à la face opposée du film varie entre 1 et 4. Cette simulation reproduit

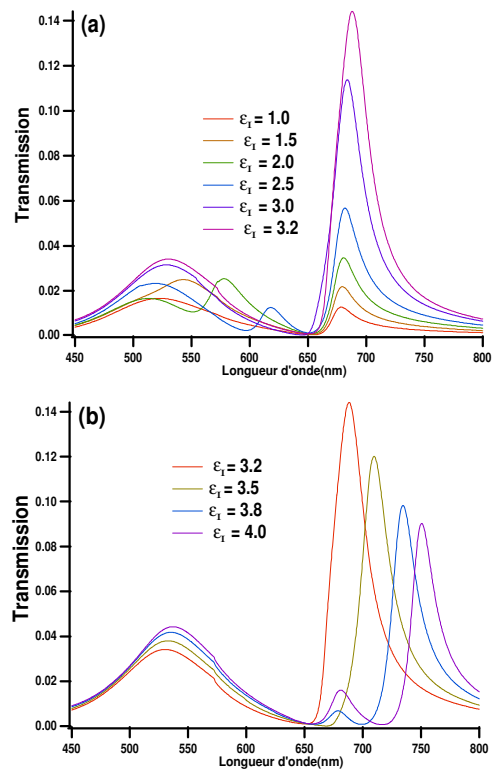


Figure 4.19: Spectres de transmission calculés d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir ($\epsilon_{III} = 3.2$) en fonction de la constante diélectrique du milieu adjacent ϵ_I , avec $a = 300$ nm et $d = 100$ nm, $h=100$ nm. (a) $\epsilon_I \leq \epsilon_{III}$, (b) $\epsilon_I \geq \epsilon_{III}$

parfaitement les résultats de l'expérience [99] à savoir : l'intensité de transmission augmente en augmentant ϵ_I et atteint sa valeur maximale lorsque $\epsilon_I = \epsilon_{III} = 3.2$ (condition de double résonance). Ceci est accompagné par un déplacement du pic vers le rouge. La figure 4.19 (a) montre aussi l'apparition progressive du pic de transmission $(1,0)_I$ dû à l'interface métal-liquide qui se rapproche du pic $(1,0)_{III}$ en diminuant d'intensité lorsque ϵ_I augmente. Pour les valeurs de ϵ_I supérieures à ϵ_{III} , figure 4.19 (b), l'augmentation de ϵ_I entraîne le déplacement du pic $(1,0)_I$ vers le rouge en diminuant son intensité et pour les grandes valeurs de ϵ_I on voit le pic $(1,0)_{III}$ qui réapparaît progressivement.

Cette discussion nous montre clairement que la variation de la constante diélectrique de l'une des deux interfaces influe considérablement sur la résonance du plasmon de surface associé à la deuxième interface, et le processus d'exaltation atteint son maximum dans le cas symétrique ($\epsilon_I = \epsilon_{III}$).

4.2.2 Dynamique femtoseconde des réseaux de trous sub-longueurs d'onde

La dynamique femtoseconde associée aux plasmons de surface localisés dans les nanoparticules métalliques a été largement étudiée ces dernières années [21, 22, 31, 32, 88, 100]. Dans ce paragraphe nous présentons nos résultats sur la dynamique femtoseconde des plasmons de surface délocalisés (plasmons-polaritons de surface) excités sur les surfaces des films métalliques structurés périodiquement.

Les échantillons que nous avons étudiés sont deux films d'or opaques de 230 nm d'épaisseur, l'un est déposé sur un substrat de saphir et l'autre sur un substrat de verre. Sur le film (Au/Al₂O₃) une série de réseaux avec des pas ajustables dans la gamme 260-320 nm a été gravée. Ceci nous a permis d'ajuster la position de la résonance du plasmon de

surface (1,0) liée au substrat de saphir de 640 nm jusqu'à 730 nm. Une série de réseaux semblables à été gravée sur le film (Au/verre) mais avec des pas plus grands.

La dynamique spectro-temporelle de ces réseaux se ressemble et on a choisi de présenter un exemple pour chacune des deux séries.

Les paramètres du réseau gravé sur (Au/Al₂O₃) sont les suivants : $a = 300$ nm, $d = 177$ nm et $h = 230$ nm. Son spectre possède deux résonances. La première est située vers 530 nm et se situe donc dans la région des transitions interbandes de l'or et la deuxième est située vers 700 nm (voir figure 4.14). Elle est par conséquent loin de la région des transitions interbandes. Le réseau gravé sur (Au/verre) possède les paramètres suivants $a = 350$ nm et $d = 175$ nm. Il possède lui aussi deux résonances l'une vers 530 nm et l'autre vers 680 nm. Chacune des figures 4.20 (a) et (b) représente un ensemble de spectres de transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T}$ correspondant à une série de retards entre la pompe et la sonde. La densité d'énergie de la pompe est $250 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Dans ce qui suit nous allons discuter nos résultats obtenus avec le réseau gravé sur (Au/Al₂O₃), mais la discussion reste parfaitement valable pour le cas des résultats obtenus avec le réseau gravé sur verre (Au/verre).

Pour mener à bien cette discussion nous avons représenté sur la figure (4.21) un spectre de transmission différentielle typique correspondant à un retard entre pompe et sonde égal à 1.5 ps. La transmission différentielle mesurée exhibe deux comportements très différents autour des deux résonances. Tout d'abord, l'amplitude du signal est de l'ordre de 15% au voisinage de la résonance à 530 nm, alors qu'elle est seulement de 3% au voisinage de la deuxième résonance à 700 nm . Le maximum du signal autour de la résonance à 530 nm se déplace vers le bleu en fonction du retard. La forme de $\frac{\Delta T}{T}$ autour de 530 nm suggère

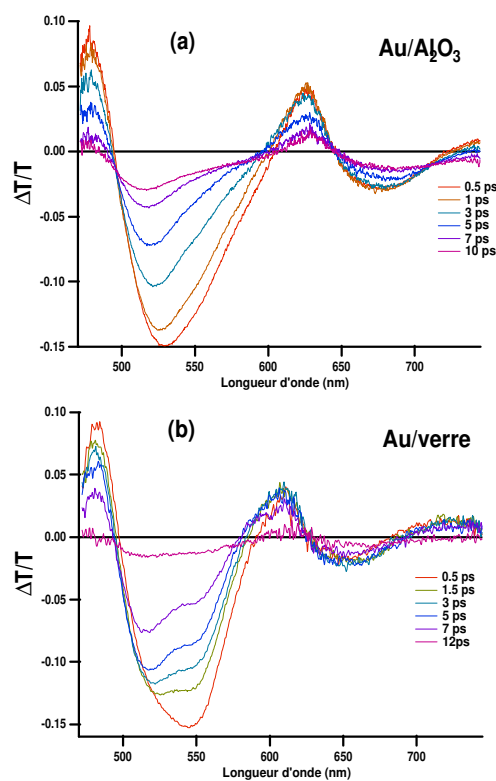


Figure 4.20: Spectres de transmission différentielle mesurés d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir (a) ou de verre (b), pour différents retards entre la pompe et la sonde. Les paramètres du réseau (Au/Al₂O₃) sont $a = 300$ nm, $d = 177$ nm, $h = 230$ nm et ceux du réseau (Au/verre) sont $a = 350$ nm, $d = 175$ nm, $h = 230$ nm. La densité d'énergie de la pompe est $250 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

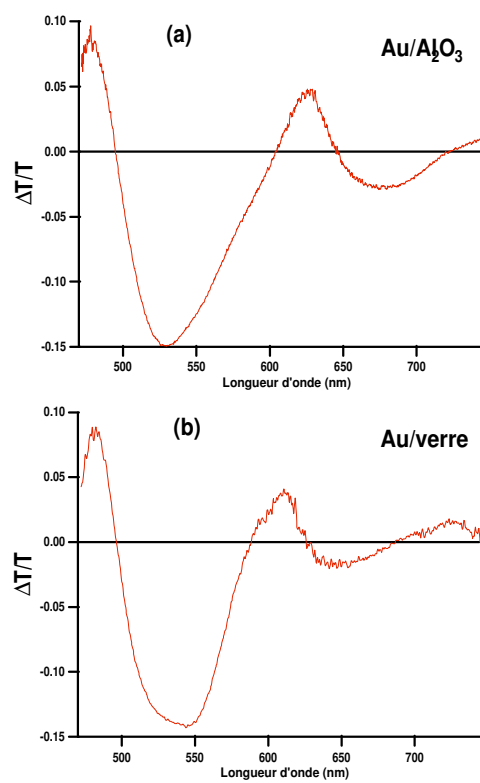


Figure 4.21: Spectres de transmission différentielle typiques des deux réseaux de la figure 4.20

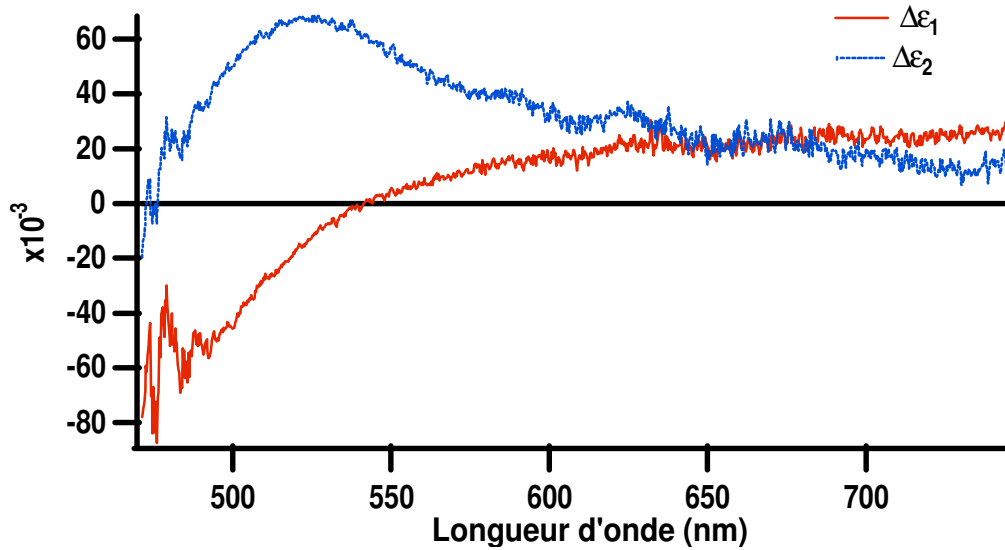


Figure 4.22: Variations typiques de la fonction diélectrique d'un film d'or de 29 nm extraites à partir des mesures de transmission et de réflexion différentielles

que le pic de transmission à cette longueur d'onde subit un élargissement et un déplacement vers le bleu et il se relaxe ensuite vers l'état statique. Ce comportement complexe de la réponse nonlinéaire ultrarapide de cette résonance est dû au fait que les deux parties de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\lambda)$ et $\epsilon_2(\lambda)$ de l'or varient de façon importante dans cette région comme nous l'avons déjà vu lors de la discussion de la dynamique femtoseconde des films minces d'or. La figure 4.22 représente des variations typiques de $\epsilon_1(\lambda)$ et $\epsilon_2(\lambda)$ dans la gamme spectrale qui nous intéresse extraites à partir des mesures $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta T}{T}$ du film mince.

La forme spectrale dans la gamme 650-750 nm (voir figure 4.20 (a) et (b)) est caractéristique d'un déplacement vers le rouge de la résonance du plasmon de surface $(1,0)_{III}$. Mais la forme asymétrique de la courbe $\frac{\Delta T}{T}$ indique que cette résonance subit aussi un faible élargissement. Le déplacement vers le rouge de la résonance est dû à l'augmentation de la partie réelle de la fonction diélectrique. Alors que l'élargissement est dû à l'augmentation

faible mais non nulle de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\lambda)$ dans cette gamme spectrale, comme indiqué sur la figure 4.22.

Pour quantifier nos résultats nous allons tout d'abord relier la transmission et la réflexion différentielles du réseau aux variations de la fonction diélectrique de l'or, comme nous l'avons déjà fait dans le cas des films minces de l'or, (voir équation (4.2)).

Dans le régime de faible perturbation, la transmission et la réflexion différentielles peuvent s'exprimer comme des combinaisons linéaires des variations des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\Delta\epsilon_1(\lambda)$ et $\Delta\epsilon_2(\lambda)$ du film métallique sur lequel a été gravé le réseau

$$\begin{aligned}\frac{\Delta T}{T} &= t_1 \Delta\epsilon_1 + t_2 \Delta\epsilon_2 \\ \frac{\Delta R}{R} &= r_1 \Delta\epsilon_1 + r_2 \Delta\epsilon_2\end{aligned}\tag{4.5}$$

Les coefficients t_1 , t_2 , r_1 , r_2 dépendent dans ce cas des constantes diélectriques des trois régions qui constituent la structure (film, substrat et milieu environant), des paramètres du réseau (a , d , h) et de la longueur d'onde d'excitation. Ces quatre paramètres sont représentés sur la figure (4.23). On constate alors que r_1 et r_2 prennent des valeurs élevées et présentent des dispersions importantes autour de la résonance du plasmon de surface et ils restent faibles et sans dispersion autour de la résonance à 530 nm. Les coefficients t_1 et t_2 prennent eux aussi des valeurs élevées et ils sont fortement dispersés autour de la résonance du plasmon de surface situé vers 700 nm. Autour de la résonance à 530 nm, ils ne présentent pas de dispersion, mais le paramètre t_2 lié à $\Delta\epsilon_2$ prend des valeurs assez importantes au voisinage de cette résonance et, si on se rappelle que $\Delta\epsilon_2$ est elle aussi importante dans cette région, on comprend pourquoi le signal $\frac{\Delta T}{T}$ est assez fort autour de

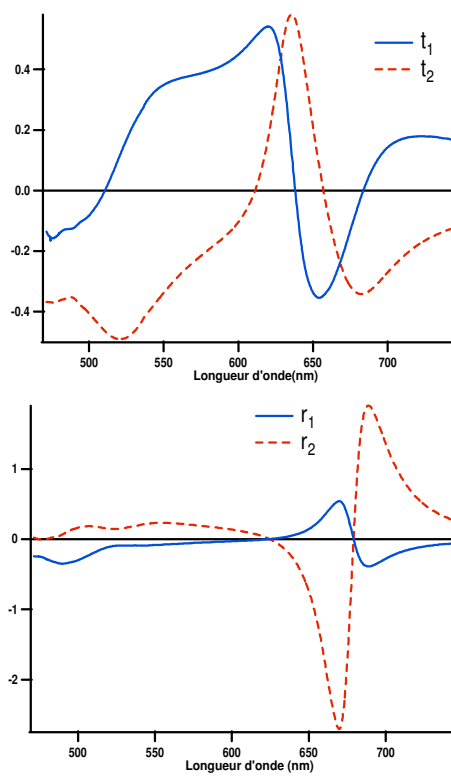


Figure 4.23: Variations spectrales des coefficients t_1 , t_2 , r_1 , r_2 définis dans l'équation (4.5)

cette résonance et pourquoi sa dynamique est dominée par un élargissement.

Pour modéliser le comportement spectro-temporel de la transmission différentielle on procède de la manière suivante. On mesure tout d'abord la transmission différentielle du réseau de trous ainsi que la transmission et la réflexion différentielles du film mince de 29 nm d'épaisseur étudié dans le paragraphe (4.1.2). Ensuite, on détermine les variations spectro-temporelles $\Delta\epsilon_1(\lambda, t)$ et $\Delta\epsilon_2(\lambda, t)$ des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or à partir des mesures de $(\frac{\Delta R}{R}(\lambda, t), \frac{\Delta T}{T}(\lambda, t))$ du film mince en inversant le système d'équations (4.2). La transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$ du réseau correspondant aux variations $(\Delta\epsilon_1(\lambda, t), \Delta\epsilon_2(\lambda, t))$ de la fonction diélectrique de l'or est ensuite calculée de deux manières: (i) soit en utilisant l'équation (4.5); (ii) soit en utilisant tout simplement la relation $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t) = \frac{T(\epsilon(\lambda) + \Delta\epsilon(\lambda, t)) - T(\epsilon(\lambda))}{T(\epsilon(\lambda))}$ où $\epsilon(\lambda)$ est la fonction diélectrique statique de l'or. Cette approche implique naturellement que la transmission suive adiabatiquement la variation temporelle de la fonction diélectrique. Ceci est une bonne hypothèse pour des retards plus grands que le temps de thermalisation des électrons dans les métaux, qui est de l'ordre de 500 fs dans l'or [37], comme nous l'avons déjà discuté dans le paragraphe 4.1.2. Il faut noter aussi que notre procédure ne considère pas l'inhomogénéité spatiale du profil de la température, induite par le faisceau pompe en profondeur dans la nanostructure. En principe, on doit tenir compte de la longueur de pénétration de l'impulsion pompe (≈ 20 nm) qui induit un profil de température. Cependant, un tel profil est difficile à modéliser car on doit inclure la diffusion de la chaleur et le transport balistique des électrons chauds dans un film modulé périodiquement.

Nous avons représenté sur la figure 4.24 les spectres calculés de la transmission

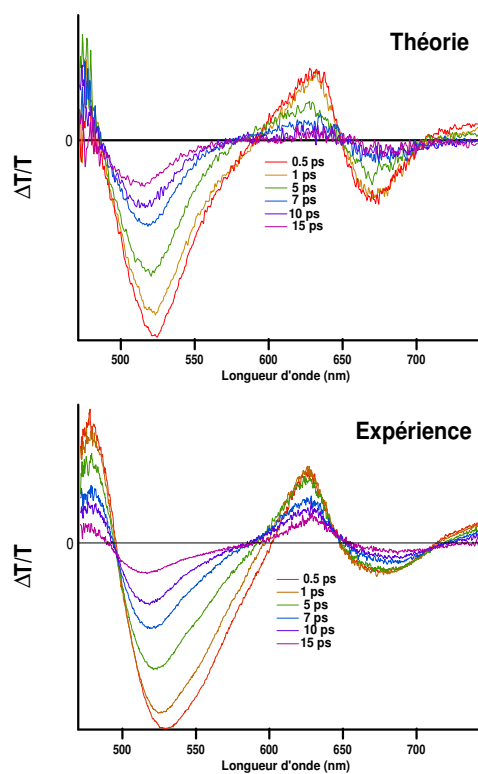


Figure 4.24: Spectres de la transmission différentielle calculés (a) et mesurés (b) d'un réseau de trous gravé sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir correspondants à différents retards entre la pompe et la sonde. Les paramètres du réseau sont $a = 300$ nm, $d = 177$ nm, $h = 230$ nm.

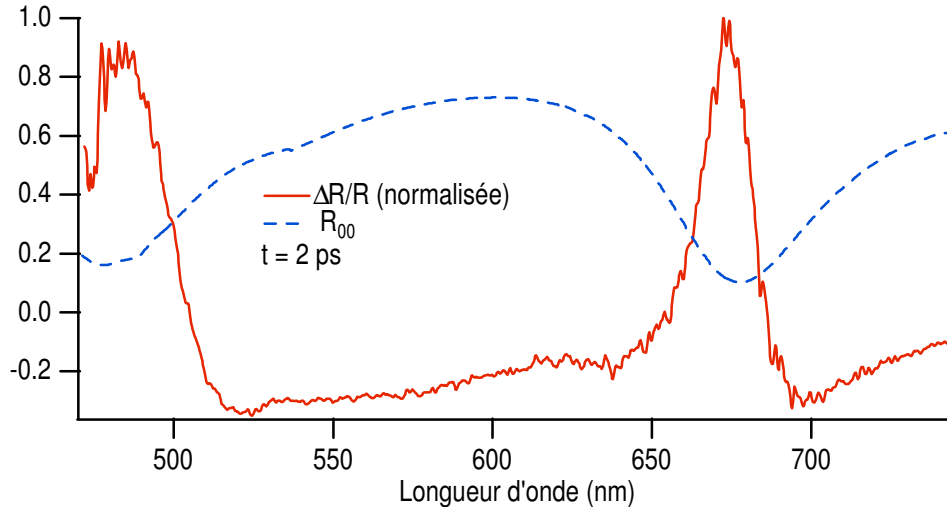


Figure 4.25: Spectre de la réflexion différentielle normalisée (trait plein) du même réseau de la figure 4.24 calculé pour un retard de 2 ps. La transmission du réseau est représentée en pointillés.

différentielle du réseau à différents retards entre la pompe et la sonde, ainsi que les spectres mesurés qui leurs correspondent. Mis à part la différence en amplitude du signal, le modèle reproduit bien les principales caractéristiques de la transmission différentielle mesurée. Notons en particulier: (i) le déplacement du maximum du signal autour de la résonance à 530 nm vers le bleu lorsque le retard t augmente (ii) l'asymétrie du signal autour de la résonance du plasmon de surface, ce qui prouve que la dynamique nonlinéaire femtoseconde de cette résonance est un mélange d'élargissement et de déplacement vers le rouge. Cette réponse nonlinéaire est analogue à celle des plasmons de surface localisés dans les nanoparticules d'argent[21, 32, 87], où, dans ce cas aussi, la résonance du plasmon de surface qui se situe vers 420 nm est loin du seuil des transitions interbandes de l'argent ≈ 310 nm.

La réponse nonlinéaire de la résonance du plasmon de surface est plus facile à comprendre sur les spectres calculés de la réflexion différentielle du réseau. Nous avons

représenté sur la figure 4.25 une courbe normalisée de $\frac{\Delta R}{R}$ à $t = 2$ ps ainsi que le spectre de réflexion du réseau précédent. Sur cette courbe on distingue deux gammes spectrales avec des réponses nonlinéaires différentes. Dans la gamme spectrale 470nm-630 nm, la forme du signal est due tout simplement à la variation de réflexion d'un film d'or épais au voisinage de la région des transitions interbandes (paragraphe 4.1.2) et on retrouve effectivement que le spectre de $\frac{\Delta R}{R}(\lambda)$ d'un film épais (230 nm) est déplacé vers le bleu par rapport à celui d'un film mince (paragraphe. 4.1.2). Le pic de réflexion différentielle dans ce cas est situé vers 480 nm, alors qu'il est situé dans le cas du film mince de 29 nm d'épaisseur à 500 nm. Cette réponse est conforme aux faibles valeurs et aux formes non dispersées des coefficients r_1 et r_2 qui figurent dans l'expression (4.5), figure 4.23. Concernant la gamme spectrale 630 nm- 750nm, bien que les variations de la fonction diélectrique $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$ ne soient pas très importantes dans cette région (car on est loin de la zone des transitions interbandes), on constate une forte augmentation du signal $\frac{\Delta R}{R}$. Ceci est dû au fait que la dynamique ultrarapide dans cette région est dominée principalement par l'exaltation de la réponse nonlinéaire autour de la résonance du plasmon de surface à cause de la forte augmentation du champ électromagnétique et ceci se manifeste bien par les grandes valeurs et les formes fortement dispersées des deux coefficients r_1 et r_2 dans cette gamme spectrale. L'asymétrie du spectre est beaucoup plus visible dans ce cas.

Nous avons aussi utilisé les variations de la fonction diélectrique $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$ calculées pour différents changements de la température électronique en utilisant le modèle de Rosei que nous avons rappelé dans le paragraphe (1.3.2) pour simuler nos mesures expérimentales de la transmission différentielle des réseaux de trous précédents. Les résultats

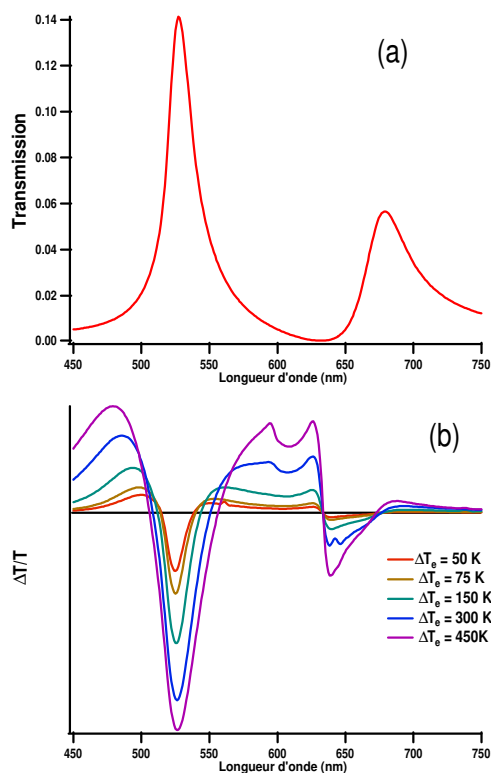


Figure 4.26: (a) Spectre de la transmission du même réseau que celui de la figure 4.24 calculé en utilisant la fonction diélectrique de l'or calculée à partir du modèle de Rosei. (b) Spectres de la transmission différentielle calculés à différentes températures électroniques en utilisant le modèle de Rosei.

de ce calcul sont représentés sur la figure 4.26. Le spectre de la transmission linéaire, calculé de cette manière, figure 4.26.(a), montre que les deux résonances deviennent plus étroites et la résonance de plasmon de surface initialement situé à 700 nm se situe maintenant vers 680 nm, alors que le minimum de transmission se situe vers 630 nm. A cause de la finesse des raies de résonances on distingue dans ce cas, trois réponses nonlinéaires différentes. Deux d'entre elles sont celles que nous avons déjà étudié c'est à dire autour de 530 nm et 680 nm. La troisième est liée au minimum de transmission situé vers 630 nm. Elle est moins apparente dans les spectres expérimentaux et théoriques que nous avons étudiés auparavant

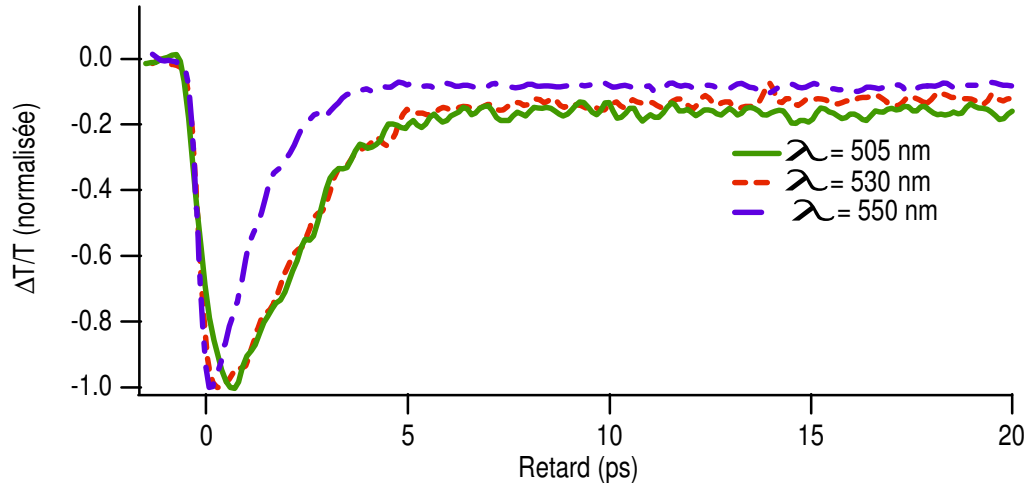


Figure 4.27: Evolution temporelle de la transmission différentielle à différentes longueurs d'onde autour de la résonance située à 530 nm

à cause de son recouvrement avec les deux autres réponses. Soulignons aussi que ce calcul ne prédit pas de déplacement vers le bleu du maximum de signal dû à la résonance à 530 nm lorsque la température diminue.

Intéressons nous maintenant au comportement temporel de la transmission dans ces réseaux.

A cause du déplacement du maximum du signal correspondant à la résonance à 530 nm, la dynamique temporelle autour de cette résonance est plus rapide du côté des grandes longueurs d'onde et plus lente du côté des faibles longueurs d'ondes. La figure (4.27) représente la transmission différentielle résolue en temps pour trois longueurs d'onde de la sonde 505 nm, 530 nm, 550nm. La densité d'énergie de la pompe est $120 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. L'ajustement de ces courbes en utilisant la relation (4.3) donne pour le temps de relaxation électron-réseau τ_{e-r} les valeurs suivantes : 1.8 ps, 1.6 ps et 1 ps pour les longueurs d'ondes 505, 530 et 550 nm respectivement.

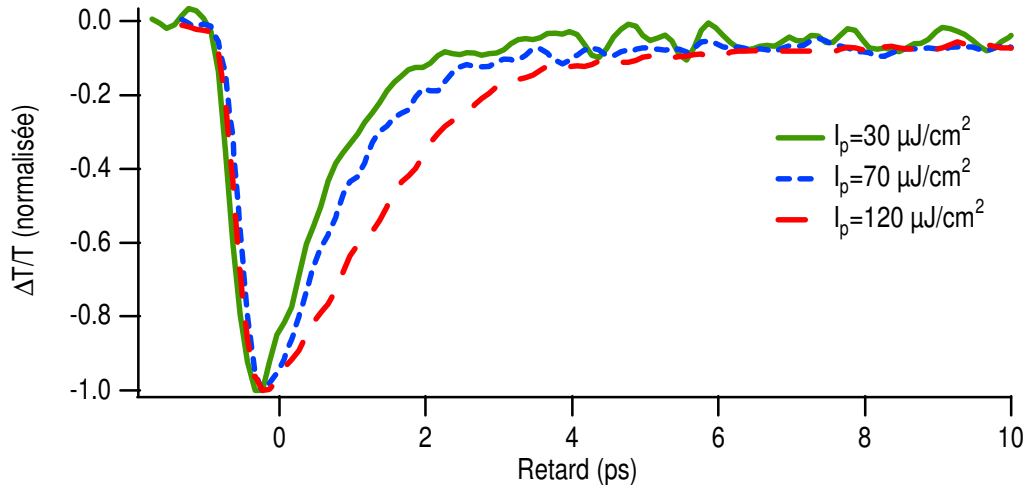


Figure 4.28: Evolution temporelle de la transmission différentielle du réseau à $\lambda = 540$ nm pour différentes densités d'énergie d'excitation.

Pour une longueur d'onde donnée le temps de relaxation électron-réseau τ_{e-r} augmente lorsque l'intensité de la pompe augmente. À titre d'exemple nous avons représenté sur la figure 4.28 l'évolution temporelle de la transmission différentielle à $\lambda = 540$ nm pour trois densités d'énergie de pompe $120 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, $70 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ et $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Les temps de relaxation électron-réseau correspondants sont respectivement 1.4 ps, 1 ps et 0.8 ps. Ce comportement est très bien expliqué par le modèle à deux températures dans le cas des films et des nanoparticules [21]. Il est associé à la dépendance en température de la chaleur spécifique électronique.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la dynamique femtoseconde de nanostructures de métaux nobles. Au début de la thèse, nous nous étions tout d'abord intéressés à l'étude de la réponse optique linéaire et non-linéaire de nano-particules individuelles de métaux nobles. L'approche expérimentale s'étant avérée plus difficile que prévu nous nous sommes concentrés sur la modélisation d'agrégats de tailles différentes en utilisant le formalisme de la TDLDA (Time Dependent Local Density Approximation), en collaboration avec P.-A. Hervieux, l'un des membres de notre groupe. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la dynamique ultrarapide de la transmission exaltée de réseaux de trous sub-longueur d'onde imprimés sur des films d'or opaques. Ce thème, qui constitue l'essentiel du présent mémoire a été abordé tant d'un point de vue expérimental que théorique. Les réseaux de trous ont été fabriqués au laboratoire ISIS dans le groupe du Prof. T. Ebbesen. Nous rappelons ci-dessous quelques étapes principales de notre travail.

La réponse optique de nanoparticules de métaux nobles est bien décrite par la

théorie de Mie pour des tailles typiquement supérieures à 3 nm, si on prend en compte le terme de collisions avec l'interface. En dessous de ces tailles, les nanoparticules (ou agrégats) ont un comportement qui se rapproche davantage des systèmes moléculaires que de celui du métal massif. En particulier, la notion de structure de bande perd son sens et il apparaît des niveaux d'énergie discrets. Par conséquent, une approche quantique s'avère nécessaire pour modéliser les propriétés électroniques et optiques de ces systèmes. Nous avons entamé la modélisation de la réponse optique de ces petits agrégats en utilisant le formalisme de la TDLDA. Notre modèle est analogue à celui qui a été développé par Lermé et al [24]. Les électrons de conduction sont traités quantiquement. Les électrons liés de la couche d sont pris en compte en les considérant comme un milieu polarisable caractérisé par une constante diélectrique $\epsilon_d(\omega)$ qui correspond à une contribution interbande à la fonction diélectrique de l'or.

Ce modèle nous a permis d'étudier les variations de la position et la largeur de la résonance du plasmon de surface en fonction des paramètres de l'agrégat et de son environnement. Le calcul des spectres de photo-absorption nous a mené aux résultats suivants : (i) La position de la résonance du plasmon de surface par rapport à celle prédite par la théorie classique de Mie est gouvernée par deux tendances concurrentes. L'une d'elle tend à déplacer le spectre vers le rouge et est associée à un débordement électronique (" spill-out ") des fonctions d'ondes en dehors de l'agrégat. L'autre tendance correspond à un déplacement vers le bleu et provient du fait que l'interaction coulombienne est moins bien écrantée pour les électrons qui se situent en dehors du volume classique de l'agrégat. (ii) La position de la résonance se déplace vers le rouge lorsque la constante diélectrique de la matrice augmente

à cause de l'augmentation de l'écrantage à la surface de l'agrégat . Nous avons également étudié l'effet de la nature discrète des transitions intrabandes sur la résonance collective. Nous avons montré que, si la position spectrale de la résonance du plasmon de surface se situe dans la même région qu'une ou plusieurs excitations électron-trou, les amplitudes de ces deux résonances diminuent et leurs largeurs respectives augmentent. Cet effet n'est autre qu'une manifestation de l'amortissement de Landau.

Du point de vue expérimental, nous avons participé au développement d'un montage pompe-sonde intégrant un microscope confocal (paragraphe 3.5.2). Ce montage fonctionne dans deux configurations : en diffusion et en transmission. Il a été développé initialement pour étudier les propriétés optiques linéaires et la dynamique femtoseconde des nanoparticules individuelles de métaux nobles. L'objectif ambitieux était non seulement de mesurer des spectres optiques de nanoparticules individuelles mais également de les corréler à leur caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET). Jusqu'à présent cette approche s'est avérée infructueuse en raison principalement de la difficulté à avoir un repère d'axe fiable dans les deux types d'expériences. Le montage nous a été cependant très utile et s'est avéré bien adapté pour l'étude des structures constituées de nano-trous (réseaux périodiques ou aléatoires, trous uniques et cibles (trous uniques entourés de structures périodiques)) creusés dans des films d'or.

Lorsque nous avons commencé l'étude de la dynamique femtoseconde des réseaux de trous nous nous sommes heurtés tout de suite au problème de l'interprétation des propriétés optiques linéaires de ces structures et surtout à l'ambiguïté qui règne sur l'origine physique du processus d'exaltation de la transmission dans ce type de structure. En effet,

la plupart des modèles proposés [53 – 55, 57 – 59] optent pour l'idée que l'exaltation de la transmission est due au couplage de la lumière incidente avec des plasmons de surface par l'intermédiaire du réseau. Une autre interprétation [65], qui est spécifique aux réseaux unidimensionnels, considère les fentes comme des cavités résonantes de Fabry-Pérot. Les simulations numériques qui ont été faites récemment sur des films continus structurés périodiquement [69, 105] viennent consolider l'hypothèse du couplage de la lumière avec les plasmons de surface. Étant donné qu'il n'y a pas d'ouvertures dans le film, tout mécanisme de transmission directement au travers des fentes est absent. L'effet tunnel résonant à travers le film est le seul mécanisme plausible qui soit responsable de la transmission exaltée.

Bien que l'implication des plasmons de surface dans l'exaltation de la transmission dans les films structurés périodiquement soit maintenant admise, le détail du processus selon lequel se produit le transfert d'excitation entre photon et plasmon, suivi d'une ré-émission d'un photon de l'autre côté du film reste toujours ambigu et constitue jusqu'à l'heure actuelle un sujet de débat.

Pour modéliser les propriétés optiques de nos échantillons nous avons choisi la théorie de la diffraction dynamique car elle suit une démarche claire et naturelle dans la résolution du problème en développant le champ électromagnétique dans la structure selon une série d'ondes de Bloch. Les plasmons de surface apparaissent dans cette théorie de façon très naturelle et ils sont représentés par des modes de Bloch évanescents. En utilisant ce formalisme, nous avons développé un modèle numérique pour simuler les propriétés optiques d'un réseau de fentes gravées sur un film métallique. Or, comme cela a été souligné par

plusieurs auteurs [53, 57], ce modèle ne permet pas de simuler la transmission de réseaux de trous. En effet il autorise la propagation de modes guidés qui sont bien entendu absents dans les réseaux bidimensionnels sub-longueur d'onde. Nous avons donc développé un modèle analytique simple mais très efficace et qui ne donne en principe que la résonance principale indexée (1,0) de chacune des deux interfaces du film. Ce modèle permet de calculer les coefficients de transmission, de réflexion et d'absorption de la structure.

Grâce à ce modèle, nous avons pu interpréter les spectres optiques linéaires de nos échantillons. En particulier, nous avons pu rendre compte de l'existence de deux résonances d'origines physiques différentes dans les réseaux de trous sur film d'or. Pour les échantillons que nous avons étudiés, la première résonance se situe vers la longueur d'onde 530 nm et l'autre se situe vers 700 nm. La résonance à 530 nm est spécifique à l'or. Elle apparaît de façon systématique dans tous les spectres de transmission des structures que nous avons étudiées. Elle ne varie pas si on varie les paramètres de la structure. Elle apparaît même dans le spectre de transmission de films d'or sans structure mais avec une amplitude extrêmement faible qui est largement amplifiée dès que l'on réalise une structure périodique ou aléatoire dans le film. Par contre la résonance à 700 nm est une conséquence de la modulation périodique de la fonction diélectrique de la structure et elle est sensible à toute variation des paramètres du réseau. Pour les études que nous avons mené (région spectrale du spectre visible) elle correspond à la résonance principale (1,0), due au plasmon de surface du côté métal/substrat. En effet, le spectre d'absorption présente un pic à cette longueur d'onde. Ceci constitue une preuve très convaincante que cette résonance résulte du couplage de la lumière avec les plasmons surface.

Notre modèle analytique reproduit bien le comportement des deux résonances. Résumons les principales caractéristiques de la transmission exaltée à la résonance du plasmon de surface située à 700 nm. Dans le cas symétrique (lorsque le film est entouré partout par le même diélectrique), nous avons mis en évidence deux régimes de transmission selon l'épaisseur du film. Pour les faibles épaisseurs, le couplage entre les plasmons des deux interfaces est fort et la transmission se fait principalement par un effet tunnel résonant. Alors que, pour les plus grandes épaisseurs, le couplage entre les plasmons est faible et la transmission se fait par effet tunnel séquentiel. Nous avons également étudié l'influence des constantes diélectriques des milieux diélectriques adjacents sur la transmission exaltée. Nous avons montré que la variation de la constante diélectrique de l'un des deux milieux adjacents influe considérablement sur le mode de plasmon associé à l'interface de l'autre côté du film.

Nous avons également étudié la dynamique spectro-temporelle des films minces d'or par spectroscopie femtoseconde. Pour cela nous avons étudié la transmission et la réflexion différentielles en configuration pompe-sonde (pompe à 400 nm et sonde à 500-700 nm) dans la région des transitions interbandes. Nous avons ainsi montré qu'au voisinage des maxima de la transmission et de la réflexion différentielles la montée du signal n'est pas instantanée mais est retardée de quelques centaines de femtosecondes. Ce comportement est la conséquence d'un retard dû à la thermalisation interne du gaz électronique. Loin des pics de transmission et de réflexion différentielles, et en particulier au voisinage des longueurs d'ondes où les signaux changent de signe, la dynamique de relaxation des électrons devient complexe avec une montée très rapide suivie d'un changement de signe du signal qui se

relaxe ensuite plus lentement. Ce comportement complexe s'explique également comme une manifestation de la thermalisation du gaz électronique qui possède une dynamique différente lorsque l'on s'approche du niveau de Fermi. Nous avons également montré qu'aux temps plus longs, l'essentiel de la dynamique est dominée par la relaxation du gaz électronique vers le réseau. Cette dynamique dépend de l'intensité du faisceau pompe, comportement qui est lié à la dépendance en température de la chaleur spécifique électronique.

La dynamique spectro-temporelle des réseaux de trous montre que les comportements des deux résonances situées aux longueurs d'ondes 530 nm et 700 nm, respectivement sont très différents. Tout d'abord, l'amplitude du signal au voisinage de la résonance à 530 nm est plus importante que celle de la résonance à 700 nm. Nous avons montré que la forme de la transmission différentielle autour de 530 nm suggère que le pic de transmission à cette longueur d'onde subit un élargissement et un déplacement vers le bleu et qu'il se relaxe ensuite vers l'état statique. Le comportement complexe de la réponse non-linéaire ultrarapide de cette résonance est dû au fait que les deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique varient de façon importante dans cette région en raison de la proximité des transitions interbandes. En ce qui concerne la résonance à 700 nm, sa forme spectrale différentielle est caractéristique d'un déplacement vers le rouge de la résonance du plasmon de surface. La forme asymétrique des spectres de transmission différentielle indique que cette résonance subit aussi un élargissement. La dynamique de cette résonance est similaire à celle du plasmon de surface dans des nanoparticules d'argent dont la résonance se situe loin des transitions interbandes.

Pour modéliser nos résultats sur la dynamique ultrarapide des réseaux de trous

nous avons calculé les variations des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans un régime de faible perturbation à partir des mesures expérimentales de la transmission et de la réflexion du film mince d'or étudié précédemment. Ensuite, nous avons injecté ces variations de la fonction diélectrique dans le modèle pour calculer les variations de transmission et de réflexion correspondantes du réseau de trous. Cette démarche a donné un accord très satisfaisant entre les mesures expérimentales et la modélisation.

Pour finir indiquons quelques questions ouvertes et quelques pistes pour des études ultérieures.

- La forte amplitude du signal de transmission différentielle dans les films épais structurés périodiquement est intrigante car il n'est pas évident à priori qu'un tel signal puisse être observé dans ces films (d'épaisseur 230 nm). Quel est le rôle de la diffusion des électrons chauds et de leur transport balistique dans les spectres dynamiques ?

- La compréhension de la transmission des trous uniques sub-longueur d'onde, est intéressante en elle même, car des études expérimentales récentes ont montré qu'il peut y avoir une exaltation de la transmission de la lumière due à l'excitation de plasmons de surface localisés au bord du trou.

- Une approche théorique intéressante, que nous avons entreprise dans un travail en cours concerne la modélisation de la diffusion de la lumière par des trous uniques en utilisant le formalisme des fonctions de Green adapté aux milieux stratifiés.

- Il pourrait être très intéressant d'induire le phénomène d'exaltation de façon totalement optique sans nécessairement réaliser des trous. Comme dans le cas d'une expérience de mélange d'ondes, deux faisceaux intenses viendraient moduler l'indice de réfraction

du film. On pourrait ainsi observer la diffraction (exaltée ?) d'un troisième faisceau sur le réseau ainsi créé.

· Enfin, une étude qui apporterait probablement des informations utiles sur le mécanisme d'exaltation de la transmission consisterait à mener des expériences dynamiques avec une résolution temporelle suffisante pour explorer la durée du processus lui même en mesurant la durée que mettent les photons pour passer d'une interface à l'autre du film.

Bibliographie

- [1] D. Pines, Elementary Excitations in solids, W. A. BENJAMIN, New York (1964).
- [2] David Pines and David Bohm, Phys. Rev. 85, 338 (1952).
- [3] David Bohm and David Pines, Phys. Rev. 92, 609 (1953).
- [4] D. Pines, P. Nozières, The Theory of Quantum Liquids, Vol. 1, W.A. BENJAMIN, New York (1966).
- [5] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52, 997 (1984).
- [6] M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 76, 1212 (1996).
- [7] C. A. Ullrich, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 74, 872 (1995).
- [8] P.M. Echenique, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov, A. Rubio, Chem. Phys. 251, 1-35 (2000).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [10] W. Scülke, Handbook on Synchrotron Radiation 3, edited by G. Grown and D. E. Moncton (Elsevier Science Publishers, B. V., (1991)
- [11] J. Lindhard, J.Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat. -Fys.Medd. 28, 8 (1954).
- [12] H. Ehrenreich and M. H. Cohen, Phys. Rev. 115, 786 (1959).
- [13] V. Ambegoakar and W. Kohn, Phys. Rev. 117, 423 (1960).
- [14] P. Drude, Ann. Phys. (leipzig). 1, 566 et 3, 369 (1900).
- [15] R. Rosei, Phys. Rev. B 10, 474 (1974).
- [16] R.Rosei, F. Antonangeli, and U. M. Grassano, Surf. Sci. 37, 689 (1973).
- [17] H. R. Philipp, E.A. Taft, Phys. Rev. 113, 1002 (1959).
- [18] B. Segall, Phys. Rev. 125, 109 (1962).
- [19] N. E. Christensen and B. O. Saraphin, Phys. Rev. B. 4, 3321 (1971).
- [20] N. E. Christensen, Phy. Stat. Solidi. 54, 551 (1972).
- [21] J. -Y. Bigot, V. Halté, J. -C. Merle and A. Daunois, Chem. Phys. 251, 181 (2000).
- [22] J.-Y. Bigot, J. -Y. Merle, O. Cregut, and A. Daunois, Phys. Rev. Lett. 75, 4702 (1995).
- [23] H. Ehrenreich and H. R.Philipp, Phys. Rev. 128, 1622 (1962).
- [24] J. Lermé, Eur. Phys. J. D. 10, 265 (2000); J. Lermé et al, Eur. Phys. J. D. 4, 95 (1998); A.. Cottancin et al , Phys. Rev. B 62, 5179 (2000); J. Lermé et al, Phys. Rev. Lett. 80, 5105 (1998).
- [25] W. Kohn, L.J. Sham, phys. Rev. 137, A1441 (1965).

- [26] O. Gunnarsson, D.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [27] A. Zangwill, P. Soven, *Phys. Rev. A* 21, 1561 (1980).
- [28] W. Edkart, *Phys. Rev. B* 31, 6360 (1985).
- [29] U. Kreibig, M. Volmer : *Optical Properties of Metal clusters*, Springer, Berlin (1995).
- [30] E. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf, *Phys. Rev. B* 57, 12812 (1998).
- [31] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* 85, 2200 (2000).
- [32] C. Voisin, D. Christofilos, P. A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, and M. Broyer, *Phys. Rev. B* 69, 195416 (2004).
- [33] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4250 (1996).
- [34] J. Cao and Y. Gao, *Phys. Rev. B* 58, 10948 (1998).
- [35] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée, *Phys. Rev. B* 61, 16956 (2000).
- [36] Rogier H. M. Groeneveld, Rudolf Sprik, and Ad Lagendijk, *Phys. Rev. Lett.* 64, 784–787 (1990).
- [37] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen and J. G. Fujimoto, *Phys. Rev. B* 50, 15337 (1994).
- [38] H. Reather. *Surface plasmons*. Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [39] C. J. Powell and G. B. Swan. *Phys. Rev.* 118, 640 (1960).
- [40] Sergey A. Darmanyan and Anatoly V. Zayats, *Phys. Rev. B* 67, 035424 (2003).
- [41] R. W. Wood, *Phys. Rev.* 48, 928 (1935).
- [42] Lord Reyleigh, *Proc. Roy. Soc (London)* A79, 399 (1907).
- [43] V. U. Fano, *Ann. Phys.* 32, 393 (1938).
- [44] D. Maystre, M. Nevière, *J. Opt.* 8, 165 (1977).
- [45] M. Nivière, D. Mastre, P. Vincent, *J. Opt.* 8, 231 (1977).
- [46] A. Hessel, A. A. Oliner, *Applied Optics* 4, 1275 (1965).
- [47] T. W. EBBESEN, H. J. LEZEC, H. F. GHAEMI, T. THIO & P. A. WOLFF, *Nature* 391, 617 (1998).
- [48] H. F. Ghaemi, Tineke Thio, D. E. Grupp and T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. B* 58, 6779 (1998).
- [49] H. A. Bethe, *Phys. Rev.* 66, 163 (1944).
- [50] D. E. Grupp, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, K. M. Pellerin and Tineke Thio, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1569 (2000).
- [51] Daniel E. Grupp, Henri J. Lezec, Tineke Thio, Thomas W. Ebbesen, *Adv. Mater.* 11, 860 (1999).

- [52] Tae Jin Kim, Tineke Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, H. J. Lezec, *Optics Letters* 24, 256 (1999).
- [53] L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry and T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1114 (2001).
- [54] U. Schröter and D. Heitmann, *Phys. Rev. B* 58, 15419 (1998).
- [55] J. A. Porto, F. J. García-Vidal, and J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2845 (1999).
- [56] M. M. J. Treacy, *Appl. Phys. Lett.* 75, 606 (1999).
- [57] E. Popov, M. Nevière, *JOSA A* 17, 1773 (2000).
- [58] E. Popov, M. Nevière, S. Enoch, and R. Reinisch, *Phys. Rev. B* 62, 16100 (2000).
- [59] Laurent Salomon, Frédéric Grillot, Anatoly V. Zayats, and Frédérique de Fornel, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1110 (2001).
- [60] J. M. Vigoureux, *Opt. Com.* 198, 257 (2001).
- [61] M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* 66, 195105 (2002).
- [62] F. J. García-Vidal and L. Marín-Moreno, *Phys. Rev. B* 66, 155412 (2002).
- [63] Stefan Enoch, Evgueni Popov¹, Michel Nevriere¹ and Raymond Reinisch, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 4, S83 (2002).
- [64] S. Collin, F. Pardo, R. Teissier, and J.-L. Pelouard, *Phys. Rev. B* 63, 033107 (2001)
- [65] Ph Lalanne, J P Hugonin, S Astilean, M Palamaru and K D Möller, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2, 48 (2000).
- [66] Qing Cao and Philippe Lalanne, *Phys. Rev. Lett.* 88, 057403 (2002).
- [67] P. Lalanne, C. Sauvan, J. P. Hugonin, J. C. Rodier, and P. Chavel, *Phys. Rev. B* 68, 125404 (2003).
- [68] A. M. Dykhne, Andrey K. Sarychev and Vladimir M. Shalaev, *Phys. Rev. B* 67, 195402 (2003).
- [69] Nicolas Bonod, Stefan Enoch, Lifeng Li, Popov Evgeny, and Michel Neviere, *Optics Express* 11, 482 (2003).
- [70] Sergey A. Darmanyan, Michel Nevière and Anatoly V. Zayats, *Phys. Rev. B* 70, 075103 (2004).
- [71] P. P. Ewald, *Ann. Phys. (Leipzig)* 49, 117 (1916).
- [72] R. R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source*, Springer Verlag, (1980).
- [73] W. Rudolph and B. Wilhelm. *Light Pulse Compression*, Taylor and Francis (1989).
- [74] Document stage : Impulsions lasers ultra courtes GENERATION, CHARACTERISATION, et APPLICATION, Bordeaux, 30 /03 au 20 /04 (2004).
- [75] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, *Optics Letters* 16, 42 (1991).
- [76] C. Rullière,. *Femtosecond Laser Pulses, Principles and experiments*, Springer Verlag, 2nd edition (2004).

- [78] O.Martinez, J. P. Cordan, R. L. Forck, J. Opt. Soc. Am, A, p 1003 (1984).
- [79] Sciences aux temps ultracourts, Académie des sciences, rst 9 (2000).
- [80] Première école des technologies des sources et des systèmes femtoscondes, Saint Etienne, 2-6 octobre (2000).
- [81] J. Paye , IEEE JQE. 30, 2693 (1994).
- [82] R. Trebino et al, Rev.Sci. Instr. 68, 3277 (1997).
- [83] Iaconis et al, Opt Lett. 23, 792 (1998).
- [84] Aloyse DEGIRON, De l'autre côté du miroir : étude de la transmission exaltée de la lumière par des ouvertures de taille sub-longueur d'onde creusées dans un métal, Thèse ULP (2004).
- [85] C. Guo, G. Rodriguez, A. J. Taylor, Phys. Rev. Lett. 86, 1638 (2001).
- [86] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée, and C. Flytzanis, Phys. Rev. Lett. 81, 922 (1998).
- [87] N. Del Fatti and F. Vallée, Appl. Phys. B 73, 383 (2001).
- [88] N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka and A. Nakamura, Chem. Phys. 251, 215 (2000).
- [89] Fabrice Vallée, C.R. de l'Académie des Sciences IV-Phys. Astr. 1469 (2001).
- [90] C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti and F. Vallée, New Journal of Physics 5, 13 (2003).
- [91] C. Guo and A. J. Taylor, Phys. Rev. B 62, 11 921 (2000).
- [92] C.-K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, Phys. Rev. B 48, 12365 (1993).
- [93] J. Hohlfeld et. al, Appl. Phys. A 60, 137 (1995).
- [94] J. Hohlfeld, S. -S. Wellershoff, J. Gädde, U. Conrad, V. Jähnke and E. Matthias, Chem. Phys. 251, 237 (2000).
- [95] R. Rosei and D. W. Lynch, Phys. Rev. B 5, 3883 (1972).
- [96] R. Rosei, C.H. Culp and H.J. Weaver, Phys. Rev. B 10, 484 (1974).
- [97] W. L. Barnes, W. A. Murray, J. Dintinger, E. Devaux and T. W. Ebbesen, Phys. Rev. Lett. 92, 107401 (2004).
- [98] A. Degiron, H. J. Lezec, W. L. Barnes and T. W. Ebbesen, Appl. Phys. Lett. 81, 4327 (2002).
- [99] A. Krishnan, T. Thio, T. J. Kim, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, P. A. Wolff, J. Pendry, L. Martin-Moreno and F. J. Garcia-Vidal, Optics Communications 200, 1 (2001).
- [100] P.-A. Hervieux, A. Benabbas, V. Halté, and J.-Y. Bigot, Eur. phys. J. D 24, 185 (2003).
- [101] I. Campillo, J. M. Pitarke, A. Rubio, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B 62, 1500 (2000).
- [102] B. R. Cooper, H. Ehrenreich, Phys. Rev. 138, 494 (1965).

- [103] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* 106, 874 (1957)
- [104] D. Beaglehole, *Proc. Phys. Soc.* 87 461-471 (1966) ; Marie-Luc Thève, *Phys. Rev. B* 8, 3060 (1970) ; E. D. Palick, *Handbook of Optical Constants of Solids*, 2nd ed. (Academic, San Diego, Calif., 1991).
- [105] D. Gérard, L. Salomon, F. de Fornel and A. V. Zayats, *Phys. Rev. B* 69, 113405 (2004).