



Étude des phénomènes thermiques ultrarapides dans les nanostructures plasmoniques

Paul Bresson

► To cite this version:

Paul Bresson. Étude des phénomènes thermiques ultrarapides dans les nanostructures plasmoniques. Thermique [physics.class-ph]. Université Paris-Saclay; Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2020. Français. NNT : 2020UPAST005 . tel-03129996

HAL Id: tel-03129996

<https://pastel.hal.science/tel-03129996>

Submitted on 3 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Étude des phénomènes thermiques ultrarapides dans les nanostructures plasmoniques

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay et de
l'université de Sherbrooke**

École doctorale n° 575, Electrical, optical, bio : physics and
engineering (EOBE)

Spécialité de doctorat : Electronique et Optoélectronique Nano-
et Microtechnologies

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, Institut d'Optique
Graduate School, CNRS, Laboratoire Charles Fabry, 91127, Palaiseau,
France

Référent : Institut d'Optique

**Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale à
Palaiseau, le 17 décembre 2020, par**

Paul BRESSON

Composition du jury :

Renaud Bachelot Professeur, L2N-Université de Technologies de Troyes	Président du jury
Guillaume Baffou Chargé de recherche, HDR, Institut Fresnel	Rapporteur & Examineur
Aurélien Crut Maître de Conférences, HDR, ILM-Université de Lyon 1	Rapporteur & Examineur
Paul.G Charette Professeur, Université de Sherbrooke	Examineur
Philippe Gogol Maître de Conférences, C2N-Université Paris-Saclay	Examineur
Nathalie Destouches Professeure, Laboratoire Hubert Curien-Université de St Etienne	Examineur
Julien Moreau Maître de Conférences, LCF-Université Paris-Saclay	Directeur de thèse
Michael Canva Directeur de recherche, LN2-Université de Sherbrooke	Co-Directeur de thèse

Résumé

La thermoplasmonique est une branche de la plasmonique exploitant les phénomènes thermiques dans des structures métalliques. Longtemps regardées comme problématiques, les pertes par effet Joule dues à l'absorption de la lumière par des nanoparticules métalliques sont maintenant considérées comme un point de départ pour de nombreuses applications : nanosources thermiques en médecine, enregistrement magnétique, catalyse chimique, thermotronique ou la conversion d'énergie.

L'usage de laser femtosecondes sur des structures plasmoniques, permet de créer des nanosources thermiques confinées spatialement atteignant des températures électroniques très élevées devant la température du réseau atomique. L'absorption par un métal d'une impulsion d'énergie peut être décrite en trois étapes principales. Tout d'abord, une absorption des photons par les électrons du métal augmentant l'énergie des électrons à l'échelle de la centaine de femtosecondes avec des températures électroniques pouvant atteindre des milliers de degrés Kelvin alors que la température du réseau, elle, reste quasiment constante. Puis une deuxième étape au cours de laquelle les interactions électron-phonon transmettent l'énergie absorbée par les électrons au réseau, ce qui permet à l'énergie des électrons et du réseau d'atteindre un équilibre. Enfin, l'énergie est dissipée dans le substrat entourant le métal par conduction thermique.

Il existe un grand nombre de modèles dans la littérature permettant de décrire le non-équilibre entre électrons et phonons néanmoins, une comparaison rigoureuse et quantitative avec des données expérimentales fait défaut pour valider ou invalider ces modèles. Cela a été l'objectif principal de cette étude. Afin d'étudier ces phénomènes, nous avons utilisé une expérience pompe-sonde où la pompe permet un chauffage ultra-rapide de l'échantillon ce qui provoque un changement de la permittivité dudit matériau. Le faisceau sonde permet alors de mesurer les variations dans le spectre de réflexion et de transmission, provoquées par le changement de permittivité.

Nous avons mis en place un code numérique permettant de modéliser l'évolution de la température dans un maillage 3D d'une structure composée d'éléments

diélectriques et métalliques. Ce modèle thermique prend en compte les divers phénomènes de transport d'énergie dans un métal tels que le couplage électron-phonon, la conduction thermique électronique et des phonons et le déplacement balistique des électrons non thermalisés. Puis, via un modèle de la permittivité en fonction de la température prenant en compte les transitions interbandes et intrabandes, ce modèle a été couplé à un modèle optique permettant de simuler l'évolution des spectres optiques d'une structure en fonction de sa température afin de pouvoir confronter ce modèle numérique aux résultats expérimentaux par des ajustements des données.

Ce modèle numérique a été validé sur de nombreuses expériences pompe-sonde effectuées sur des films d'or de diverses épaisseurs et des réseaux de nanostructures d'or sur verre ou sur film d'or. Nous avons pu montrer que parmi le très grand nombre de paramètres optiques et thermiques intervenant dans le modèle, toutes ces données expérimentales pouvaient être ajustées en utilisant un très petit nombre de paramètres libres, confirmant ainsi la robustesse du modèle. Enfin, ce modèle a pu être utilisé pour concevoir et optimiser des réseaux de structures permettant la mise en évidence expérimentale de la propagation de la chaleur sur des échelles de quelques centaines de nanomètres au sein d'une nanostructure d'or.

Mots-clés :Électromagnétisme, Thermique, Matériaux plasmoniques, Nanostructures

Abstract

Thermoplasmonics is a branch of plasmonics exploiting thermal phenomena in metallic structures. Long regarded as problematic, Joule losses due to the absorption of light by metallic nanoparticles are now considered as a starting point for many applications : thermal nanosources in medicine, magnetic recording, chemical catalysis, thermotronics or energy conversion.

The use of femtosecond lasers on plasmonic structures allows the creation of spatially confined nanosources of heat reaching very high electronic temperatures compared to the temperature of the atomic lattice. The absorption by a metal of a pulse of energy can be described in three main steps. Firstly, absorption of photons by the electrons of the metal increases the electron energy on the scale of a hundred femtoseconds with electronic temperatures that can reach thousands of Kelvin, while the lattice temperature remains almost constant. Then, in a second step, the electron-phonon interactions transmit the energy absorbed by the electrons to the grid, allowing the electrons and phonons to reach equilibrium. Finally, the energy is dissipated into the substrate surrounding the metal by thermal conduction.

Many models exist in the literature to describe the non-equilibrium between electrons and phonons. However, a rigorous and quantitative comparison with experimental data is lacking to validate or invalidate these models. This was the main objective of this study.

To study these phenomena, I used pump-probe experiments where the pump allows ultra-fast heating of the sample which causes a change in the permittivity of the metal. The probe beam then measure the variations in the reflection and transmission spectrum caused by the change in permittivity. I set up a numerical code for modeling the temperature evolution in a 3D mesh of a structure composed of dielectric and metallic elements. This thermal model takes into account the various energy transport phenomena in a metal such as electron-phonon coupling, electron and phonon thermal conduction and ballistic displacement of non-thermalized electrons. Then, via a model of permittivity as a function of temperature taking into account the interband and intraband transitions, this model was coupled to an optical model to simulate the evolution of the optical spectra

of a structure as a function of its temperature in order to be able to confront this numerical model with the experimental results by data fitting.

This numerical model has been validated on numerous pump-probe experiments carried out on gold films of various thicknesses and gold nanostructure arrays on glass or gold film. We were able to show that, among the very large number of optical and thermal parameters involved in the model, all these experimental data could be modeled using a very small number of free parameters, thus confirming the robustness of the model. Finally, this model was used to design and optimize samples allowing the experimental demonstration of heat propagation on scales of a few hundred nanometers within a gold nanostructure.

Keywords :Electromagnetism, thermal, plasmonic materials, nanostructures

Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier mon directeur de thèse Français Julien Moreau du laboratoire Charles Fabry. J'ai grandement apprécié ton encadrement et ta grande implication dans ma thèse, je suis profondément reconnaissant de toute l'aide que tu m'auras apporté et je garderais un très bon souvenir de nos interactions durant ces 3 années de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse canadien Michael Canva du LN2 qui a toujours su se rendre disponible pour me conseiller sur l'orientation de mes travaux, ton implication dans mes travaux m'a beaucoup aidé tout le long de ces 3 années de thèse.

Je tiens à remercier Paul Charette pour son accueil chaleureux au sein de son équipe du LN2. Pouvoir travailler dans ton équipe aura été un véritable plaisir.

Je remercie particulièrement les membres de mon jury de thèse Guillaume Baffou, Aurélien Crut, Philippe Gogol, Renaud Bachelot et Nathalie Destouches pour avoir accepté d'examiner et de juger mes travaux.

Un grand merci à Jean-François Bryche pour la fabrication des échantillons et ton implication dans les expériences pompe sonde. Tu as toujours été là pour m'aider que ce soit d'un point de vue scientifique, administratif ou personnel et je t'en suis très reconnaissant.

Merci à Ludovic Karsenti pour m'avoir laissé utiliser son montage pompe-sonde et son aide durant les expériences.

Merci à Mondher Besbes pour ton soutien et ton aide dans le développement du logiciel de modélisation numérique.

Je remercie Denis Moris pour son aide lors de la rédaction d'un article présentant mes travaux ainsi que pour les discussions scientifiques que nous avons eues.

Je tiens également à remercier Philippe Ben-Abdallah pour son encadrement au sein de l'école doctorale EOBÉ.

Merci à Karen Perronet et Arnaud Dubois pour leur accueil enthousiaste au sein du LCF.

Je veux remercier tous mes collègues, particulièrement Weikai Xue, Lionel Martigue, Zhore Kadir et Marlo Vega. Les pauses et discussions en votre compagnie auront été grandement appréciées.

Je remercie mes grands-parents Alain et Mireille pour leur amour et soutiens sans faille tout le long de ma vie, les parties de belotes et les excellents repas de ma grand-mère.

Je remercie mes chats Socrate, Mimine, Cannelle et Neko qui auront été d'un grand soutien moral lors de ma thèse.

Je tiens finalement à remercier ma mère Sophie sans qui je ne serais pas la personne que je suis. Ton affection, ta confiance et ton attention de tous les instants éclairent ma vie.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Remerciements	v
Introduction	1
1 Modèle théorique : état de l'art	5
1.1 Modèle à 2 températures	6
1.1.1 Modèle de base	6
1.1.2 Modélisation du terme source	11
1.1.3 Dynamique thermique	13
1.1.4 Impulsion de pompe et thermalisation des électrons	27
1.1.5 Paramètres du modèle thermique	33
1.2 Modèle de la permittivité en fonction de la température	58
1.2.1 Transitions intrabandes : modèle de Drude	59
1.2.2 Transitions interbandes	60
1.2.3 Mesures expérimentale de la permittivité	71
2 Modèle numérique	74
2.1 Modèle électromagnétique	77
2.1.1 Film plan	79
2.1.2 Nanostructures	87
2.2 Modèle numérique thermique	97
2.2.1 Calcul du terme source venant de l'impulsion lumineuse	99
2.2.2 Modélisation de la conduction thermique	101
2.2.3 Modélisation des électrons balistiques	107
2.2.4 Modélisation numérique du couplage électron-phonon	112
2.2.5 Modèle complet et exemples	113
2.3 Optimisations du modèle numérique	118

2.3.1	Optimisation du calcul de la permittivité	118
2.3.2	Optimisation du calcul des spectres optiques pour les petites structures métalliques	122
2.3.3	Optimisation du calcul thermique	123
2.3.4	Cas des films métalliques	130
3	Mesures expérimentales	136
3.1	Montage pompe-sonde	136
3.1.1	Mesure des largeurs de faisceaux et répétabilité	138
3.1.2	Mesure de la résolution temporelle	141
3.1.3	Estimation du recouvrement pompe-sonde spatial et temporel	143
3.2	Fabrication d'échantillons	144
3.3	Mesures sur film d'or	147
3.3.1	Coupes spectrales et transitions interbandes	152
3.3.2	Coupe temporelle : analyse des temps de montée	156
3.3.3	Étude du temps de couplage entre électrons et phonons . . .	157
3.3.4	Étude du signal à l'équilibre électron-phonon	159
3.3.5	Étude de l'impact de la couche d'accroche	162
3.3.6	Paramètres d'ajustements du modèle	166
3.3.7	Comparaison modèle/expérience	176
3.4	Réseau de nanostructures	182
3.4.1	Réseaux de bâtonnets d'or sur verre	182
3.4.2	Réseaux de bâtonnets alternés d'or sur verre	189
3.4.3	Réseaux de croix d'or sur or	193
	Bibliographie	206
	Liste des Figures	214
	Liste des Tableaux	225

Introduction

La thermoplasmonique [1, 2, 3] est une branche émergente de la plasmonique exploitant les phénomènes thermiques issus de la plasmonique. Longtemps regardées comme problématiques, les pertes par effet Joule dues à l'absorption de la lumière par des nanoparticules métalliques sont maintenant considérées comme un point de départ pour de nombreuses applications. En effet les domaines de la médecine [4]], l'enregistrement magnétique [5], la catalyse chimique [6], la thermotronique [7, 8] ou la conversion d'énergie [9] sont tous des domaines où des nanosources thermiques ont montré de grandes promesses.

La plasmonique est l'étude de l'interaction entre des photons et des électrons libres à l'interface entre un métal (or, argent, cuivre ...) et un diélectrique (air, verre). On appelle alors le couplage entre les électrons et les photons un "plasmon" représentant l'unité quantique d'une oscillation collective des électrons à la surface du métal. Ce phénomène crée à son tour des déperditions thermiques à l'intérieur du métal, objet d'étude de la thermoplasmonique.

Afin d'étudier les phénomènes thermiques se déroulant dans ces structures plasmoniques, il est essentiel d'utiliser une source de photons relativement intense qui sera de manière évidente un laser. Pour chauffer une particule, il est possible d'utiliser un laser continu ou un laser impulsif. Un laser impulsif a pour avantage d'avoir une puissance instantanée bien plus importante permettant donc d'atteindre rapidement des températures élevées. Il permet également de révéler l'aspect temporel de l'évolution des températures de la structure. De plus, si les impulsions du laser sont suffisamment courtes (la centaine de femtoseconde), il devient possible d'observer un phénomène très intéressant où la température électronique devient extrêmement importante devant la température du réseau atomique. Cette température du réseau permet de décrire les vibrations des atomes où molécules que l'on retrouve dans les solides et liquides. Une excitation collective du réseau atomique est souvent décrite comme une quasi-particule nommée phonon. Un des objectifs de la thermoplasmonique est justement d'étudier le couplage entre électrons et phonons.

Le chauffage d'un métal par des impulsions laser ultracourtes permet donc

d'étudier efficacement le non-équilibre entre l'énergie possédée par les électrons et l'énergie possédée par les phonons à une échelle de temps typique de quelques picosecondes. L'absorption par un métal d'une impulsion d'énergie peut être décrite en trois étapes principales. Tout d'abord, les photons sont absorbés par les électrons du métal, ce qui augmente l'énergie des électrons à l'échelle de la centaine de femtoseconde. La température électronique peut alors devenir très élevée à cette étape (de l'ordre de quelques milliers de degrés Kelvin) alors que la température du réseau, elle, reste quasiment constante. Au cours de la deuxième étape les interactions électron-phonon transmettent l'énergie absorbée par les électrons au réseau, ce qui permet à l'énergie de l'électron et du réseau d'atteindre un équilibre. Enfin, l'énergie est dissipée dans le substrat entourant le métal par simple conduction thermique.

Une meilleure compréhension des mécanismes de couplage entre électrons et phonons induits par des impulsions sub-picosecondes aurait des applications dans de nombreux domaines. En effet les lasers sub-picosecondes sont fréquemment utilisés dans les ablations laser [10], gravure laser [11], l'analyse de matériaux ou encore dans la formation de nano-particules [12]. Il est également possible d'utiliser un laser femtoseconde pour étudier des processus chimiques [13], les phénomènes de transitions de phases [14], de stockage d'énergie [15] ou encore d'induire des phénomènes de nanocavitation dans l'eau via la génération de plasma autour d'une particule métallique [16].

Le premier modèle décrivant ces phénomènes a été proposé par Anisimov [17] pour étudier l'émission d'électrons dans un métal excité par une impulsion laser ultracourte. Ce modèle est communément appelé le modèle à deux températures (TTM). Modèle qui a par la suite été utilisé dans de nombreux travaux pour décrire le non-équilibre entre électrons et phonons dans des métaux minces [18, 19], dans des matériaux à bandes interdites comme le silicium [18, 19, 20] ou pour étudier les effets thermiques de certaines nanostructures [21, 22]. De nombreuses modifications ont ensuite été ajoutées au modèle original pour mieux décrire la dynamique des processus, telles que la dépendance en température de la conductivité thermique électronique [18, 23], de la densité électronique [18, 19] ou encore du phénomène de non-thermalisation des électrons [24, 25, 26]. Ces évolutions ont été progressivement ajoutées dans des modèles plus complexes et détaillés [20, 22, 25].

La méthode la plus fréquente pour étudier ces phénomènes est d'utiliser une expérience pompe-sonde où le laser pompe va chauffer les matériaux utilisés entraînant un changement de la permittivité dudit matériaux. Le faisceau sonde va alors permettre de mesurer les variations, provoquées par le changement de permittivité, dans le spectre de réflexion ou de transmission de l'échantillon étudié [27, 28, 29]. On peut également trouver d'autres méthodes reposant sur la spectroscopie par photoémission où l'on cherche à mesurer la distribution de Fermi des électrons

pour en déduire une température électronique [30], ou une méthode basée sur un couplage entre la méthode pompe-sonde et l'étude de la diffraction d'un faisceau d'électrons [31].

Cependant, malgré le grand nombre de modèles décrivant le non-équilibre entre électrons et phonons, une comparaison rigoureuse avec des données expérimentales fait défaut pour valider ou invalider ces modèles. C'est sur ce point qu'intervient le projet de mon doctorat. Je me propose en effet d'étudier et de combiner les différents modèles présents dans la littérature et les confronter à des données expérimentales issues d'une expérience pompe-sonde. De plus, ce modèle devra pouvoir s'adapter à tous matériaux plasmoniques et à toutes formes de structures. L'objectif à terme est de pouvoir résoudre le problème inverse, i.e. remonter à la distribution spatio-temporelle de température dans une nanostructure à partir des mesures optiques en champ lointain.

Ma thèse s'est effectuée en cotutelle entre l'université de Paris-Saclay et l'université de Sherbrooke sous la direction de Julien Moreau au Laboratoire Charles Fabry (LCF) et de Michael Canva au Laboratoire Nanotechnologies et Nanosystèmes (L2N). Le LCF a apporté son expertise dans les structures plasmoniques et dans la simulation numérique des propriétés optiques des nanostructures. L'université de Sherbrooke nous a permis d'accéder à un banc expérimental pompe-sonde avec une excellente résolution temporelle et spectrale, ainsi qu'aux infrastructures nécessaires à la fabrication d'échantillons nanostructurés.

Dans un premier temps, ce manuscrit décrira la modélisation théorique du couplage entre électrons et phonons. Nous introduirons le concept d'électrons non thermalisés et le transport balistique de l'énergie. On rappellera ensuite les divers mécanismes de transmissions de la température (conduction thermique, convection et rayonnement thermique) et leur importance aux échelles de temps et d'espace considérées. Tous ces phénomènes nous permettront d'établir un modèle capable de décrire l'évolution de la température électronique et de réseau. Les paramètres de ce modèle seront ensuite décrits en détail avec leurs dépendances à la température. On terminera sur la modélisation de la dépendance thermique de la permittivité d'un métal comme l'or avec la description des transitions interbandes et intrabandes des électrons.

Dans un deuxième chapitre, nous montrerons comment calculer numériquement les spectres optiques d'un échantillon plasmonique suivant sa géométrie (film plans ou réseau de nano structures) ainsi que la répartition de l'absorption dans un échantillon. Nous décrirons ensuite le modèle numérique servant à modéliser l'évolution de la température dans un maillage 3D d'un échantillon en utilisant les formules théoriques du premier chapitre. Finalement, on présentera les optimisations indispensables à appliquer au code numérique afin de réduire les temps de

calculs.

Le troisième chapitre sera consacré aux expériences ayant été effectuées sur différents échantillons afin de les comparer quantitativement au modèle. Une première série de mesures pompe-sonde a été effectuée sur des films d'or d'épaisseurs différentes soumis à une excitation ultracourte à différentes fluences. On montrera que ces expériences ont permis de valider le modèle numérique développé et d'ajuster les profils temporels et spectraux mesurés avec un minimum de paramètres libres identifiés. Ce même modèle a également été appliqué avec succès sur des réseaux de nano-bâtonnets d'or soumis à différentes fluences. Enfin, nous décrirons diverses expériences et simulations ayant été réalisées sur des réseaux de nanostructures afin de pouvoir mesurer expérimentalement la propagation de la chaleur sur des échelles de quelques centaines de nanomètres.

Chapitre 1

Modèle théorique : état de l'art

Afin de modéliser les effets thermiques dans les structures plasmoniques à l'échelle de la femtoseconde, il est nécessaire d'étudier, en particulier comment la température électronique et la température du réseau affectent les propriétés optiques de ces structures. Une modification de la température d'un matériau entraîne une variation de la permittivité ce qui entraîne à son tour une modification des spectres de réflexion, transmission et absorption. Ce sont ces spectres qui sont mesurés lors d'expériences pompe-sonde et que l'on va chercher à comparer quantitativement au modèle (figure 1.1). Un état de l'art est nécessaire sur les phénomènes thermiques dans les structures plasmoniques et on doit s'intéresser à :

- L'étude des modèles thermiques existants
- L'étude des variations de permittivité en fonction de la température
- Le calcul des spectres des structures plasmoniques

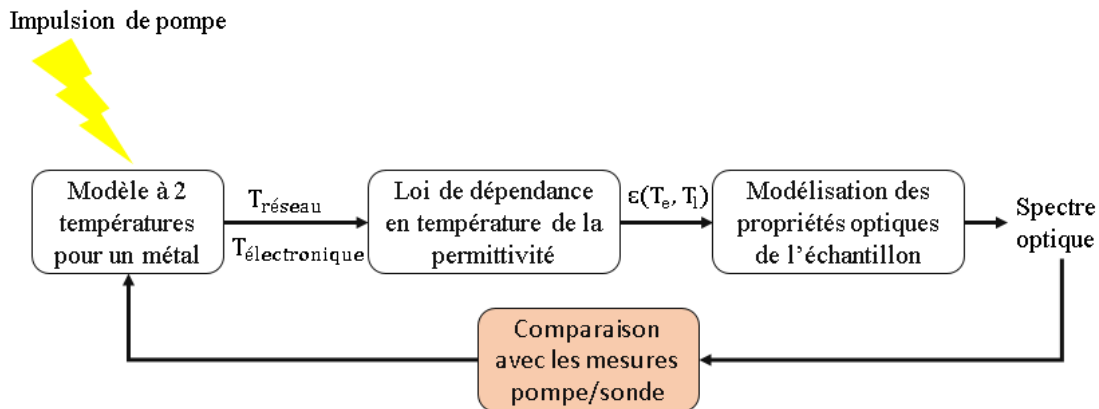


FIGURE 1.1 – Schéma de principe des différentes problématiques : modèle à 2 températures, estimation de la permittivité du métal et modélisation des propriétés optiques qui seront confrontées à l'expérience.

1.1 Modèle à 2 températures

Le modèle à 2 températures original, introduit par Anisimov en 1974 [17] permet de décrire la relation entre la température électronique et la température de réseau au sein d'un matériau. Nous allons commencer par décrire ce modèle sous sa forme simple, qui permet déjà de décrire qualitativement les phénomènes thermoplasmoniques observés expérimentalement, puis nous introduirons les divers phénomènes physiques supplémentaires à prendre en compte.

1.1.1 Modèle de base

L'évolution à une échelle de temps très courte (quelques picosecondes) des variations de la température électronique (T_e) et de la température de réseau (T_l) lors de l'absorption d'une impulsion d'énergie par un métal peut être, dans le cas du modèle le plus simple possible, décrite par un système de 2 équations différentielles couplées [32] :

$$C_e(T_e) \frac{dT_e(t)}{dt} = -G.(T_e(t) - T_l(t)) + P_{abs,V}(t) \quad (1.1)$$

$$C_l \frac{dT_l(t)}{dt} = G.(T_e(t) - T_l(t)) \quad (1.2)$$

Dans ce système d'équations deux termes importants sont à noter. Tout d'abord, le terme source $P_{abs,V}$ en W.m^{-3} qui décrit l'absorption de l'énergie provenant des photons par les électrons, à l'origine de la température électronique. Ensuite, la description du couplage électron-phonon via un terme G en $\text{W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ décrivant le taux de conversion énergétique entre les électrons et les phonons. Par ailleurs, on a C_e et C_l qui sont les capacités thermiques électroniques et de réseau en $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, ils rendent compte de la capacité du matériau à stocker l'énergie.

On peut trouver les valeurs de ces paramètres dans la littérature [33, 34, 35, 25, 36, 37, 38, 39] pour un très grand nombre de matériaux, avec une capacité électronique ayant une dépendance linéaire avec la température électronique $C_e = \gamma T_e$, avec γ la pente de la capacité thermique volumique électronique en $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$ (voir tableau 1.1)

Métaux	C_l (J.m ⁻³ .K ⁻¹)	γ (J.m ⁻³ .K ⁻²)	$G(T_{amb})$ (W.m ⁻³ .K ⁻¹)
Ag	2.6×10^6	63.3	$2.5 - 3.5 \times 10^{16}$
Au	2.5×10^6	62.9/67.6/68/71	$1 - 5 \times 10^{16}$
Cu	3.4×10^6	96.8	$0.48 - 1.4 \times 10^{17}$
Ti	2.34×10^6	234	10^{19}
Al	2.422×10^6	91.2	2.45×10^{17}
Ni	3.9×10^6	195	10^{18}
Pt	2.7×10^6	157	10^{18}
W	2.6×10^6	100	1.9×10^{17}
Mo	2.5×10^6	174	3.5×10^{16}
Cr	3.2×10^6	194	4.2×10^{17}
Co	3.7×10^6	704	9.3×10^{17}
Ru	2.8×10^6	400	1.1×10^{18}
V	2.9×10^6		$5.23 - 6.48 \times 10^{18}$
Nb	2.2×10^6		$1.38 - 3.87 \times 10^{18}$
Pb	1.5×10^6		$1.24 - 6.2 \times 10^{17}$
Fe (bcc)	3.5×10^6	1250	5.48×10^{18}
Fe (fcc)	3.5×10^6	698	3.2×10^{18}

TABLE 1.1 – Tableau des valeurs des paramètres du modèle d’Anisimov extraites de la littérature. Lorsque plusieurs valeurs existent, elles sont listées sous la forme / ou – si elles existent sur une plage de valeurs.

Pour les applications visées dans cette thèse où l’on va chercher à atteindre de hautes températures électroniques, un faible gamma est préférable (faible capacité thermique électronique). En effet une faible capacité thermique indique qu’une faible quantité d’énergie sera suffisante pour augmenter fortement la température. De plus, pour pouvoir observer un couplage entre la température électronique et de réseau durant un temps aussi long que possible, un faible G est également souhaitable. D’après le tableau 1.1, remarquablement, l’or est l’un des métaux permettant la meilleure observation de ces phénomènes, et c’est également un des métaux les plus utilisés en plasmonique. Il servira donc d’exemple tout au long de notre étude.

Les 2 équations du modèle d’Anisimov permettent d’obtenir l’évolution de la température électronique et de réseau au cours du temps. On peut voir ci-dessous (figure 1.2) un exemple de l’évolution de T_e et de T_l d’une couche d’or de 200 nm soumise à une impulsion ultra-courte :

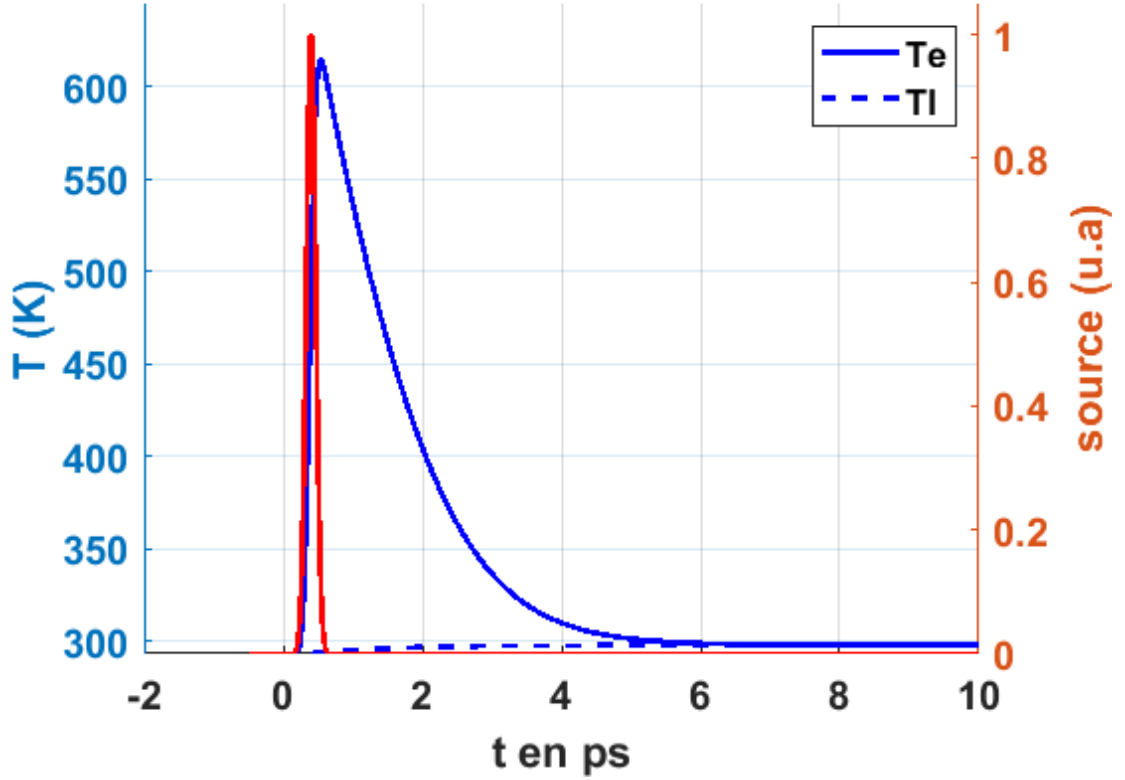


FIGURE 1.2 – Exemple de variation de la température électronique (T_e) et de réseau (T_l) avec les paramètres d'une couche d'or plan de 200 nm avec une fluence de 3.8 J.m^{-2} . L'énergie incidente est ici modélisée par une impulsion gaussienne ultra courte (170 fs) à $t=400 \text{ fs}$.

On remarque que l'absorption de l'énergie lumineuse incidente par les électrons entraîne une très forte température électronique (plusieurs centaines à plusieurs milliers de K), puis le couplage entre électrons et phonons permet d'arriver, en quelques dizaines de ps, à un équilibre entre la température électronique et de réseau.

Avec ce modèle, il est possible de calculer une température électronique ($T_{e,max}$) et de réseau ($T_{l,max}$) maximale pouvant être atteinte pour une énergie volumique donnée absorbée au cours de l'expérience :

$$T_{e,max} \approx \sqrt{T_{amb}^2 + 2 \frac{E_{abs,V}}{\gamma}} \quad (1.3)$$

$$T_{l,max} \approx T_{amb} + \frac{E_{abs,V}}{C_l} \quad (1.4)$$

La valeur de la température maximale, calculée par ce modèle simple, est en fait sur-estimée. En effet, la conduction thermique ainsi que le couplage électron-phonon prennent effet avant que toute l'énergie incidente soit absorbée, ce qui diminue la température électronique.

Il est de plus possible de définir un temps caractéristique du couplage électron-phonon dépendant de la température électronique et de réseau du métal étudié en regardant l'évolution temporelle au premier ordre de l'énergie des électrons $U_e = \frac{1}{2}\gamma T_e^2$:

$$\tau_{th} = \frac{U_e(t) - U_e(\infty)}{\frac{dU_e}{dt}} = \frac{1}{2}\gamma \frac{T_e^2 - T_l^2}{G(T_e - T_l)} = \frac{1}{2}\gamma \frac{T_e + T_l}{G} \quad (1.5)$$

On peut alors donner un ordre de grandeur du temps de couplage électron-phonon pour différents matériaux (voir tableaux 1.2) en prenant une température électronique de 1000 K et une température de réseau de 293.15 K (température ambiante), deux températures caractéristiques des expériences effectuées par la suite :

Métaux	$\tau_{e-ph}(T_e = 1000K, T_l = T_{amb})$ (fs)
Ti	15
Pt	102
Ni	126
Fe (fcc)	141
Fe (bcc)	147
Ru	235
Al	241
Cr	299
W	340
Co	489
Cu	666
Ag	1364
Au	1748
Mo	3214

TABLE 1.2 – Estimation du temps caractéristique de couplage électron-phonon pour une température électronique de 1000 K.

On constate que quelques métaux ont de longs temps caractéristiques de couplage électron-phonon tel que le molybdène, l'or ou l'argent, tandis que d'autres métaux, tels que le titane, atteignent un équilibre électron-phonon quasiment immédiatement. Un critère important qui en découle pour de futures expériences, est la durée de la pompe qui limite la résolution temporelle aux temps courts. Sachant que les lasers femtosecondes ont typiquement des durées de l'ordre de la centaine de femtosecondes, on pourra observer le couplage électron-phonon des matériaux tels que l'or, mais pas celui du titane, trop rapide par rapport à la durée d'impulsion.

Même si le modèle d'Anisimov permet de reproduire l'allure des réponses thermiques ultrarapides, il manque de nombreux paramètres si l'on cherche à avoir une approche plus quantitative des phénomènes physiques se produisant à l'intérieur des métaux. En effet, le modèle simple d'Anisimov présente plusieurs approximations listées ci-dessous :

- Ce modèle est appliqué en 0D (point unique sans dépendance spatiale) sans prendre en compte la dépendance spatiale des phénomènes se produisant dans le métal étudié et l'environnement l'entourant.
- Le modèle ne prend pas en compte la conduction thermique nécessaire pour ramener le système à l'état d'équilibre.
- Le temps mis par les électrons pour se thermaliser n'est également pas modélisé.

Par la suite nous allons montrer comment modifier le modèle pour qu'il prenne en compte ces divers paramètres. A noter qu'il existe également des limites physiques à respecter pour pouvoir appliquer ce modèle ou ses évolutions :

- La température électronique doit être inférieure à la température de Fermi du métal étudié. Ce qui permet d'éviter de traiter le cas de la formation de plasma à la surface du métal.
- La température de réseau du métal doit rester inférieure à la température de fusion.

Ces 2 températures étant bien supérieures aux températures qui seront atteintes dans nos expériences, on considérera que ces critères sont respectés. Le tableau 1.3 donne la valeur de ces températures :

Métaux	$T_{fermi}K$	$T_{fusion}^{\circ}C$
Ag	63 800	962
Au	64 200	1064
Cu	81 600	1085
Ti	99 200	1668
Al	136 000	660
Ni	136 200	1455
Pt	69 200	1768
W	106 500	3422
Mo	67 800	2623
Cr	80 400	1907
Co	135 900	1495
Ru	73 300	2334
V	211 100	1910
Nb	61 600	2477
Pb	11 000	327
Fe	129 800	1538

TABLE 1.3 – Tableau des valeurs des températures de Fermi et de fusion de divers matériaux

1.1.2 Modélisation du terme source

Les particularités expérimentales sont décrites à travers le terme source P_{abs} du modèle à 2 températures (équation 1.1). Ce terme décrit la puissance absorbée par m^{-3} et dépend donc d'une part des paramètres du laser ayant servi à exciter la structure étudiée et d'une autre part de l'absorption de la structure elle-même à la longueur d'onde du laser utilisé.

L'impulsion d'énergie peut s'exprimer en fonctions de 3 paramètres distincts :

- La composante spatiale décrite par une gaussienne et caractérisée par la largeur du faisceau ω_0 (waist en anglais) en m^2
- La composante temporelle également décrite par une gaussienne et caractérisée par un temps caractéristique τ_p en s
- L'énergie contenue dans l'impulsion d'énergie

L'éclairement ($E(r,t)$) en fonction du temps et de l'espace sur un échantillon peut alors s'écrire sous la forme :

$$E(r, t) = E_0 e^{-2\frac{r^2}{\omega_0^2}} e^{-\pi\frac{t^2}{\tau_p^2}} \quad (1.6)$$

avec E_0 l'éclairement maximal en W.m^{-2} de l'impulsion. À un instant t donné, on peut calculer l'éclairement ($E(r)$ en W.m^{-2}) comme une gaussienne spatiale, ce qui permet de relier l'éclairement maximal à la puissance totale maximale (P_0 en W) via l'intégrale spatiale de l'éclairement :

$$E(r) = E_0 e^{-2\frac{r^2}{\omega_0^2}} \Rightarrow P_0 = \iint_0^{+\infty} E_0 e^{-2\frac{r^2}{\omega_0^2}} r dr d\theta = \frac{\pi}{2} E_0 \omega_0^2 \quad (1.7)$$

Sachant que l'on peut écrire l'évolution de la puissance totale de la pompe en fonction du temps comme une gaussienne temporelle, on peut relier la puissance totale maximale de la pompe à l'énergie totale contenue dans l'impulsion d'énergie (E_p en J) via l'intégrale temporelle de la puissance totale :

$$P(t) = P_0 e^{-\pi\frac{t^2}{\tau_p^2}} \Rightarrow E_p = \int_{-\infty}^{+\infty} P_0 e^{-\pi\frac{t^2}{\tau_p^2}} dt = P_0 \tau_p \quad (1.8)$$

La fluence (F en J.m^{-2}) permettant de décrire la quantité d'énergie reçue par m^2 peut alors être calculée par les formules suivantes :

$$F = E_0 \tau_p = \frac{E_p}{\frac{\pi}{2} \omega_0^2} \quad (1.9)$$

Ces équations nous permettent donc de décrire l'éclairement en fonction du temps et de l'espace, tout en reliant les différentes manières de caractériser l'énergie contenue dans l'impulsion d'excitation.

Une fois l'impulsion d'énergie décrite, il faut pouvoir caractériser la puissance absorbée par l'échantillon ($P_{abs,V}$). Pour ce faire, il faut déterminer l'absorption volumique de l'échantillon ($A_V(r)$) :

$$P_{abs,V}(r, t) = A_V(r) \cdot E_0 e^{-2\frac{r^2}{\omega_0^2}} e^{-\pi\frac{t^2}{\tau_p^2}} \quad (1.10)$$

Si l'on peut supposer une absorption uniforme dans l'échantillon observé, on a alors les simplifications suivantes :

- $P_{abs,V}(r, t) = \frac{A \cdot E_0 \cdot e^{-2\frac{r^2}{\omega_0^2}} e^{-\pi\frac{t^2}{\tau_p^2}}}{d}$ dans le cas d'une couche de métal d'épaisseur d et A l'absorption du métal
- $P_{abs,V}(r, t) = \frac{\sigma_{abs} \cdot E_0 \cdot e^{-2\frac{r^2}{\omega_0^2}} e^{-\pi\frac{t^2}{\tau_p^2}}}{V}$ dans le cas d'une structure de volume V et de section efficace d'absorption σ_{abs} en m^2

Pour modéliser plus rigoureusement l'absorption des échantillons dans le cas où celle-ci n'est pas uniforme, il est nécessaire d'utiliser des modèles numériques plus complexes permettant de décrire l'absorption en tout point de l'échantillon, ce qui sera décrit en détail dans le chapitre 2.

1.1.3 Dynamique thermique

Un des phénomènes manquants sur le modèle d'Anisimov est la conduction thermique qui se produit à l'intérieur de l'échantillon et dans le substrat qui l'entoure. En effet, après l'absorption de l'impulsion d'énergie, la structure étudiée retournera à l'état initial en ayant dissipé son énergie dans le substrat environnant. De plus, dans le cas de grosses structures, la conduction à l'intérieur du matériau lui-même devient un facteur qu'il faut prendre en compte. Ces raisons ont fait que la conduction est devenue un paramètre que la plupart des modèles plus complexes prennent maintenant en compte [18, 20, 22, 25, 26, 35].

Plus généralement, il est nécessaire de s'interroger sur les principaux mécanismes de transmission de la chaleur que sont la conduction, la convection et le rayonnement, lesquels sont pertinents aux échelles spatiales et temporelles qui nous intéressent.

Conduction

La conduction thermique est un mode de transfert thermique se produisant à l'intérieur d'un milieu ou entre 2 milieux en contact sans qu'il y ait de déplacement de matière, sous l'effet d'un gradient de température. La propagation de la chaleur par conduction à l'intérieur d'un milieu peut s'effectuer selon deux mécanismes distincts :

- une transmission par les vibrations des atomes ou des molécules
- une transmission par les électrons libres

C'est la transmission par les électrons libres qui fait que les métaux ont une forte conductivité thermique. Les équations décrivant la conduction thermique reposent sur la loi de Fourier où la densité de flux thermique est proportionnelle au gradient de la température :

$$\vec{\varphi} = -k.S.\vec{\nabla}T \quad (1.11)$$

On a ici φ un flux en W , k la conductivité thermique du milieu en $W.m^{-1}.K^{-1}$ et S la surface commune entre les 2 zones de température. On peut voir ci-dessous [figure 1.3] une illustration en une dimension de cette équation :

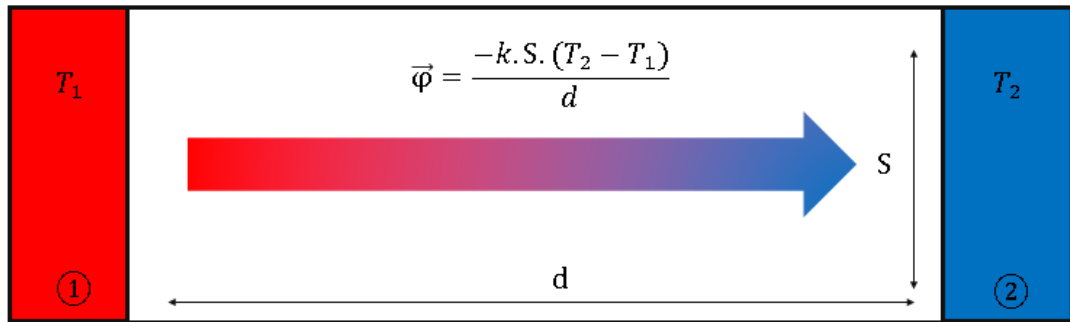


FIGURE 1.3 – Illustration de la conduction thermique dans un barreau 1D

Le paramètre permettant d'exprimer la capacité de la chaleur à se diffuser dans un milieu est appelé la diffusivité D et s'exprime en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$:

$$D = \frac{k}{C_l} \quad (1.12)$$

Il est possible de se faire une idée des valeurs de la conductivité thermique pour différents métaux et substrats dans le tableau suivant (tableau 1.4) :

Matériaux	Conductivité thermique k ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Capacité thermique C ($J.m^{-3}.K^{-1}$)	Diffusivité D ($m^2.s^{-1}$)
Argent	419	$2.6 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Or	318	$2.5 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Cuivre	386	$3.4 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
Titane	21.6	$2.34 \cdot 10^6$	$9.4 \cdot 10^{-6}$
Aluminium	237	$2.4 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Ni	90.7	3.9×10^6	$2.3 \cdot 10^{-5}$
Pt	71.6	2.7×10^6	$2.6 \cdot 10^{-5}$
W	174	2.6×10^6	$6.7 \cdot 10^{-5}$
Mo	138	2.5×10^6	$5.5 \cdot 10^{-5}$
Cr	93.7	3.2×10^6	$2.9 \cdot 10^{-5}$
Co	100	3.7×10^6	$2.7 \cdot 10^{-5}$
Ru	58.2	2.8×10^6	$2 \cdot 10^{-5}$
V	30.7	2.9×10^6	$1.1 \cdot 10^{-5}$
Nb	53.7	2.2×10^6	$2.4 \cdot 10^{-5}$
Pb	35.3	1.5×10^6	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Fe	80.2	3.5×10^6	$2.4 \cdot 10^{-5}$
Verre	1	$1.8 \cdot 10^6$	$5.6 \cdot 10^{-7}$
Eau	0.6	$4.2 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^{-7}$
Air	0.026	$1.4 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^{-5}$

TABLE 1.4 – Tableau des conductivités et capacités thermiques de différents matériaux

On peut remarquer que les métaux nobles (Or, Ag, Cu) ont une conductivité thermique très importante leur permettant de conduire efficacement la chaleur. On voit ainsi par exemple que le flux de chaleur dans l'or sera 400x plus grand que dans le verre pour la même différence de température, lui-même 50x plus grand que dans l'air.

Il est possible en, première approximation, de calculer la distance caractéristique Δx parcourue par la chaleur en un temps Δt par la formule suivante :

$$\Delta x = \sqrt{D \cdot \Delta t} \quad (1.13)$$

Si l'on considère par exemple le cas d'un milieu semi-infini d'or suivant la direction x , perpendiculaire à l'interface, et que l'on impose une température initiale supérieure à la température ambiante en $x=0$, alors la température mettra 80 ps ($\Delta t = \frac{\Delta x^2}{D}$) pour atteindre 40% de la température en $x=0$ à une distance de

100 nm. On voit donc que, dans un métal comme l'or, les échelles de temps de la conduction sont de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes, significativement plus longs que les temps caractéristiques de couplage électron-phonon décrits précédemment.

Si l'équation de conduction est complexe à résoudre temporellement, elle est relativement facile à résoudre en régime statique. Je vais donc donner quelques exemples de propagation de la chaleur par conduction dans un milieu homogène. L'équation de la chaleur s'écrit alors :

$$\Delta T = 0 \quad (1.14)$$

Ce qui nous donne dans les coordonnées spatiales appropriées :

$$\frac{d^2 T}{dr^2} = 0 \text{ en 1D}, \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = 0 \text{ en 2D}, \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = 0 \text{ en 3D} \quad (1.15)$$

Avec r la distance à la source étudié. La solution de ces équations est alors :

$$T(r) = a.r + b \text{ en 1D}, T(r) = a.\ln(r) + b \text{ en 2D}, T(r) = a\frac{1}{r} + b \text{ en 3D} \quad (1.16)$$

Pour résoudre ces équations, il faut imposer une température T_0 à une distance d , et une température T_1 pour $0 < r < e$ avec e la taille caractéristique de l'objet étudié. Dans un souci de simplicité on imposera $d \gg e$. On a alors :

$$T(r) = \frac{T_0 - T_1}{d - e}.r + \frac{d.T_1 - e.T_0}{d - e} \text{ en 1D} \quad (1.17)$$

$$T(r) = \frac{T_0 - T_1}{\ln(d) - \ln(e)}.\ln(r) + \frac{\ln(d).T_1 - \ln(e).T_0}{\ln(d) - \ln(e)} \text{ en 2D} \quad (1.18)$$

$$T(r) = \frac{ed(T_0 - T_1)}{e - d} \frac{1}{r} + \frac{eT_1 - dT_0}{e - d} \text{ en 3D} \quad (1.19)$$

L'évolution de la température prend donc des formes différentes suivant les dimensions du problème comme illustré sur la figure 1.4 :

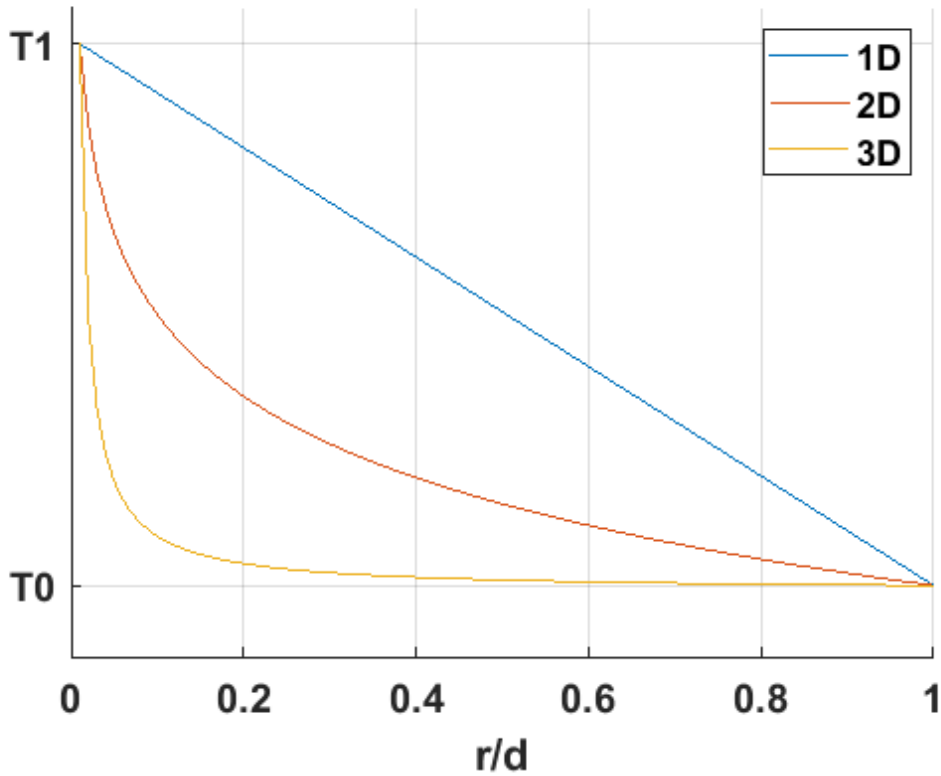


FIGURE 1.4 – Illustration de la conduction thermique en régime statique pour un problème 1D, 2D ou 3D

Ces formules seront utilisées dans le chapitre 2 afin de montrer la validité du modèle thermique à éléments finis utilisé.

Convection

La convection est un transfert de chaleur entre un solide et un fluide, l'énergie étant transmise par les mouvements internes du fluide. Ces mouvements du fluide peuvent apparaître naturellement, c'est-à-dire causés par la différence de densité du fluide en raison des différences de températures, ou artificiellement avec un déplacement du fluide induit par une cause externe telle qu'une pompe.

Ce mécanisme de transfert est régi par la loi de Newton :

$$\varphi = -h.S.(T_s - T_\infty) \quad (1.20)$$

Avec φ un flux en W, h le coefficient de transfert de chaleur par convection en $W.m^{-2}.K^{-1}$, S la surface du milieu solide en contact avec le fluide, T_s la tempéra-

ture à la surface du solide et T_{∞} la température du milieu environnant. On peut voir ci-dessous (figure 1.5) une illustration du phénomène de convection :

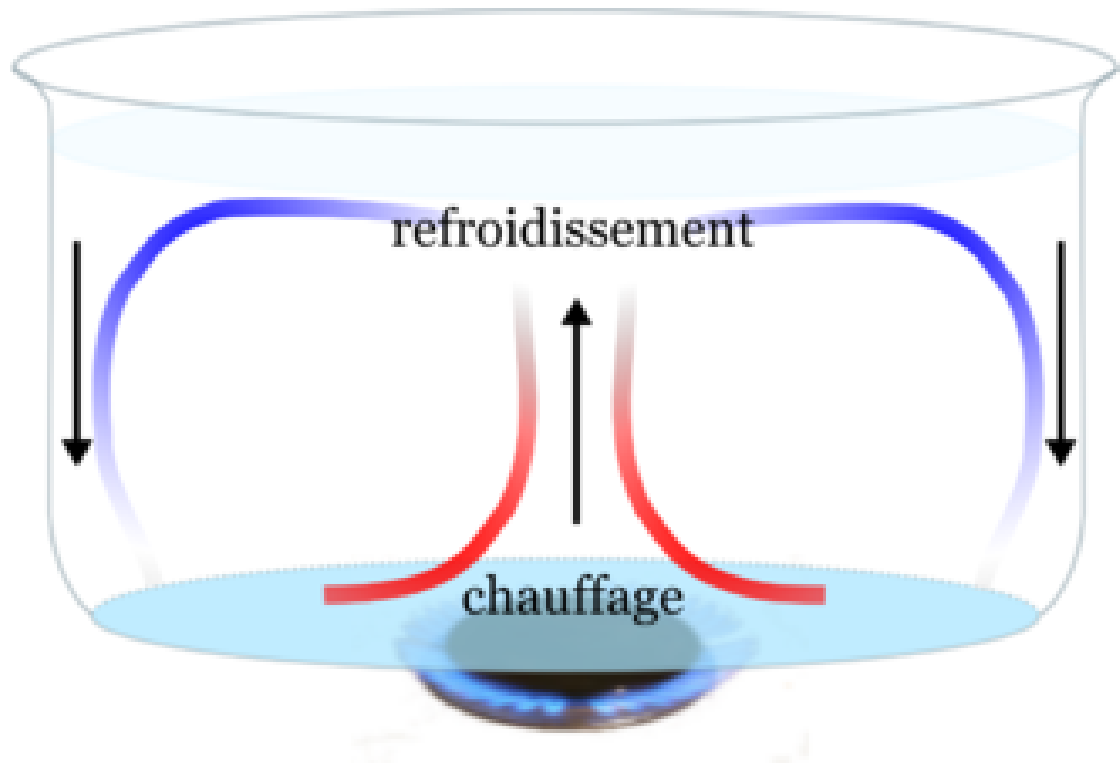


FIGURE 1.5 – Illustration de la convection thermique (wikipedia.org)

L'ordre de grandeur de la valeur du coefficient de transfert de chaleur par convection dépendra du fluide utilisé ainsi que de la méthode de convection comme on peut le voir dans le tableau suivant (tableau 1.5) :

Configuration	h ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
Convection naturelle	
Dans un gaz	2-10
Dans un liquide	100-1000
Convection forcée	
Dans un gaz	10-200
Dans un liquide	100-5000

TABLE 1.5 – Tableau des valeurs du coefficient de transfert de chaleur par convection

La convection est souvent utilisée pour définir les conditions aux limites dans les problèmes de dynamique thermique.

Toutefois si l'on cherche à discrétiser les effets de la convection ou à étudier de manière précise ses effets dans l'espace, il faudra alors prendre en compte l'effet du champ de vitesse du fluide sur l'évolution de la température, ce qui donne lieu à un flux thermique pouvant s'exprimer de la manière suivante :

$$\vec{\varphi} = C_l.S.\Delta(\vec{V}.T) \quad (1.21)$$

Avec V la vitesse, S la surface du système étudié et C_l la capacité thermique volumique en $J.m^{-3}$. Une représentation du flux thermique obtenu peut être observée sur la figure 1.6 :

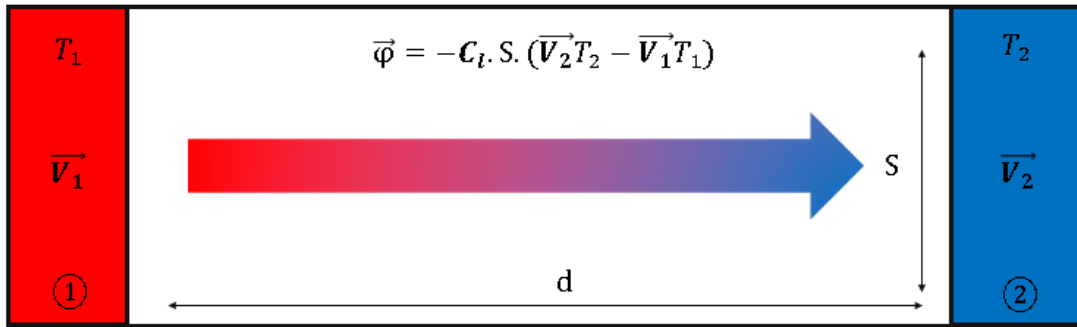


FIGURE 1.6 – Illustration du flux thermique résultant d'un échange de matière

Il faut considérer deux configurations :

- le cas de la convection forcée. Dans ce cas le champ de vitesse est imposé par la configuration expérimentale et est donc indépendant de la température du

système. A noter que cette configuration n'est pas possible pour le moment dans notre dispositif expérimental.

- le cas de la convection naturelle où le champ de vitesses est créé par la différence de température. L'équation décrivant le champs de vitesse est alors donnée par :

$$\rho \frac{D\vec{V}}{Dt} = -\vec{\nabla}p + \mu \nabla^2 \vec{V} - \rho \beta (T - T_0) \vec{g} \quad (1.22)$$

On a p la pression en Pascal, ρ la la masse volumique du fluide en kg.m^{-3} , μ la viscosité dynamique du fluide en Pa.s , β le coefficient de dilatation thermique en K^{-1} , g la gravité (9.8 m.s^{-2}). Le dernier terme de l'équation représente la poussée d'Archimède par unité de volume. Le tableau 1.6 donne les paramètres de l'eau et de l'air, 2 des fluides les plus fréquemment utilisés et étudiés :

Fluide	ρ (kg.m^{-3})	μ (Pa.s)	β en $10^{-6}(\text{K}^{-1})$
air	1.293	$2.24 \cdot 10^{-5}$	$\frac{1}{273}$
eau	1000	$1 \cdot 10^{-3}$	$225.16 + 5.6888(T - 273.15) - \frac{1420.5962}{T^2} 10^{\frac{1143}{T}}$

TABLE 1.6 – Tableau des paramètres caractéristiques de la convection pour l'air et l'eau

Rayonnement

Le rayonnement thermique est un transfert d'énergie électromagnétique causé par l'agitation thermique. Il s'agit du mode de transfert thermique le plus efficace sur de longues distances tout en pouvant opérer aussi dans le vide. On distingue 3 types de corps théorique émettant un rayonnement ainsi que 3 types de milieu :

- Le corps noir : il absorbe toute la lumière incidente et est considéré comme l'émetteur idéal
- le corps blanc : il n'absorbe aucune lumière et n'en émet aucune
- le corps gris : il absorbe une partie de la lumière incidente et émet une fraction du rayonnement du corps noir (ce corps théorique est le plus proche des corps réels)
- les milieux opaques : milieu (en général solide) que la lumière ne peut pas traverser telle qu'une couche métallique. Ce type de milieu peut en général être décrit par le modèle du corps gris
- les milieux transparents : milieu que la lumière peut traverser sans être absorbée et sans émettre de lumière. Ce type de milieu peut en général être décrit par le modèle du corps blanc.

- les milieux semi-transparents : milieu que la lumière peut traverser en étant absorbée et qui peut émettre de la lumière, ce type de milieu nécessite alors l'usage d'équations plus complexes que celle du corps noir.

La loi de Planck donne la luminance monochromatique (L_λ^0 en $\text{W.m}^{-3}.\text{str}^{-1}$) d'un corps noir. Cette luminance reste la même dans toutes les directions puisque le rayonnement d'un corps noir est isotrope :

$$L_\lambda^0(T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right]} \quad (1.23)$$

Avec les constantes $C_1=3.741 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2$ et $C_2=0.0143 \text{ m.K}$. On obtient donc un rayonnement dont la luminance dépend de la longueur d'onde et de la température.

En intégrant la luminance monochromatique sur un demi espace, toutes les longueurs d'ondes et sa surface on obtient la loi de Stephan-Boltzmann représentant la puissance émise par un corps noir de surface S .

$$\varphi = -\sigma.S.T_s^4 \quad (1.24)$$

avec σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$) et T_s la température à la surface du solide. La loi de Wien permet de calculer la longueur d'onde où l'émission thermique sera maximale :

$$\lambda_{max} = \frac{2898}{T} \quad (1.25)$$

Pour ce qui est des corps gris, on utilise un facteur d'émissivité ϵ pour corriger la loi de Stephan-Boltzmann et c'est de cette manière que la plupart des matériaux peuvent être décrits en première approximation. On a alors :

$$\varphi = -\sigma.\epsilon.S.T_s^4 \quad (1.26)$$

L'émissivité est un facteur allant de 0 (corps blanc) à 1 (corps noir). Le tableau 1.7 donne une gamme de valeurs typiques dans l'infrarouge thermique pour les matériaux qui nous intéressent, l'émissivité d'un matériau pouvant varier significativement avec sa rugosité.

Matériaux	ϵ (I.R.)
Argent	0.02-0.03
Or	0.018-0.035
Cuivre	0.023-0.052
Titane	0.19
Aluminium	0.039-0.057
Ni	0.072
Pt	0.054-0.104
W	0.03-0.04
Mo	0.05-0.18
Cr	0.08-0.36
Pb	0.1-0.5
Fe	0.14-0.38
Verre	0.92-0.97
Eau	0.95-0.963
Air	~ 0.8

TABLE 1.7 – Tableau d'émissivité pour différents matériaux dans l'infrarouge (venant de [http : //www.thethermographiclibrary.org/index.php?title = Tableau%C3%A9missivit%C3%A9senthermographie](http://www.thethermographiclibrary.org/index.php?title=Tableau%C3%A9missivit%C3%A9senthermographie))

Comme on peut le voir, l'émissivité des métaux est très faible et ils vont donc bien moins irradier que les corps noir. Au contraire, d'autres matériaux tel que le verre présentent un rayonnement proche du corps noir.

Comparaison des différents modes de transports thermiques

Afin de déterminer les phénomènes de transport thermique qui doivent être pris en compte dans les expériences pompe-sonde, on va comparer les flux d'énergie typiques dus à la conduction, convection et rayonnement. Nous utiliserons le cas simple d'une lame d'or déposée sur du verre et entourée par un fluide tel que de l'air ou de l'eau.

Pour étudier les flux d'énergie, on supposera que la température de l'or est maintenue à 100 °C. Les pertes énergétiques dues à la convection et au rayonnement sont donc constantes au cours du temps tandis que les pertes énergétiques dues à la conduction thermique diminuent au cours du temps au fur et à mesure que la température de l'environnement avoisinant la lame d'or augmente (figure 1.7) :

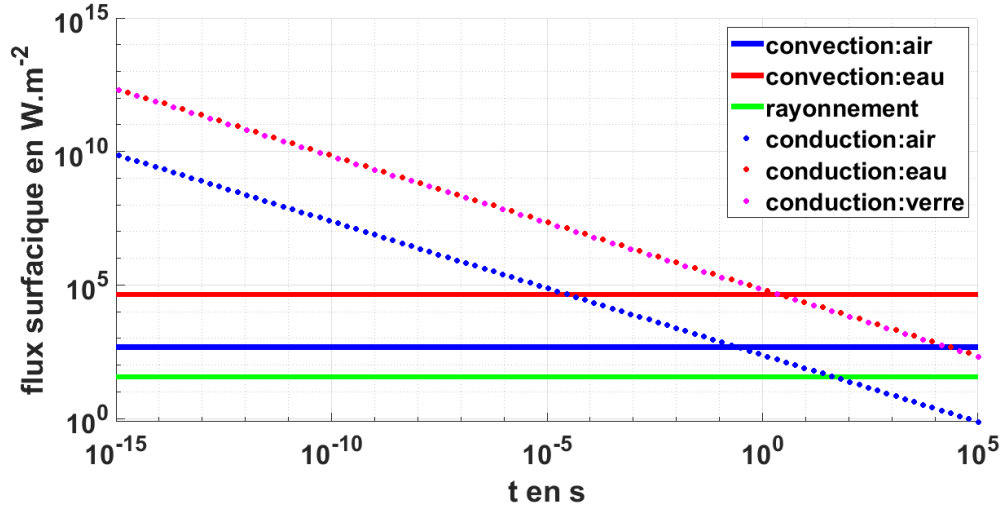


FIGURE 1.7 – Comparaison des flux thermiques surfaciques pour les 3 modes de transport de la chaleur à la surface d’une lame d’or maintenue à 100 °C

On peut voir que pour des laps de temps inférieurs à la centaine de millisecondes, le rayonnement et la convection sont plusieurs ordres de grandeurs inférieurs à la conduction thermique. Il est possible de calculer les temps pour lesquels le rayonnement et la convection produisent un flux équivalent à la conduction thermique via les formules suivantes :

$$\Phi_{cond} = \Phi_{conv} \Leftrightarrow \Delta t = \frac{kC}{4.h^2} \quad (1.27)$$

$$\Phi_{cond} = \Phi_{ray} \Leftrightarrow \Delta t = \frac{kC}{16.\sigma^2\epsilon^2} \left(\frac{T_s - T_0}{T_s^4 - T_0^4} \right)^2 \quad (1.28)$$

Ce qui, dans le cas abordé précédemment, donne les valeurs suivantes (voir tableau 1.8) :

	Convection	Rayonnement (100°C)	Rayonnement (1000°C)
air	71 ms-7 s	20 s-76 s	63 ms-239 ms
eau	63 ms-63 s	21 jours-78 jours	2 h-6 h

TABLE 1.8 – Temps pour lesquels la convection et le rayonnement thermique sont équivalents à la conduction thermique dans l’eau et dans l’air.

En conséquence, lorsque l’on travaille sur des échelles de temps de quelques nanosecondes au plus, il est suffisant de ne prendre en compte que la conduction

thermique. Ceci dépend toutefois de l'épaisseur de l'échantillon considéré. Pour illustrer cela, nous allons étudier le refroidissement de lames d'or de différentes épaisseurs dont la température initiale sera de 120°C. Cette lame d'or est entourée par un milieu de verre et d'air. On calcule alors le pourcentage de contribution au refroidissement des divers mécanismes thermiques. Cela permet de déterminer dans quel milieu s'effectue le refroidissement et à quelles épaisseurs de lame d'or il devient nécessaire de prendre en compte la convection et le rayonnement. On considérera que la lame d'or est refroidie lorsque sa température atteint les 21°C (voir tableau 1.9) :

épaisseur de la lame d'or	temps de refroidisse- ment	verre (%)	conduction air (%)	convection air (%)	rayonnement (%)
1 nm	19 ns	99.4	$5.96 \cdot 10^{-1}$	$1.74 \cdot 10^{-4}$	$9.46 \cdot 10^{-6}$
10 nm	17 μ s	99.4	$5.95 \cdot 10^{-1}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$9.34 \cdot 10^{-5}$
100 nm	88 μ s	99.6	$4.26 \cdot 10^{-1}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$
1 μ m	1.5 ms	99.6	$3.78 \cdot 10^{-1}$	$4.37 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
10 μ m	38.5 s	78.8	$1.5 \cdot 10^{-1}$	20	1.02
100 μ m	126 s	73.4	$8.54 \cdot 10^{-2}$	25.1	1.37
1 mm	584 s	74.3	$1.96 \cdot 10^{-2}$	24.2	1.49
épaisseur de la lame d'or	temps de refroidisse- ment	verre (%)	conduction eau (%)	convection eau (%)	rayonnement (%)
1 nm	3.7 ns	56	43.9	$3 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-6}$
10 nm	376 ns	55.9	44.1	$3.01 \cdot 10^{-2}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$
100 nm	30 μ s	56.2	43.5	$2.68 \cdot 10^{-1}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$
1 μ m	875 μ s	60.1	38.5	1.32	$7.91 \cdot 10^{-4}$
10 μ m	1 s	46.2	23.4	30.3	$1.7 \cdot 10^{-2}$
100 μ m	4.7 s	43.2	12.9	43.8	$2.61 \cdot 10^{-2}$
1 mm	24 s	46.8	3.78	49.5	$3.34 \cdot 10^{-2}$

TABLE 1.9 – Pourcentages des contributions aux refroidissement d'une lame d'or placée dans l'air ou dans l'eau de la conduction thermique, la convection et le rayonnement en fonction de l'épaisseur

On constate alors que le refroidissement de la lame d'or s'effectue principalement via la conduction thermique dans le verre (et l'eau si c'est le milieu extérieur). De plus la convection et le rayonnement ne commencent à avoir une influence que pour des échantillons ayant une taille caractéristique supérieur au micromètre.

Nous avons donc pu déterminer que la convection et le rayonnement thermique

peuvent être négligés si l'on travaille à des échelles de temps inférieures à la milliseconde ou sur le refroidissement de structures ayant une taille caractéristique inférieure au micromètre. Sachant que ces 2 conditions seront respectées dans nos expériences nous pourrions donc négliger la convection et le rayonnement thermique.

Modèle à 2T avec conduction thermique

Afin de prendre en compte les effets de la conduction thermique, les modèles[18, 26] introduisent la température du substrat entourant la structure ainsi que la conduction thermique à l'intérieur de la structure étudiée de la manière suivante (en rouge) :

$$C_e(T_e) \frac{dT_e(r, t)}{dt} = \nabla(k_e(T_e, T_l) \nabla T_e(r, t)) - G.(T_e(r, t) - T_l(r, t)) + P_{abs, V}(t) \quad (1.29)$$

$$C_l \frac{dT_l(r, t)}{dt} = \nabla(k_l \nabla T_l(r, t)) + G.(T_e(r, t) - T_l(r, t)) \quad (1.30)$$

$$C_s \frac{dT_s(r, t)}{dt} = \nabla(k_s \nabla T_s(r, t)) \quad (1.31)$$

Avec C_s la capacité thermique du substrat. A noter qu'il peut y avoir plusieurs substrats (air au-dessus et verre en dessous par exemple) mais qu'ils seront notés de la même manière par souci de simplicité. On note également k_e , k_l et k_s les conductivités respectives des électrons du matériau, de réseau du matériau et du substrat.

Cette prise en compte de la conduction thermique dans le modèle à 2T a une importante conséquence : celle de devoir prendre en compte la géométrie de l'échantillon étudié. On verra que l'un des objectifs scientifiques de cette thèse est justement l'utilisation d'un code par éléments finis combinant électromagnétisme et thermique. Afin d'illustrer l'impact de la conduction thermique, et donc de la géométrie de l'échantillon, on applique ce modèle à une lame d'or de 200 nm pour obtenir l'évolution temporelle de la température électronique à différentes profondeurs dans l'échantillon (voir figure 1.8) :

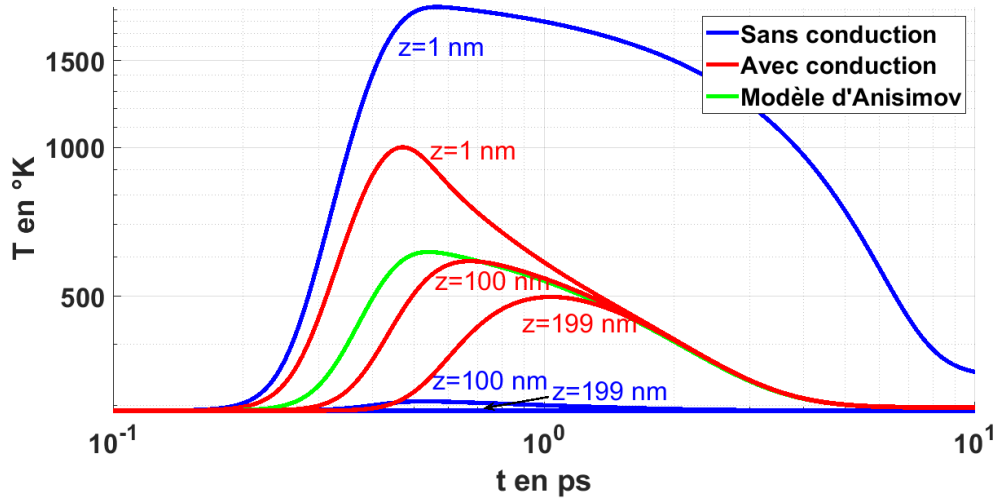


FIGURE 1.8 – Effet de la conduction thermique sur la variation de la température électronique d'une couche d'or plan de 200 nm sous une fluence de 3.8 J.m^{-2} . En rouge le modèle à 2 T sans conduction thermique et en bleu avec. En vert, le modèle d'Anisimov où l'on ne prend pas en compte l'épaisseur du film.

En comparant cette figure avec le modèle initial d'Anisimov, on observe des températures électroniques bien plus élevées lorsque l'on prend en compte l'épaisseur de la lame d'or. On peut également constater que si l'on prend en compte la conduction thermique, la température s'équilibre dans l'échantillon en quelques picosecondes. Il est également intéressant d'observer que le profil de la température électronique pénètre plus profondément que le profil de la pompe, comme on peut le voir sur la figure suivante (voir figure 1.9) :

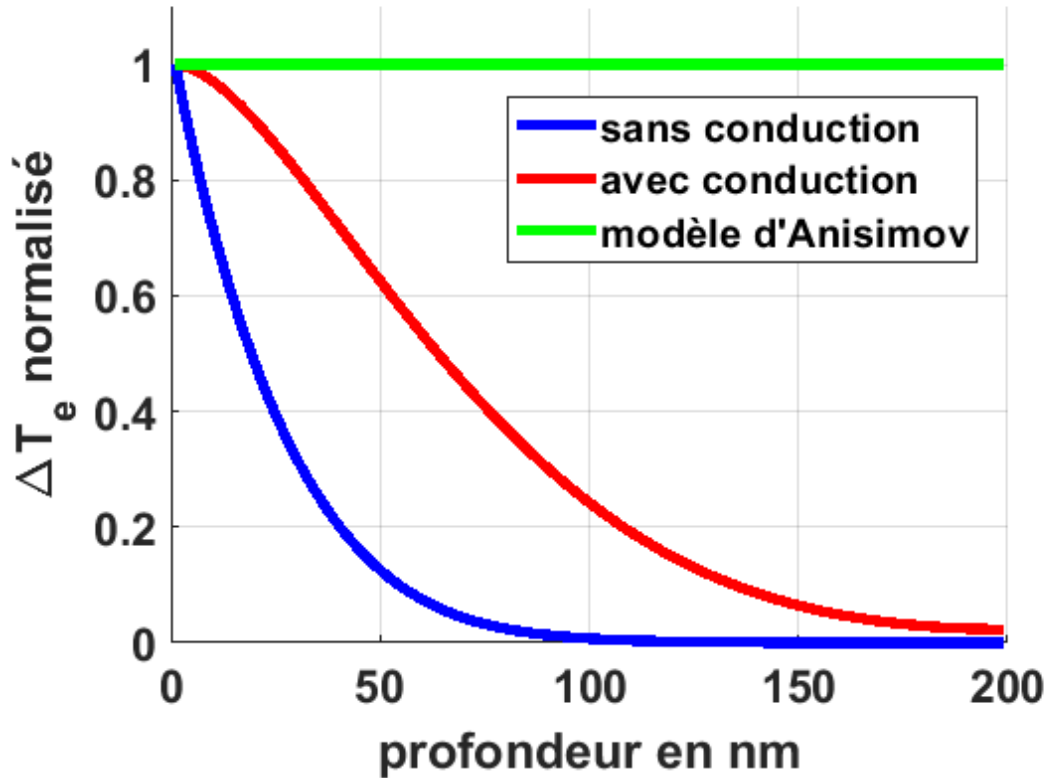


FIGURE 1.9 – Répartition normalisée de la température électronique à son maximum pour une lame d'or de 200 nm d'épaisseur

Sachant que lorsque l'on sonde un métal, on ne regarde effectivement que les premières dizaines de nanomètres (épaisseur de peau) il est donc très important de pouvoir correctement modéliser la répartition de l'énergie dans les échantillons étudiés.

1.1.4 Impulsion de pompe et thermalisation des électrons

Le modèle à 2 températures d'Anisimov suppose que l'énergie absorbée par les électrons venant de l'impulsion de pompe est instantanément thermalisée. Toutefois, ce n'est pas le cas lorsque l'on étudie des systèmes sur une durée inférieure à quelques centaines de fs. Ce phénomène devient donc important à prendre en compte lorsque le temps caractéristique de la pompe utilisée est du même ordre de grandeur que ce temps de thermalisation de l'énergie via des interactions e-e et e-phonon [24, 25, 26]. On a alors 3 voies d'échange d'énergie qui peuvent être résumées par la figure suivante (figure 1.10) :

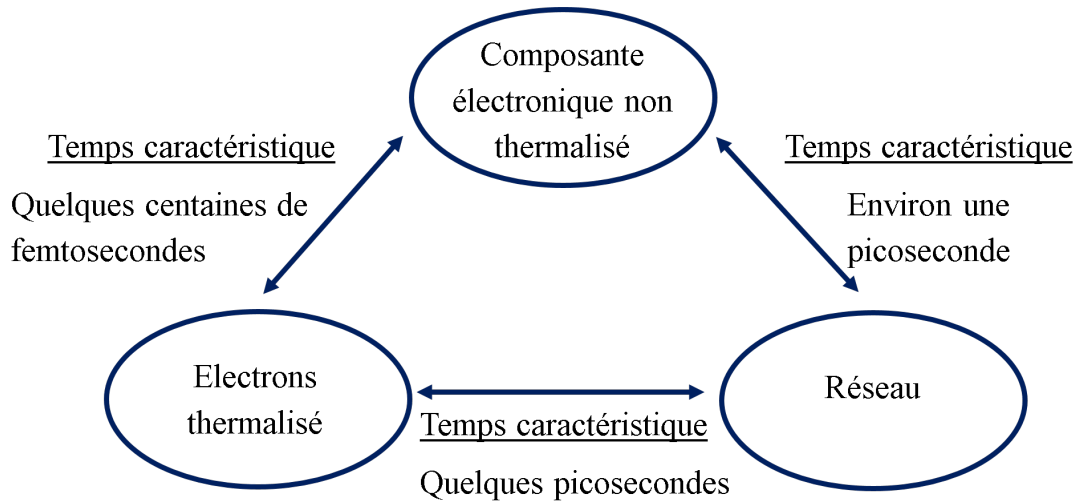


FIGURE 1.10 – Schéma des principales voies d'échange d'énergie dans le métal et leurs temps caractéristiques

De plus ces électrons qui ne sont pas encore thermalisés se déplacent de manière balistique dans toutes les directions à une vitesse proche de la vitesse de Fermi (10^6 m.s^{-1}) [40, 41, 42, 43, 44]. Les déplacements balistiques introduisent donc un mécanisme de transport de l'énergie supplémentaire. Ces divers mécanismes sont symbolisés sur la figure suivante (figure 1.11) :

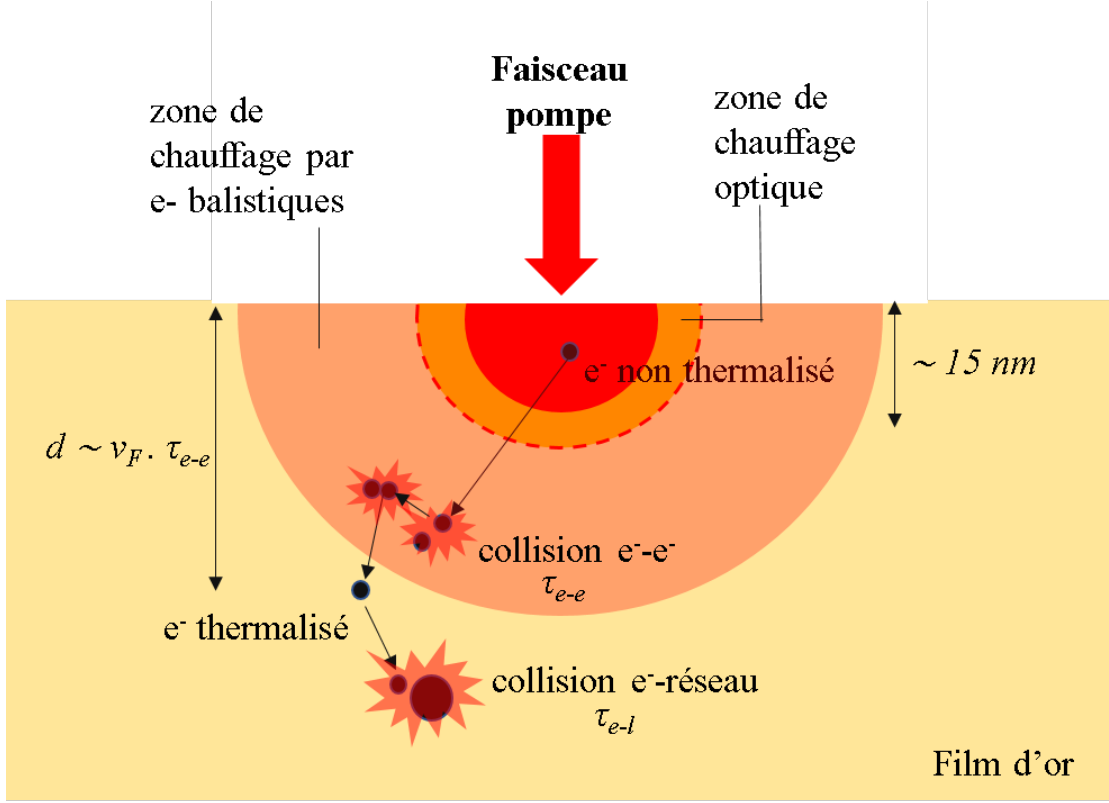


FIGURE 1.11 – Schéma représentant la diffusion des électrons balistiques au delà de la zone de chauffage optique et leur thermalisation par collision avec le réseau.

La manière la plus simple de modéliser cette composante d'électrons non-thermalisés est de rajouter aux équations du modèle à 2T (Eq.1.29, Eq.1.30, Eq.1.31) un terme représentant l'énergie contenue dans les électrons balistiques qui se transfère par la suite aux électrons et au réseau via des collisions électron-électron et électron-phonon (en rouge). Le déplacement des électrons balistiques via un champ de vitesse reprendra l'équation de la dynamique des fluides traitant du transport d'une quantité sous un champs de vitesse ($V \nabla$ de la quantité déplacée tel que la température, le nombre de particules etc...) :

$$\frac{dN(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\frac{N(\mathbf{r}, t)}{\tau_{ee}} - \frac{N(\mathbf{r}, t)}{\tau_{th}} + \mathbf{P}_{\text{abs}, \mathbf{v}}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{V}_e \nabla N \quad (1.32)$$

$$C_e(T_e) \frac{dT_e(r, t)}{dt} = \nabla(k_e(T_e, T_l) \nabla T_e(r, t)) - G \cdot (T_e(r, t) - T_l(r, t)) + \frac{N(r, t)}{\tau_{ee}} \quad (1.33)$$

$$C_l \frac{dT_l(r, t)}{dt} = \nabla(k_l \nabla T_l(r, t)) + G.(T_e(r, t) - T_l(r, t)) + \frac{N(r, t)}{\tau_{th}} \quad (1.34)$$

$$C_s \frac{dT_s(r, t)}{dt} = \nabla(k_s \nabla T_s(r, t)) \quad (1.35)$$

avec N l'énergie volumique en J.m^{-3} des électrons balistiques (électrons non thermalisés), $V_e \nabla N$ le terme décrivant le déplacement des électrons balistiques et V_e la vitesse des électrons (à peu près égale à la vitesse de Fermi, on trouvera une expression exacte dans le chapitre 1.1.5). τ_{ee} est le temps caractéristique des interactions électron-électron (le calcul de τ_{ee} étant relativement complexe, une section lui est consacrée dans la partie 1.1.5) et τ_{th} le temps caractéristique des interactions électron-phonon (voir équation 1.5 page 9).

Ainsi, la pompe va exciter des électrons balistiques qui vont ensuite se thermaliser au bout d'un certain temps via des collisions, créant ainsi un milieu possédant une température électronique T_e élevée plus grande que la zone de chauffage optique. Par la suite, le couplage entre les électrons et les phonons équilibrera la température électronique et de réseau (voir figure 1.12) :

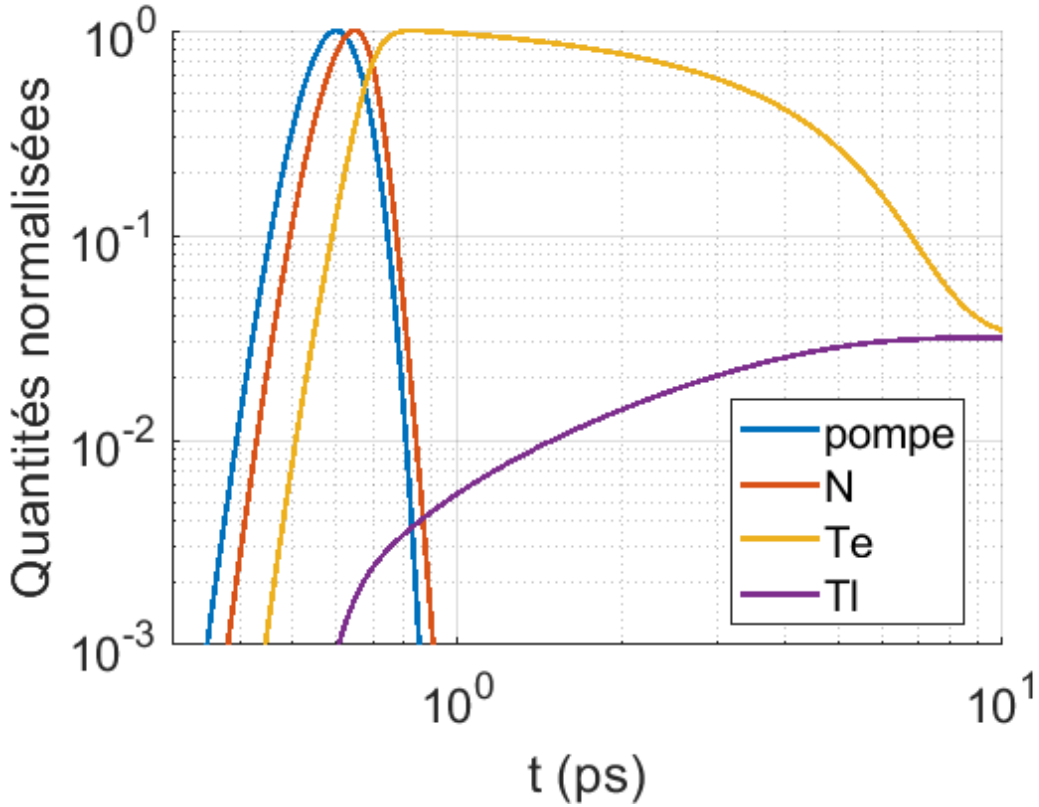


FIGURE 1.12 – Évolution temporelle typique de l'énergie de la pompe, l'énergie contenue dans les électrons non thermalisés (N), la température électronique et la température de réseau

Ces équations supplémentaires vont donc modifier la dynamique spatiale et temporelle de la température électronique. Si on reprend l'exemple qui nous sert de fil conducteur dans ce chapitre (film d'or de 200 nm sur verre), on peut comparer l'effet des électrons balistiques sur le modèle (figure 1.13) :

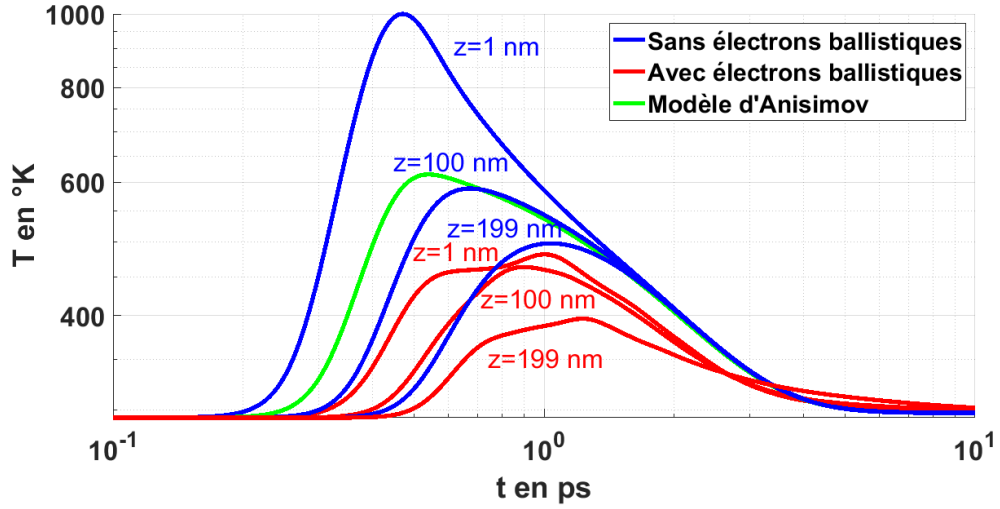


FIGURE 1.13 – Effet des électrons ballistiques sur la variation de la température électronique à différentes profondeurs d’une couche d’or plan de 200 nm soumis à une fluence de 3.8 J.m^{-2}

On peut observer différentes conséquences :

- On atteint la température électronique maximale du système à un temps plus long (qq 100 fs) que la durée de la pompe
- La température électronique maximale atteinte est bien plus faible en raison du temps de thermalisation des électrons pendant lequel le couplage électron-phonon se produit, transférant une partie de l’énergie vers le réseau.
- La température électronique maximale est maintenue durant un certain temps créant un très court plateau de température. Ceci est causé par l’équilibre entre le gain énergétique (thermalisation des électrons ballistiques) et les pertes d’énergie (couplage électron-phonon et conduction thermique)
- Au lieu d’attendre quelques picosecondes pour que la conduction homogénéise la température électronique, celle-ci est quasiment homogène dans l’échantillon dès le pic de température électronique (pour des films d’épaisseurs inférieurs à 200 nm), c’est à dire en moins d’une picoseconde.

La figure suivante (figure 1.14) illustre ce dernier point en montrant la répartition de la température électronique en fonction de la profondeur avec et sans les électrons ballistiques :

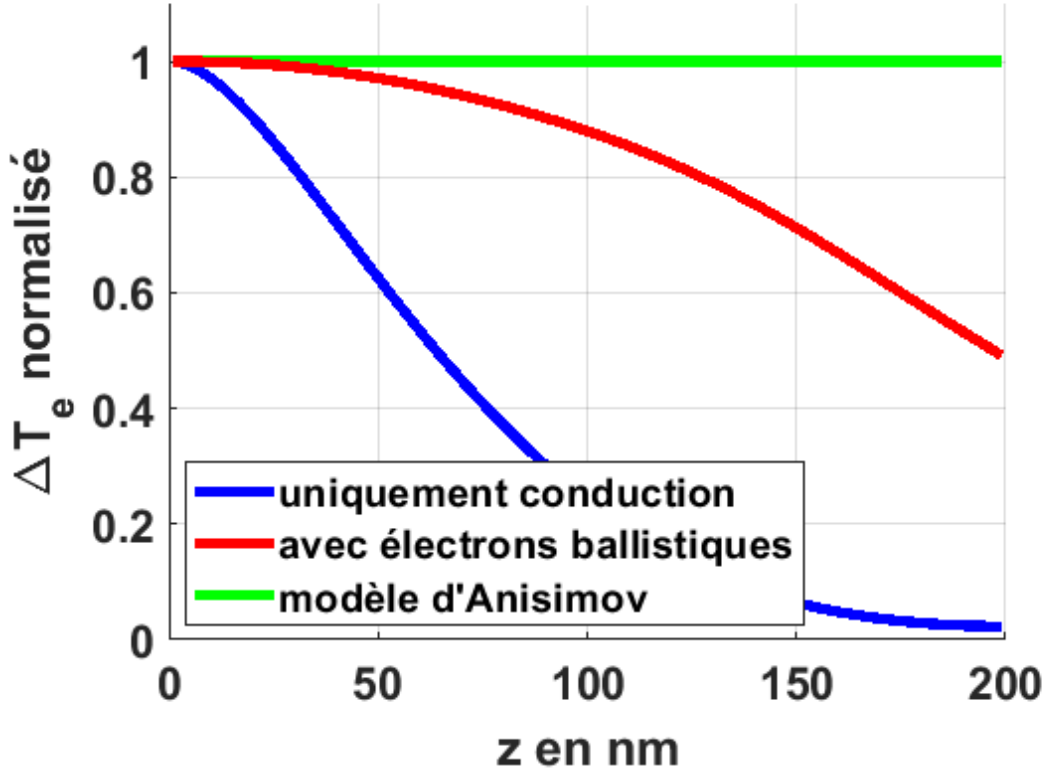


FIGURE 1.14 – Répartition normalisée de la température électronique à son maximum pour une lame d'or de 200 nm d'épaisseur

En appliquant ce modèle, on obtient donc une description bien plus précise que le modèle sans dimension d'Anisimov. Plus l'épaisseur de la lame est grande et plus les phénomènes de transports de la température prennent une place importante.

Nous avons donc vu quelles sont les équations à utiliser pour modéliser l'évolution de la température. Nous allons voir maintenant comment estimer les divers paramètres physiques impliqués dans ce modèle thermique.

1.1.5 Paramètres du modèle thermique

Un certain nombre de paramètres qui interviennent en thermoplasmonique ne peuvent être considérés comme constants, en particulier vis-à-vis de la température électronique qui peut atteindre des valeurs extrêmement élevées. Il est donc important de pouvoir modéliser tous ces paramètres et de vérifier la cohérence des formules théoriques avec les valeurs ayant été trouvées de manière expérimentale dans la littérature. Le tableau 1.10 résume les paramètres thermiques utilisés dans

le modèle ainsi que leur provenance (expérimental ou théorique) :

Symbole	Définitions	unité	expérimental	théorique
C_l	capacité thermique volumique d'un matériau	$\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$	oui	oui
C_e	capacité thermique électronique volumique d'un matériau	$\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$	oui	oui
C_s	capacité thermique des substrats	$\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$	oui	oui
k_e	conductivité thermique électronique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	non	oui
k_l	conductivité thermique de réseau	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	non	oui
k_s	conductivité thermique des substrats	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	oui	oui
G	couplage électron-phonon	$\text{W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$	oui	oui
τ_{e-e}	temps caractéristique de collision électron-électron	s	oui	oui
V_e	vitesse des électrons balistiques	m.s^{-1}	oui	oui

TABLE 1.10 – Tableau des paramètres qui vont être utilisés dans le modèle thermique ainsi que leurs détermination théorique ou expérimentale

On notera que la conductivité thermique de réseau d'un métal (k_l) est bien plus faible que sa conductivité thermique électronique (k_e) ce qui rend sa mesure très difficile.

Modèle simplifié des bandes électroniques de l'or

Le calcul des paramètres du tableau 1.10 nécessite la connaissance des bandes électroniques du matériau étudié et de la répartition des électrons, en particulier pour pouvoir calculer le potentiel chimique du matériau qui intervient dans beaucoup de ces paramètres. En règle générale, les métaux peuvent être modélisés par

2 bandes électroniques. Une première bande de conduction remplie d'électrons jusqu'au niveau de Fermi et contenant les électrons libres du métal qui interviennent dans la conduction électrique, thermique et balistique. Une deuxième bande qui est la bande de valence, complètement remplie par les électrons du métal. Ce sont ces électrons qui vont être excités jusqu'au niveau de Fermi par l'impulsion pompe (figure 1.15). On notera E_G le gap entre le niveau de Fermi et la bande de valence. Pour les semi-conducteurs, le niveau de Fermi se situe entre la bande de conduction et de valence tandis que pour les isolants le niveau de Fermi se trouve dans la bande de valence.

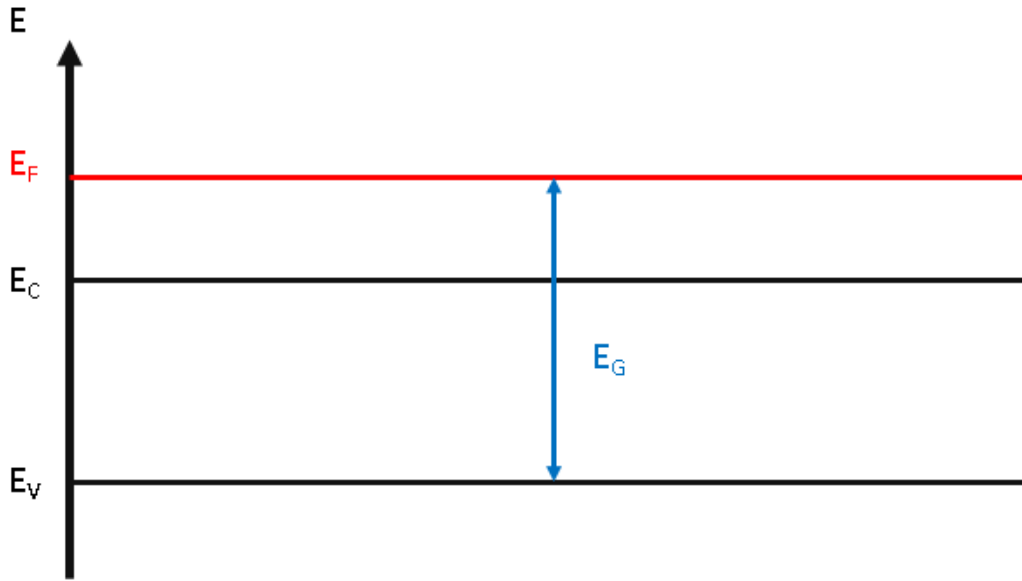


FIGURE 1.15 – Modèle simplifié des bandes électroniques des métaux

Afin de connaître la répartition des électrons dans ces 2 bandes, on utilise deux fonctions qui sont la distribution de Fermi-Dirac définissant la probabilité de trouver un électron à une certaine énergie et la densité d'états énergétiques qui nous donne le nombre d'états disponibles à une énergie donnée pour une bande étudiée (à noter qu'à chaque bande électronique, une densité d'états différente lui est associée). La probabilité de trouver un électron à une énergie ε est décrite par la distribution f de Fermi-Dirac :

$$f(\varepsilon, T_e) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu(T_e)}{k_b \cdot T_e}} + 1} \quad (1.36)$$

avec $\mu(T_e)$ le potentiel chimique du matériau. A température nulle, le potentiel

chimique est égal au niveau de Fermi et l'on suppose qu'aux températures atteintes expérimentalement, le potentiel chimique reste égal à l'énergie de Fermi (figure 1.18). Cette distribution de Fermi-Dirac (figure 1.16) peut être décomposée en trois parties :

- une première partie où l'énergie est inférieure au niveau de Fermi et où tous les états électroniques sont occupés ($f(\varepsilon < \mu(T_e), T_e) = 1$)
- une deuxième partie intermédiaire où l'énergie est proche du niveau de Fermi et où les états électroniques ne sont ni entièrement occupés ni entièrement vides ($1 > f(\varepsilon \sim \mu(T_e), T_e) > 0$) dont la largeur dépend de la température électronique ($\sim 2k_B T_e$).
- une troisième partie où l'énergie est supérieure au niveau de Fermi et où tous les états électroniques sont vides ($f(\varepsilon > \mu(T_e), T_e) = 0$)

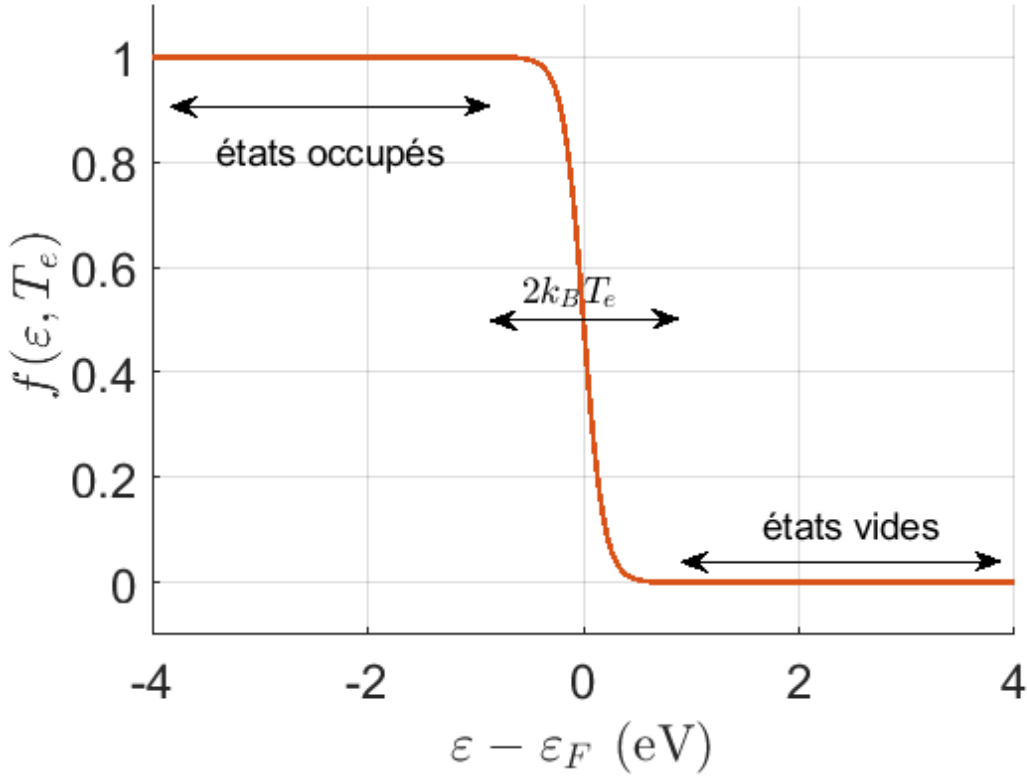


FIGURE 1.16 – Distribution de Fermi-Dirac donnant la probabilité de trouver un électron à une énergie donnée

Par ailleurs, la densité d'états énergétiques (en $\text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$) de la bande de conduction est en général modélisée comme étant équivalente à une densité d'états décri-

vant les gaz d'électrons libres et variant en $\sqrt{\varepsilon}$ [45] :

$$g_{free}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2.m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \quad (1.37)$$

Toutefois cette densité d'états bien que décrivant parfaitement les électrons libres du métal ne permet pas de prendre en compte les électrons liés de la bande de conduction. Néanmoins il n'y pas de méthode simple pour calculer la densité d'états électronique complète de la bande de conduction si ce n'est des calculs reposant sur un modèle bien plus complet des bandes électroniques du métal étudié et nécessitant l'emploi de logiciel approprié (tel que VASP (Vienna ab initio Simulation Package)) (figure 1.17) :

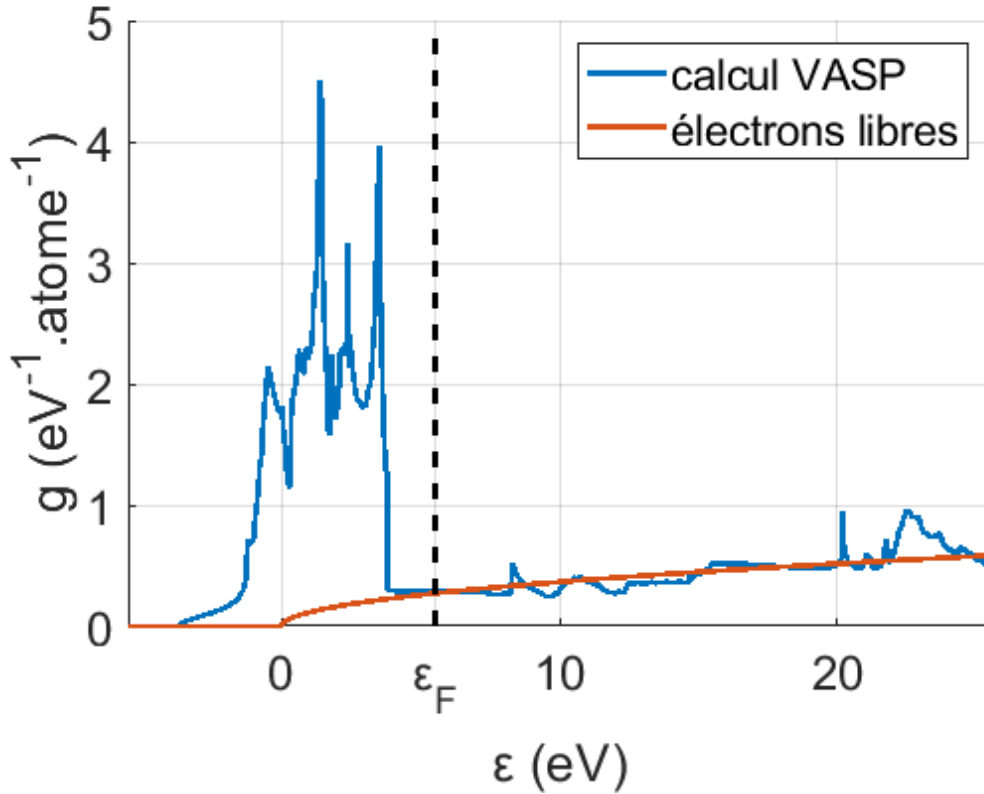


FIGURE 1.17 – Densité d'états électroniques de l'or total et des électrons libres extrait de <https://faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling/>. Cette densité d'états est donnée dans les calculs de VASP en $\text{eV}^{-1}.\text{atome}^{-1}$. Pour revenir en m^{-3} , il suffit de multiplier par la densité atomique.

On voit sur cette figure que le modèle simple en $\sqrt{\varepsilon}$ décrit correctement la densité d'état pour des énergies supérieures à l'énergie de Fermi (électrons libres) mais

ne reproduit pas du tout les simulations pour les énergies plus faibles (électrons liés).

En ayant connaissance de ces diverses fonctions, on peut alors calculer différentes valeurs du système telles que l'énergie du système ou la densité électronique du système :

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) \cdot g(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon, T_e) \cdot d\varepsilon \quad (1.38)$$

$$n_e = Z \cdot n_a = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon, T_e) \cdot d\varepsilon \quad (1.39)$$

avec U l'énergie volumique interne du système en J.m^{-3} , n_a la densité atomique en m^{-3} , n_e la densité électronique et Z le nombre de charges considérée par la densité d'états utilisée correspondant au nombre d'électrons libres par atome ($Z = 1$ pour l'or) auquel on ajoute les électrons de la sous-couche inférieure dans le cas de l'étude de tous les électrons de la bande de conduction (on a alors $Z = 11$ pour l'or). La densité atomique peut s'exprimer comme :

$$n_a = \frac{\rho \cdot N_A}{M} \quad (1.40)$$

avec ρ la masse volumique, N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23}$) et M la masse atomique en unité de masse atomique ($1\text{u} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}^{-1}$).

Les équations 1.39 et 1.36 permettent de calculer le potentiel chimique du matériau en fonction de la température. Comme on peut le voir sur la figure suivante, le choix de la densité électronique g utilisée pour ce calcul (modèle des électrons libres ou calcul ab-initio) n'a pas d'impact significatif pour des températures électroniques inférieures à quelques milliers de K (figure 1.18) :

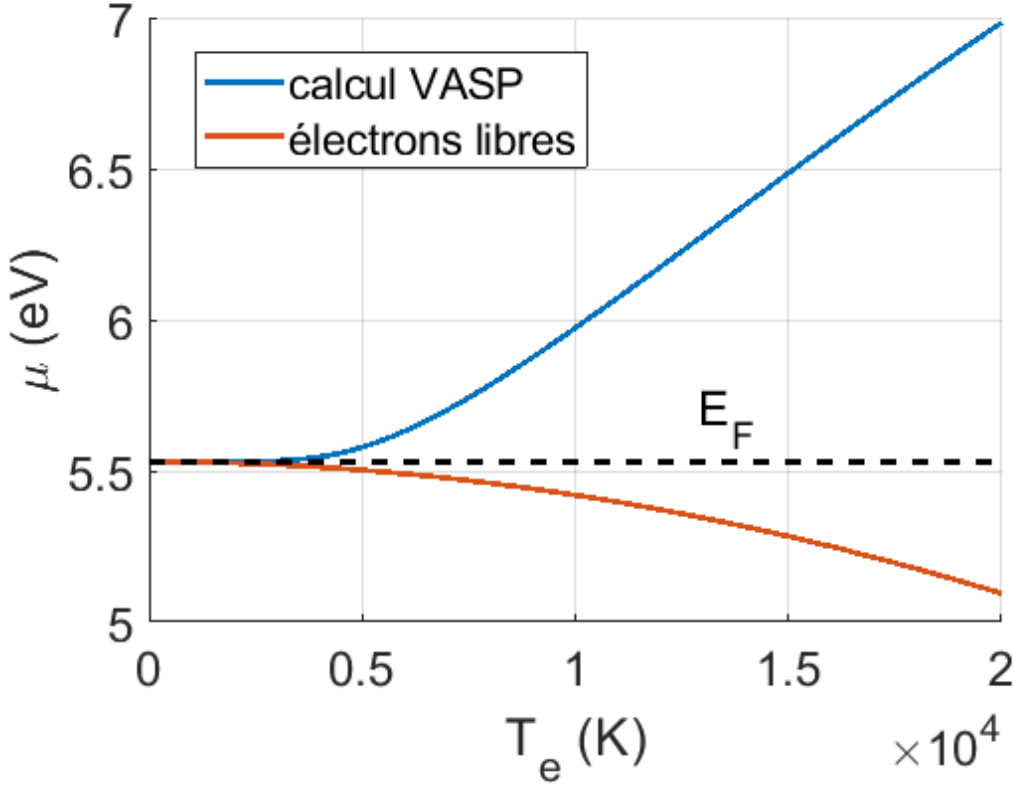


FIGURE 1.18 – Évolution du potentiel chimique de l’or en fonction de la température électronique avec la densité d’états électroniques calculée par le VASP et la densité d’états électroniques des électrons libres

On constate également que, tant que l’on reste à des températures électroniques réalistes expérimentalement, le potentiel chimique peut être considéré comme constant et égal à l’énergie de Fermi.

Cette modélisation en 2 bandes du métal, constante en énergie, est suffisante pour les paramètres évoqués dans cette section pour les métaux nobles (Au, Ag ...). Pour les autres métaux, il est recommandé de calculer la densité d’états électroniques complète de la bande de conduction, les autres approximations pouvant rester identiques. A noter que ce modèle en 2 bandes ne permet pas de décrire de manière assez précise les variations de la permittivité en fonction de la température électronique qui nécessitera l’usage d’un modèle plus complexe (voir chapitre 1.2.2).

Capacité thermique volumique du réseau

La capacité thermique du réseau décrit la capacité d'un matériau à emmagasiner l'énergie. Elle donne la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température de 1 K pour un volume de 1 m³ du matériau étudié. De manière générale, les matériaux denses comme les métaux ont une forte capacité thermique et sont de bons conducteurs d'énergie thermique, tandis que les matériaux peu denses ont une faible capacité thermique et font donc de bons isolants thermiques.

La capacité thermique volumique dépend de la température du matériau étudié et peut fortement varier à très basses températures. Néanmoins autour de la température ambiante, la capacité thermique de la plupart des matériaux reste à peu près constante. On peut calculer la capacité thermique volumique de matériaux solides via la formule suivante [35] :

$$C_l = 9n_a \cdot k_B \left(\frac{T_l}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T_l}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} \quad (1.41)$$

avec n_a le nombre d'atomes par unité de volume et T_D la température de Debye du matériau. On peut voir ci-dessous un exemple d'application de cette formule pour l'or :

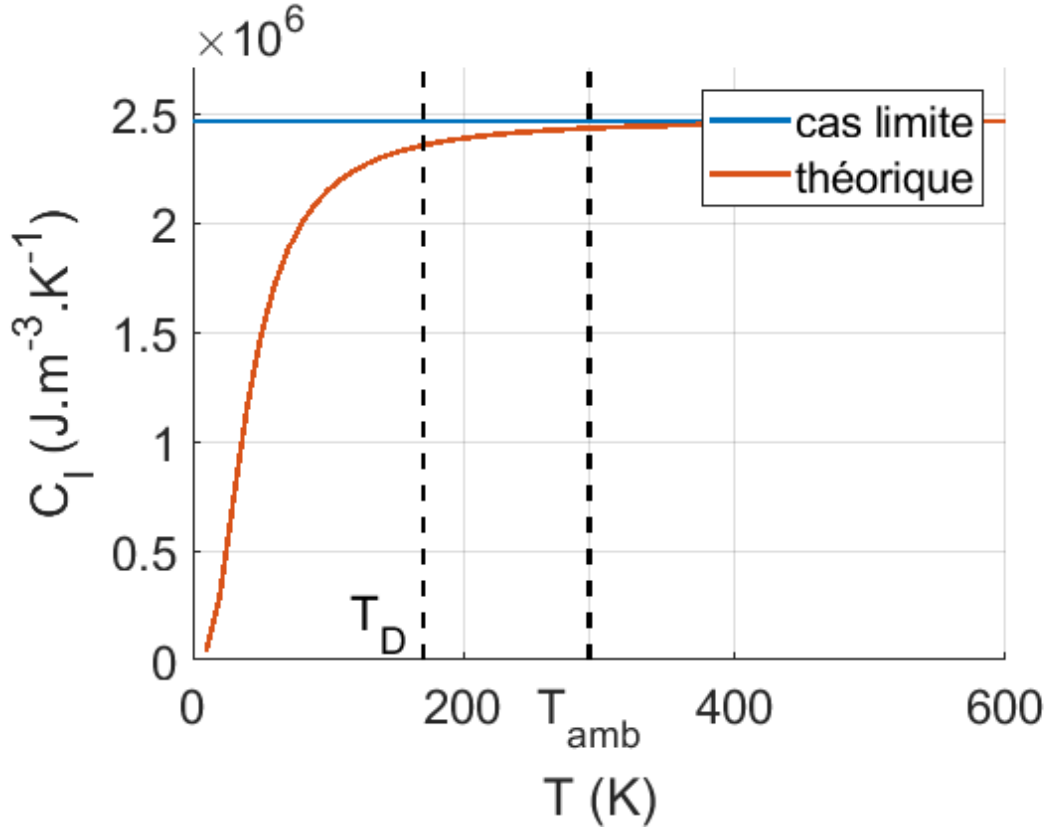


FIGURE 1.19 – Variation de la capacité thermique de réseau pour l’or en fonction de la température de réseau.

On peut constater que la capacité thermique de réseau ne change que très peu au-dessus de la température de Debye et on peut donc faire l’approximation qu’au dessus de 293.15 K (température ambiante), la capacité thermique de l’or est constante. Cette formule reste valide pour les solides tant que l’on conserve une température inférieure à la température de fusion des matériaux.

On peut calculer la température de Debye via la formule suivante :

$$T_D = \frac{h \cdot c_s}{2 \cdot k_b} \sqrt[3]{\frac{6 \cdot n_a}{\pi}} \quad (1.42)$$

avec c_s la vitesse du son du matériau, k_b la constante de Boltzmann. On pourra trouver dans le tableau suivant les valeurs des températures de Debye et de la densité atomique pour quelques matériaux (tableau 1.11) :

Matériaux	Capacité thermique C ($J.m^{-3}.K^{-1}$)	Densité atomique n_a (m^{-3})	Température de Debye T_D (K)
Argent	$2.6 \cdot 10^6$	$5.86 \cdot 10^{28}$	215
Or	$2.5 \cdot 10^6$	$5.90 \cdot 10^{28}$	170
Cuivre	$3.4 \cdot 10^6$	$8.49 \cdot 10^{28}$	315
Titane	$2.34 \cdot 10^6$	$5.67 \cdot 10^{28}$	420
Aluminium	$2.4 \cdot 10^6$	$6.02 \cdot 10^{28}$	426
Ni	$3.9 \cdot 10^6$	$9.13 \cdot 10^{28}$	440
Pt	$2.7 \cdot 10^6$	$6.62 \cdot 10^{28}$	240
W	$2.6 \cdot 10^6$	$6.32 \cdot 10^{28}$	405
Mo	$2.5 \cdot 10^6$	$6.41 \cdot 10^{28}$	385
Cr	$3.2 \cdot 10^6$	$8.28 \cdot 10^{28}$	610
Co	$3.7 \cdot 10^6$	$9.09 \cdot 10^{28}$	386
Ru	$2.8 \cdot 10^6$	$7.20 \cdot 10^{28}$	59
V	$2.9 \cdot 10^6$	$7.02 \cdot 10^{28}$	390
Nb	$2.2 \cdot 10^6$	$5.55 \cdot 10^{28}$	148
Pb	$1.5 \cdot 10^6$	$3.29 \cdot 10^{28}$	96
Fe	$3.5 \cdot 10^6$	$8.49 \cdot 10^{28}$	464
Verre	$1.8 \cdot 10^6$	$4.95 \cdot 10^{28}$	170

TABLE 1.11 – Tableau des capacités thermiques volumiques, densités atomiques et températures de Debye

On observe que la température de Debye peut prendre une large gamme de valeurs et ce de part et d'autre de la température ambiante. Or, on a vu précédemment que si la température de Debye est proche ou au-dessus de la température ambiante, il devient nécessaire de prendre en compte les variations de la capacité thermique en fonction de la température. On peut également remarquer la faible température de Debye du verre ce qui nous permettra de considérer que la capacité thermique du verre est constante.

Les capacités des fluides et des gaz présentent des variations bien plus importantes et il est possible de trouver des formules empiriques [46] permettant de calculer la capacité thermique, dont on peut voir un exemple pour l'air ci-dessous (figure 1.20) :

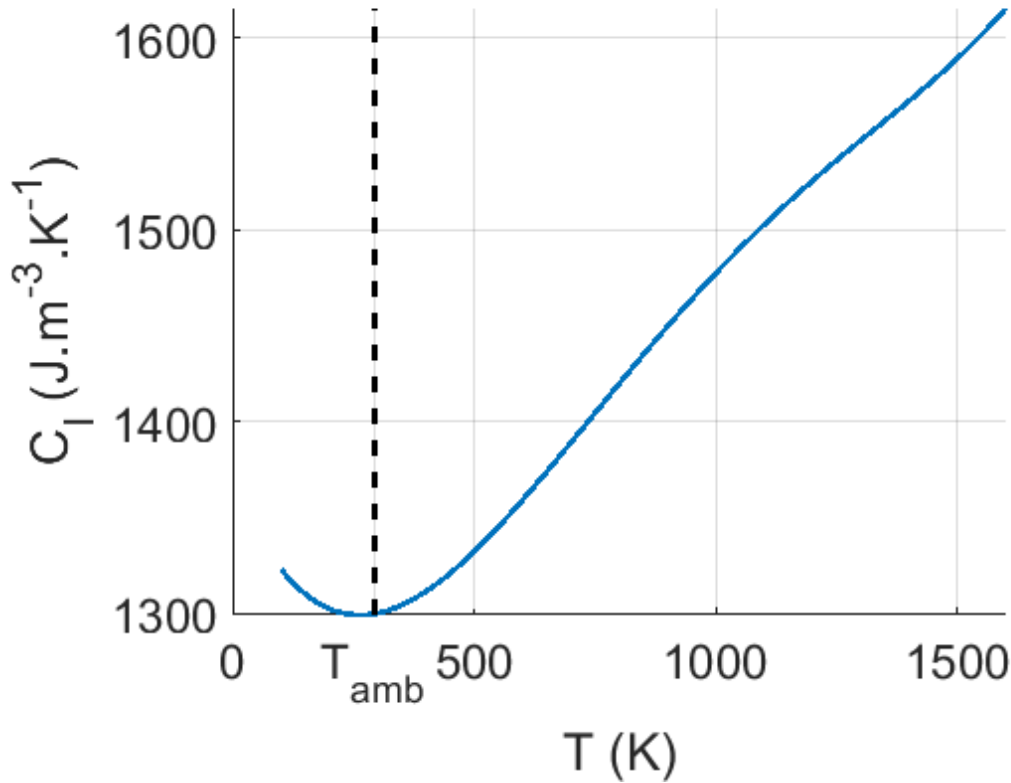


FIGURE 1.20 – Variation de la capacité thermique de l’air en fonction de la température

La capacité thermique de l’air commence à varier significativement à des températures supérieures à la température ambiante. En pratique expérimentalement, la température de l’air au dessus de l’échantillon ne va jamais dépasser quelques centaines de °C au dessus de la température ambiante. D’autre part on verra un peu plus loin que ce paramètre a un impact faible sur l’évolution globale du système à temps court. On pourra donc le considérer comme constant.

Temps caractéristique des collisions électron-électron

Le temps caractéristique de collisions électron-électron est le temps qui nous permet de connaître la distance de propagation des électrons balistiques ainsi que le temps que mettent les électrons à se thermaliser dans le matériau étudié. Les études expérimentales et théoriques sur le sujet montrent que ce temps caractéristique a pour propriété de varier fortement avec la température électronique et peut prendre des valeurs allant de quelques dizaines de femtosecondes à quelques picosecondes.

Il est possible d'exprimer la fréquence des collisions électron-électron via l'équation suivante [47] :

$$\frac{1}{\tau_{e-e}} = \nu_{e-e} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{Z.n_a.e^4}{4\pi.\epsilon_0^2} \frac{f_p^2}{\sqrt{m_e.(2.k_B.T_e + 2.\mu)^3}} \ln \Lambda \equiv A.T_e^2 \quad (1.43)$$

avec n_a le nombre d'atomes par unité de volume, Z le nombre de charges ($n_e = Z.n_a$ le nombre d'électrons libres par unité de volume en m^{-3}), e la charge d'un électrons en Coulomb ($e = 1.602 \times 10^{-19}$ C), m_e la masse d'un électrons en kg ($m_e = 9.109 \times 10^{-31}$), k_B la constante de Boltzmann, f_p la proportion d'électrons libres participant aux collisions, μ le potentiel chimique en Joule et $\ln \Lambda$ le logarithme coulombien.

Pour calculer la proportion des électrons libres participant aux collisions (f_p), il suffit de calculer le nombre d'électrons libres ayant une énergie supérieure au niveau de Fermi sur le nombre total d'électrons libres. Pour ce faire, on utilise la densité d'états électronique des électrons libres :

$$f_p(T_e) = \frac{\int_{\mu(T_e)}^{\infty} f(\varepsilon, T_e) \cdot g_{free}(\varepsilon) d\varepsilon}{Z.n_a} \quad (1.44)$$

On obtient une évolution de la proportion des électrons participant aux collisions, linéaire avec la température électronique, comme on peut le voir pour l'or sur la figure suivante (figure 1.21) :

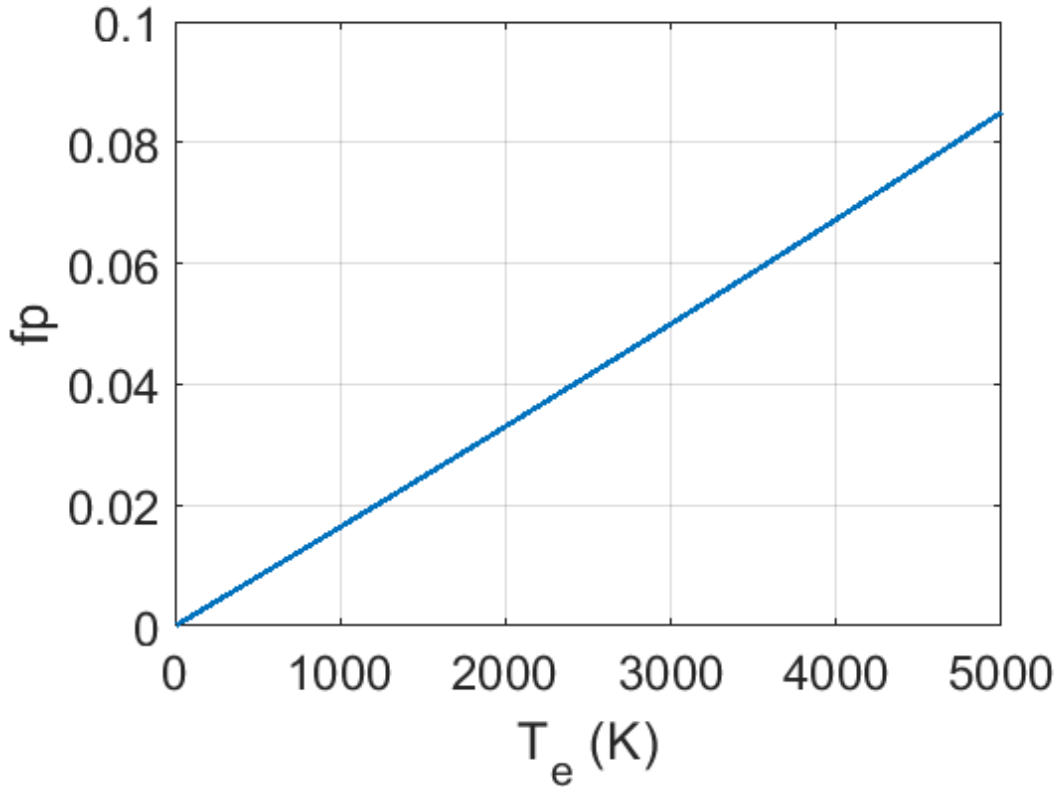


FIGURE 1.21 – Évolution de la proportion des électrons participant aux collisions en fonction de la température électronique pour l’or.

D’autre part, le logarithme coulombien ($\ln \Lambda$) est un terme correctif représentant l’effet cumulé de toutes les collisions de Coulomb ayant lieu dans une sphère de Debye. Il est possible d’estimer ce terme dans un plasma mais ces formules donnent des résultats incohérents pour des électrons libres d’un métal. En conséquence, dans la littérature, il est classique de prendre ce terme égal à 1.

L’application de l’équation 1.43 pour l’or permet alors d’obtenir l’évolution du temps caractéristique de collision électron-électron en fonction de la température électronique (figure 1.22) :

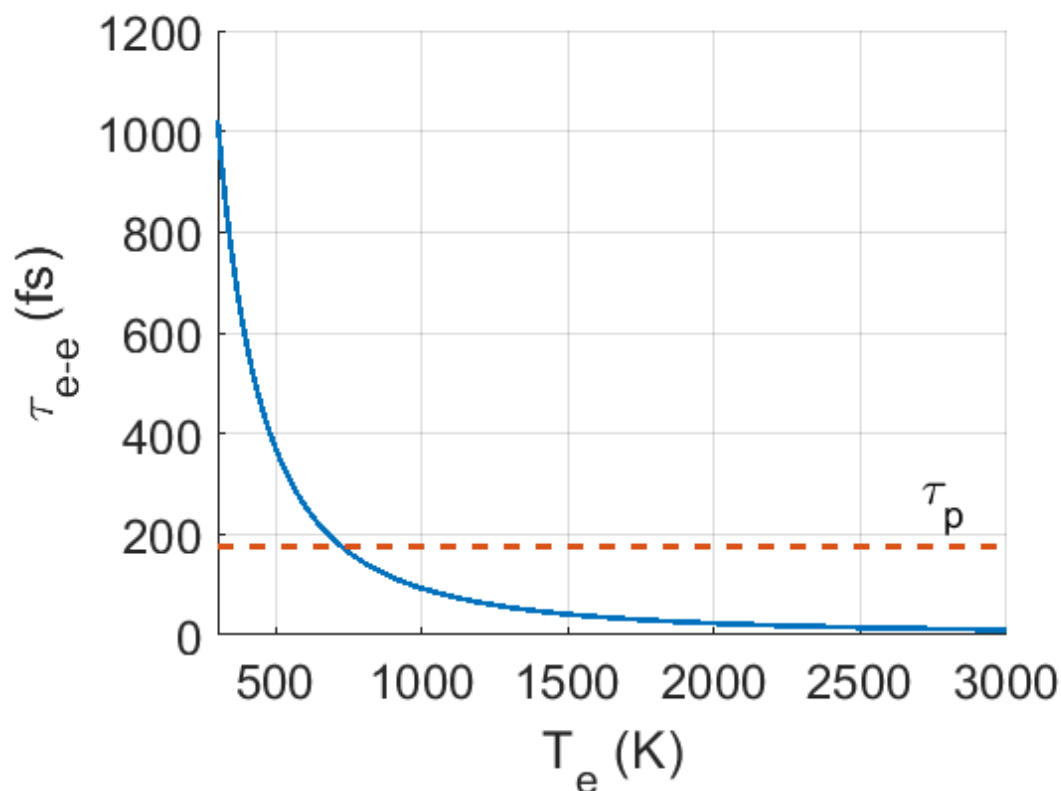


FIGURE 1.22 – Variation du temps caractéristique de collision électron-électron dans l'or en fonction de la température électronique (en bleu) à comparer avec le temps caractéristique de l'impulsion de la pompe (en rouge)

On peut voir que dans l'or, ce temps de collision électron-électron est toujours significatif par rapport à la durée de l'impulsion pompe pour des températures électroniques inférieures à 1000 °K. Les électrons balistiques vont donc jouer un rôle important dans les phénomènes étudiés, en particulier la vitesse avec laquelle on va atteindre la température électronique maximum. On trouvera dans le tableau suivant les valeurs du coefficient A, calculé avec l'équation 1.43, pour divers matériaux (tableau 1.12) :

Matériaux	A (s ⁻¹ .°K ⁻²)
Argent	1.1 10 ⁷
Or	1.2 10 ⁷
Cuivre	6.7 10 ⁶
Titane	4.6 10 ⁶
Aluminium	2.4 10 ⁶
Ni	2.4 10 ⁶
Pt	9.3 10 ⁶
W	3.9 10 ⁶
Mo	9.7 10 ⁶
Cr	6.9 10 ⁶
Co	7.2 10 ⁶
Ru	8.3 10 ⁶
V	3.4 10 ⁶
Nb	1.1810 ⁷
Pb	3.7 10 ⁶
Fe	2.7 10 ⁶

TABLE 1.12 – Tableau des facteurs de proportionnalité entre le temps caractéristique de collision électron-électrons et l'inverse du carré de la température électronique pour divers matériaux

On peut ainsi constater que l'or, l'argent et le niobium ont des temps caractéristiques assez courts parmi les métaux tandis que d'autres matériaux tels que le nickel, l'aluminium et le fer ont des temps caractéristiques 4 fois plus long que les premiers ce qui pourraient en faire des matériaux intéressants pour étudier les électrons balistiques. Par la suite, je vais décrire les divers composants intervenant dans la formule nous donnant ce temps caractéristique.

Vitesse des électrons libres

La vitesse des électrons participant aux collisions (V_e) peut être calculée via l'équation suivante :

$$V_e = \sqrt{\frac{2.\mu + 3.k_b.T_e}{m_e}} \quad (1.45)$$

On obtient donc une vitesse des électrons légèrement supérieure à la vitesse de Fermi ($V_e = V_f$ à $T_e = 0$) qui augmente très légèrement avec la température électronique (figure 1.23). Mais pour les températures atteintes expérimentalement, la

vitesse des électrons balistiques peut être prise constante et égale à la vitesse de Fermi, soit $1.4 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ dans le cas de l'or.

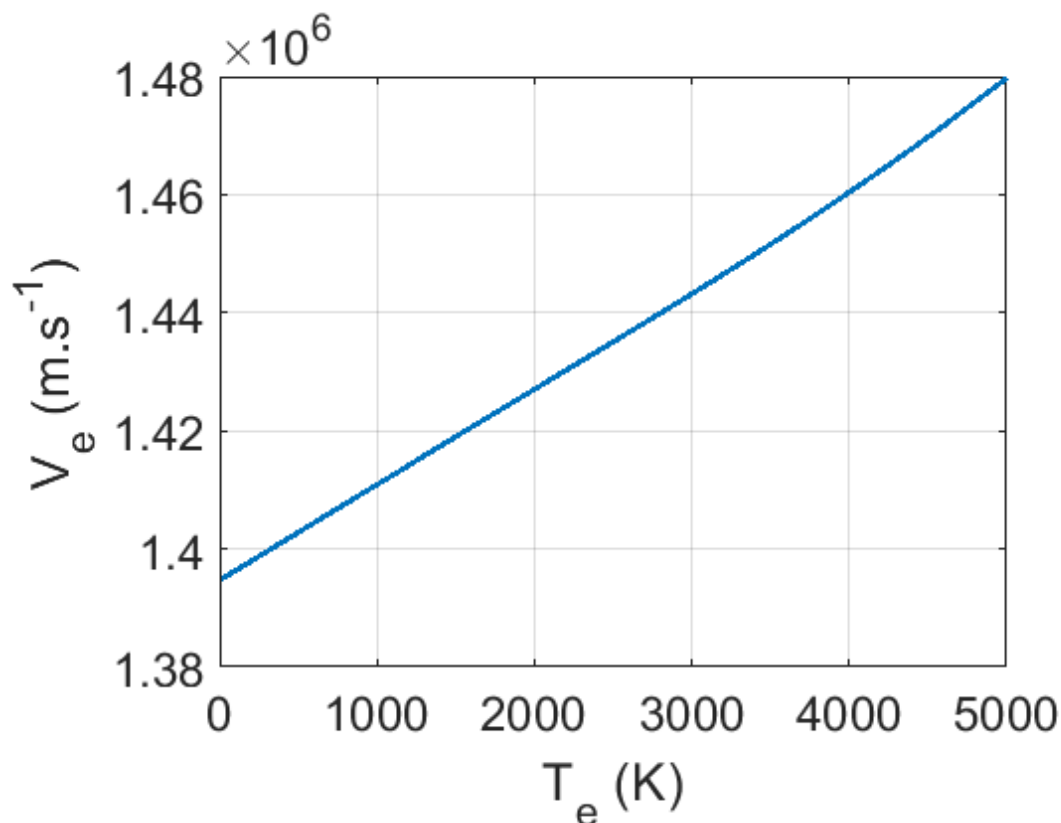


FIGURE 1.23 – Évolution de la vitesse des électrons en fonction de la température électronique pour l'or

Capacité thermique volumique électronique

La capacité thermique volumique électronique décrit la capacité des électrons d'un matériau à emmagasiner de l'énergie, cette capacité thermique étant en général beaucoup plus faible que la capacité thermique du réseau. C'est ce qui permet au matériau d'atteindre de très fortes températures électroniques (car peu d'énergie est requise pour augmenter la température électronique), tandis que sur le long terme la majorité de l'énergie sera stockée dans le réseau.

La capacité thermique électronique, contrairement à la capacité thermique de réseau, varie fortement avec la température électronique et l'on peut modéliser ses variations via la formule suivante [33] :

$$C_e(T_e) = \frac{\partial U}{\partial T_e} = \int_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) g(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon, T_e)}{\partial T_e} \equiv \gamma T_e \quad (1.46)$$

Si on utilise la densité d'états électroniques des électrons libres, on peut alors approximer la valeur de γ par la formule suivante [20] qui est valable pour les métaux nobles. Pour les autres métaux, il est recommandé d'utiliser la densité d'états électronique complète :

$$\gamma = \frac{n_e \cdot \pi^2 \cdot k_b}{2 \cdot T_F} \quad (1.47)$$

avec T_F la température de Fermi du matériau. Toutefois la valeur du γ trouvée via la densité d'états électroniques des électrons libres a tendance à sous-estimer la valeur obtenue via la densité d'états électroniques complète. Cette approximation de γ conduit à une dépendance linéaire avec la température électronique du matériau et est valable tant que les températures électroniques restent très inférieures à la température de Fermi ($T_e < 0.1 T_F$), l'ensemble de la littérature traitant du sujet étant en accord avec cette approximation [33]. On peut voir un exemple d'application de cette formule pour l'or sur la figure ci-dessous (figure 1.24) :

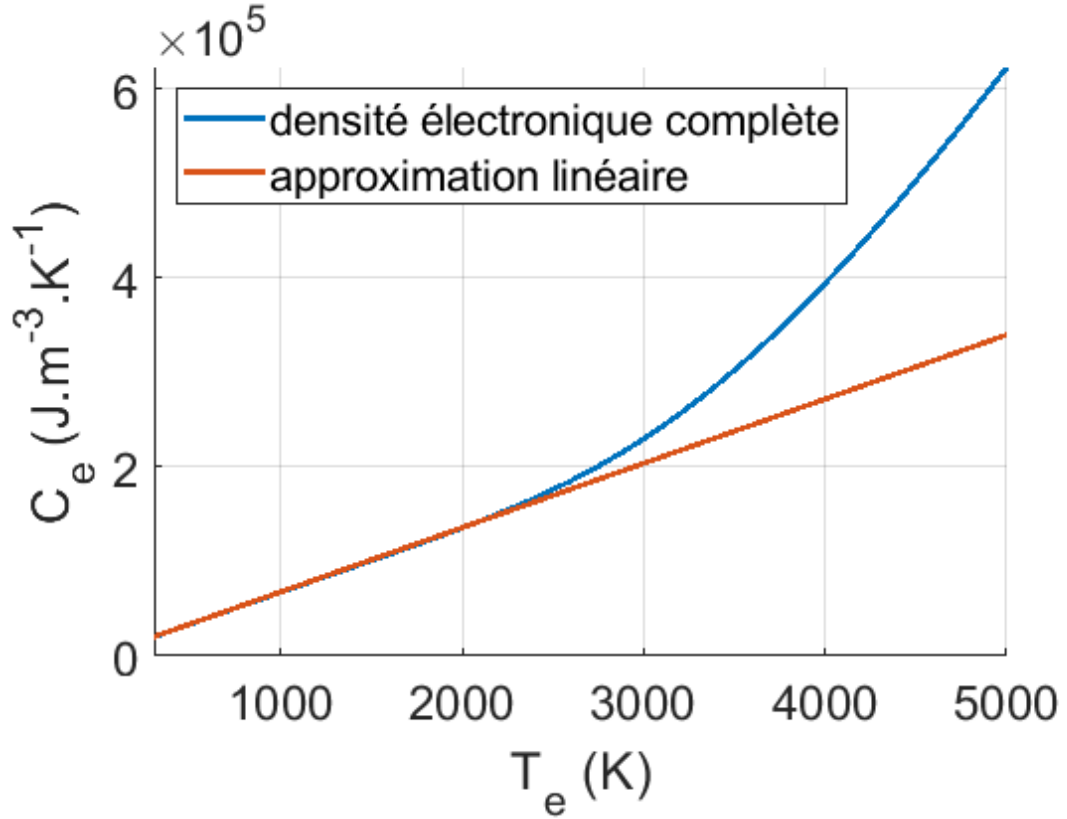


FIGURE 1.24 – Variation de la capacité thermique électronique de l’or en fonction de la température électronique donnée par l’équation 1.47 et en tenant compte de la densité électronique complète

Comme on peut le voir, tant que la température électronique reste inférieure à 3000 K, effectuer une approximation linéaire sur la capacité électronique est tout à fait raisonnable.

Conductivité thermique électronique

La conductivité thermique électronique décrit l’efficacité avec laquelle les électrons transfèrent l’énergie sous l’effet d’un gradient de température. En utilisant la théorie de Drude des métaux [48], il est possible d’établir une formule nous donnant la conductivité thermique électronique.

Pour ce faire nous nous placerons tout d’abord dans le cas 1D dans lequel les électrons se déplacent seulement suivant un axe x . On notera V_e leur vitesse, τ_e le temps caractéristique de collisions des électrons et ε l’énergie de ces électrons. En conséquence, si on étudie les collisions se produisant au point x , elles proviendront

des points $x - V_e \tau_e$ et $x + V_e \tau_e$ ce qui nous donne un courant thermique de la forme :

$$j^q = \frac{1}{2} n V_e (\varepsilon(T[x - V_e \tau_e]) - \varepsilon(T[x + V_e \tau_e])) \quad (1.48)$$

avec $\frac{1}{2}n$ le nombre d'électrons par unité de volume se déplaçant vers le point x à partir du point $x - V_e \tau_e$ ou $x + V_e \tau_e$. On supposera que la température électronique ne varie que très peu sur le chemin de parcours libre ($l = V_e \tau_e$) ce qui permet de considérer que la vitesse électronique est constante en fonction de la température comme on a pu l'observer à la figure 1.23. En développant autour du point x on peut obtenir :

$$j^q = n V_e^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (1.49)$$

Pour repasser dans le cas en 3 dimensions, il suffit alors de remplacer V_e par sa composante suivant x et la moyenner suivant toutes les directions. Sachant que $\langle V_{e,x}^2 \rangle = \langle V_{e,y}^2 \rangle = \langle V_{e,z}^2 \rangle = \frac{1}{3} V_e^2$ et que $n \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{dU}{dT} = C_e$ on obtient alors :

$$j^q = \frac{1}{3} V_e (T_e)^2 \cdot \tau_e(T_e, T_l) \cdot C_e(T_e) (-\nabla T) \quad (1.50)$$

On sait également que le courant thermique peut également se mettre sous la forme :

$$j^q = k_e (-\nabla T) \quad (1.51)$$

Par identification, on obtient alors une formule nous donnant la valeur de la conductivité thermique :

$$k_e(T_e, T_l) = \frac{1}{3} V_e (T_e)^2 \cdot \tau_e(T_e, T_l) \cdot C_e(T_e) \quad (1.52)$$

avec V_e la vitesse moyenne des électrons qui est de l'ordre de la vitesse de Fermi du matériau étudié et τ_e le temps caractéristique des collisions électroniques. On peut exprimer τ_e de la manière suivante [33, 49], tant que la température électronique reste inférieure à la température de Fermi et qu'aucun plasma n'est créé :

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} = A \cdot T_e^2 + B \cdot T_l + \frac{V_e}{R} \quad (1.53)$$

avec τ_{e-e} le temps caractéristique de collision électron-électron vu précédemment, τ_{e-ph} le temps caractéristique de collision électron-phonon, V_e la vitesse des électrons et R la taille caractéristique du matériau. Le coefficient A déjà été explicité précédemment (tableau 1.12) et l'on pourra calculer B via la conductivité

thermique à température ambiante qui est bien décrite dans la littérature. On a alors :

$$B = \frac{1}{3} \frac{V_e(T_e)^2 \cdot C_e(T_e)}{k_e(T_0, T_0) \cdot T_0} - A \cdot T_0 \simeq \frac{1}{3} \frac{V_e(T_e)^2 \cdot C_e(T_e)}{k_e(T_0, T_0) \cdot T_0} \quad (1.54)$$

avec T_0 la température ambiante (293.15 K). Ce qui nous permet d'obtenir les valeurs suivantes de B pour différents matériaux (tableau 1.13) :

Matériaux	B ($\text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Argent	$9.77 \cdot 10^{10}$
Or	$1.23 \cdot 10^{11}$
Cuivre	$1.96 \cdot 10^{11}$
Titane	$1.07 \cdot 10^{13}$
Aluminium	$4.57 \cdot 10^{11}$
Ni	$1.86 \cdot 10^{13}$
Pt	$4.55 \cdot 10^{12}$
W	$6.34 \cdot 10^{11}$
Mo	$5.77 \cdot 10^{11}$
Cr	$1.69 \cdot 10^{12}$
Co	$9.68 \cdot 10^{12}$
Ru	$5.12 \cdot 10^{12}$
Fe	$1.91 \cdot 10^{13}$

TABLE 1.13 – Tableau des facteurs de proportionnalité entre le temps caractéristique de collision électron-phonon et l'inverse de la température de réseau pour divers matériaux

On trouve également dans la littérature [20], une approximation communément utilisée pour décrire la conductivité thermique électrique en fonction de la température lorsque la température électronique reste suffisamment petite ($T_e < \frac{\epsilon_F}{k_B}$) :

$$k_e(T_e, T_l) = k_0(T_l) \frac{T_e}{T_l} \quad (1.55)$$

avec k_0 la conductivité thermique lorsque la température électronique et de réseau sont égales. Cette approximation linéaire n'est valable que pour des températures électroniques de quelques centaines de K (figure 1.25). En conséquence, on utilisera la formule complète dans le modèle décrit dans cette thèse.

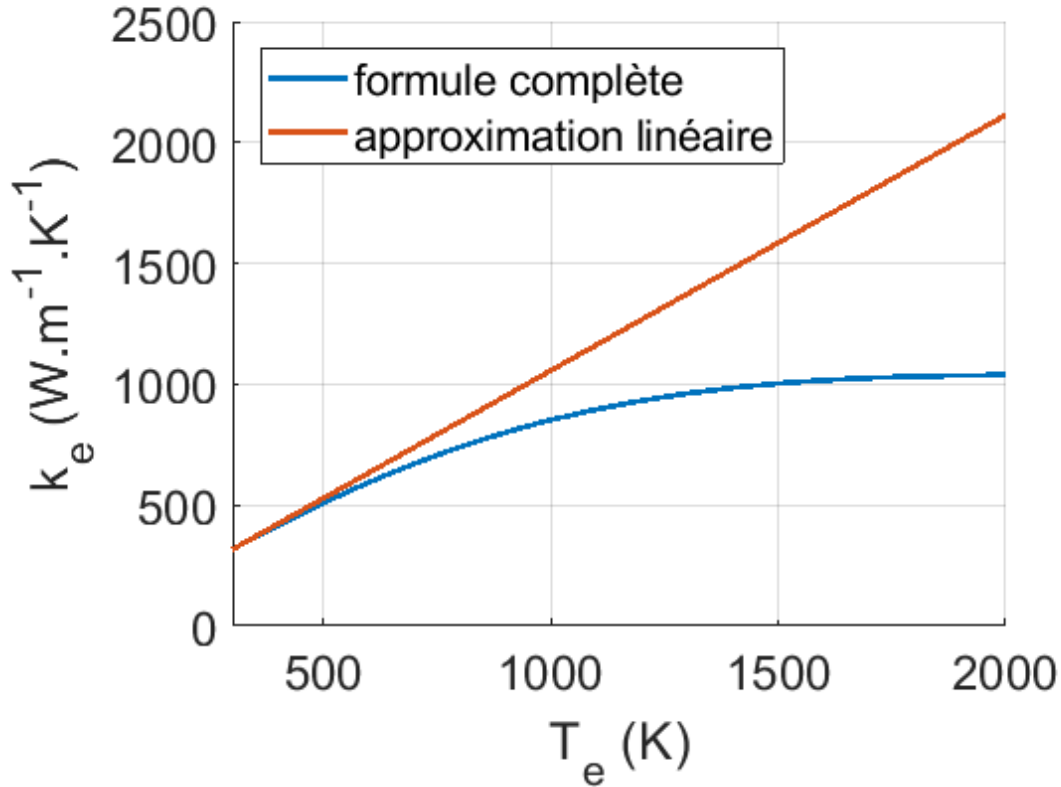


FIGURE 1.25 – Comparaison des 2 formules permettant de calculer la conductivité thermique pour l'or.

Un point important est que la conductivité thermique électronique dépend de la taille caractéristique de l'échantillon (terme en $\frac{1}{R}$ dans l'équation 1.53) et cet effet devient significatif dès que l'on étudie des échantillons avec une taille inférieure au micromètre. On pourra alors observer des conductions thermiques bien plus faibles pour des échantillons ayant une taille caractéristique proche de la dizaines de nanomètres, comme on peut le voir sur la figure suivante (figure 1.26) :

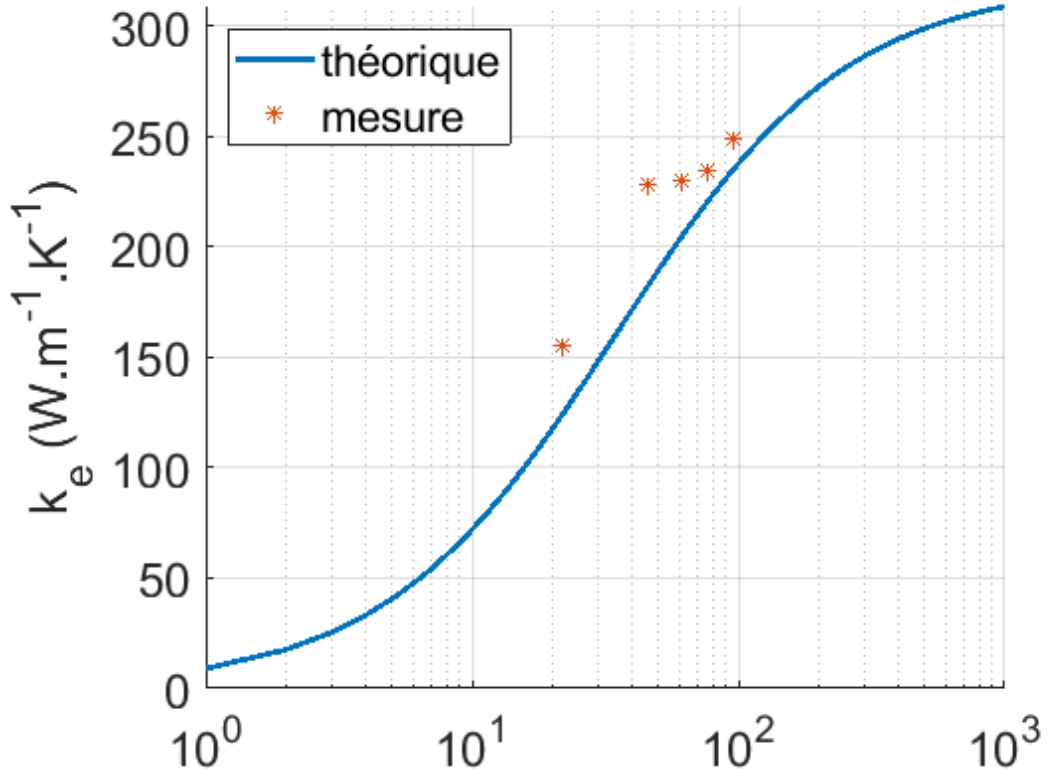


FIGURE 1.26 – Évolution de la conductivité thermique de l'or en fonction de sa taille caractéristique, les points de mesures ont été effectués par Shmidt, Cheaito et Chiesa [50].

Conductivité thermique du réseau

La conductivité des métaux vient quasiment entièrement de la conduction électronique, tandis que s'il y a bien une conduction via le réseau, elle est bien plus faible et donc négligeable [36]. On peut l'estimer en utilisant le même raisonnement que pour la conductivité électronique, en remplaçant les électrons par les phonons :

$$k_l(T_l) = \frac{1}{3} V_{ph}(T_l)^2 \cdot \tau_{ph-ph}(T_l) \cdot C_l(T_l) \quad (1.56)$$

avec τ_{ph-ph} le temps caractéristique de collision phonon-phonon et V_{ph} la vitesse des phonons :

$$V_{ph}(T_l) = \sqrt{\frac{2 \cdot k_B \cdot T_l}{m_a} + C_s^2} \quad (1.57)$$

$$\frac{1}{\tau_{ph-ph}} = n_a \cdot \pi \cdot (2.r_0)^2 \cdot V_{ph}(T_l) \quad (1.58)$$

où l'on a C_s la vitesse du son dans le matériau (quelques milliers de m.s^{-1}), m_a la masse atomique du matériau, r_0 le rayon atomique du matériau étudié et $\pi \cdot (2.r_0)^2$ la section efficace de collision de 2 atomes (disque de rayon $2.r_0$). Néanmoins, les valeurs trouvées via cette formule semblent sous-estimer la conductivité thermique du réseau en comparaison avec les rares valeurs trouvées dans la littérature. La dépendance de la conductivité thermique de réseau à la taille caractéristique du système peut être modélisée par le modèle analytique développé par Liang et Li [51]. Ce modèle permet également de décrire la dépendance de la conductivité thermique à la taille caractéristique d'un système pour tout les matériaux non métalliques où la conductivité thermique du réseaux est dominante. Ma thèse se concentrant sur l'étude des métaux où cette conductivité du réseau est négligeable (par exemple dans l'or $k_l=2.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k_e=318 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), je ne décrirais pas ce modèle ici.

Couplage électron-phonon

Le dernier paramètre à modéliser est le coefficient de couplage électron-phonon (G) qui permet de décrire le couplage entre la température électronique (T_e) et la température de de réseau (T_l). Historiquement, ce terme central dans tous les modèles de chauffage ultra rapide des métaux a été calculé dans les années 50 pour expliquer des écarts à la lois d'Ohm observés expérimentalement dans des métaux soumis à de forts courants [52]. Le calcul exact est assez complexe et sort du cadre de cette thèse mais le résultat final se simplifie dans le cas où la température électronique du matériau reste inférieure à la température de Fermi [34] :

$$G = \frac{\pi^2 \cdot m_e \cdot n_e \cdot C_s^2}{6\tau_e(T_e, T_l) \cdot T_e} \quad (1.59)$$

On a m_e la masse électronique en kg, n_e la densité électronique, C_s la vitesse du son et τ_e le temps caractéristique des interactions électronique qui prend en compte les interactions e-e et e-phonons.

Cette formule donne des résultats sujets à débat dans la littérature car donnant des résultats assez différents des valeurs mesurées expérimentalement. On peut toutefois utiliser une autre formule [33, 53] pour décrire l'évolution du couplage électron-phonon en fonction de la température : (figure 1.27).

$$G = \frac{\pi \cdot \hbar \cdot k_B \cdot \lambda < \omega^2 >}{g(\varepsilon_F)} \int_{-\infty}^{\infty} g^2(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (1.60)$$

Où la densité d'état électronique utilisée est la densité d'états électroniques complète (figure 1.17), λ est le paramètre d'augmentation de la masse électron-phonon et $\langle \omega^2 \rangle$ le second moment du spectre de phonon en s^{-2} . Ces deux paramètres ont été définis par Mc Millan dans le cadre de la théorie de la supraconductivité [54]. Ces paramètres sont en général mesurés de manière expérimentale ce qui revient à mesurer G à une température donnée et calculer seulement les variations de G par rapport à cette température. On peut néanmoins approcher la valeur expérimentale de ces 2 paramètres via les formules suivantes [55] :

$$\langle \omega^2 \rangle \approx \left(\frac{0.68 \cdot k_B \cdot T_D}{\hbar} \right)^2 \quad (1.61)$$

$$\lambda \approx \frac{\hbar \cdot \Omega_p^2 \cdot \rho}{8 \cdot \pi^2 \cdot k_B \cdot T} F_{th} \quad (1.62)$$

Où l'on a Ω_p l'énergie plasma de Drude en J, ρ la résistivité du matériau en $\Omega \cdot m^{-1}$ et F_{th} un facteur correcteur proche de 1. Plus précisément :

$$\Omega_p = \hbar \cdot \omega_p = \hbar \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e}} \quad (1.63)$$

$$F_{th} = \frac{1}{1 - \frac{\hbar^2 \cdot \langle \omega^2 \rangle}{12 \cdot k_b^2 \cdot T^2}} \quad (1.64)$$

Une fois ces 2 paramètres déterminés, on peut calculer la constante de couplage électron-phonon à basse température. En effet, à température nulle, la dérivée de la distribution de Fermi en fonction de l'énergie peut s'écrire comme un Dirac :

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) \quad (1.65)$$

En réinjectant dans l'équation 1.60, on obtient alors la valeur de la constante de couplage électron-phonon à température nulle :

$$G_0 = \pi \cdot \hbar \cdot k_B \cdot \lambda \langle \omega^2 \rangle \cdot g(\varepsilon_F) \quad (1.66)$$

Comme discuté précédemment, en mesurant G_0 on peut alors connaître de manière expérimentale le produit $\lambda \langle \omega^2 \rangle$. À noter que dans la littérature ce produit est souvent exprimé en eV^2 , il faut alors diviser l'équation de G par $\hbar^2$ pour maintenir les unités. On peut observer sur la figure suivante (équations 1.59 et 1.60) une comparaison de ces 2 formules donnant le couplage électron-phonon G de l'or :

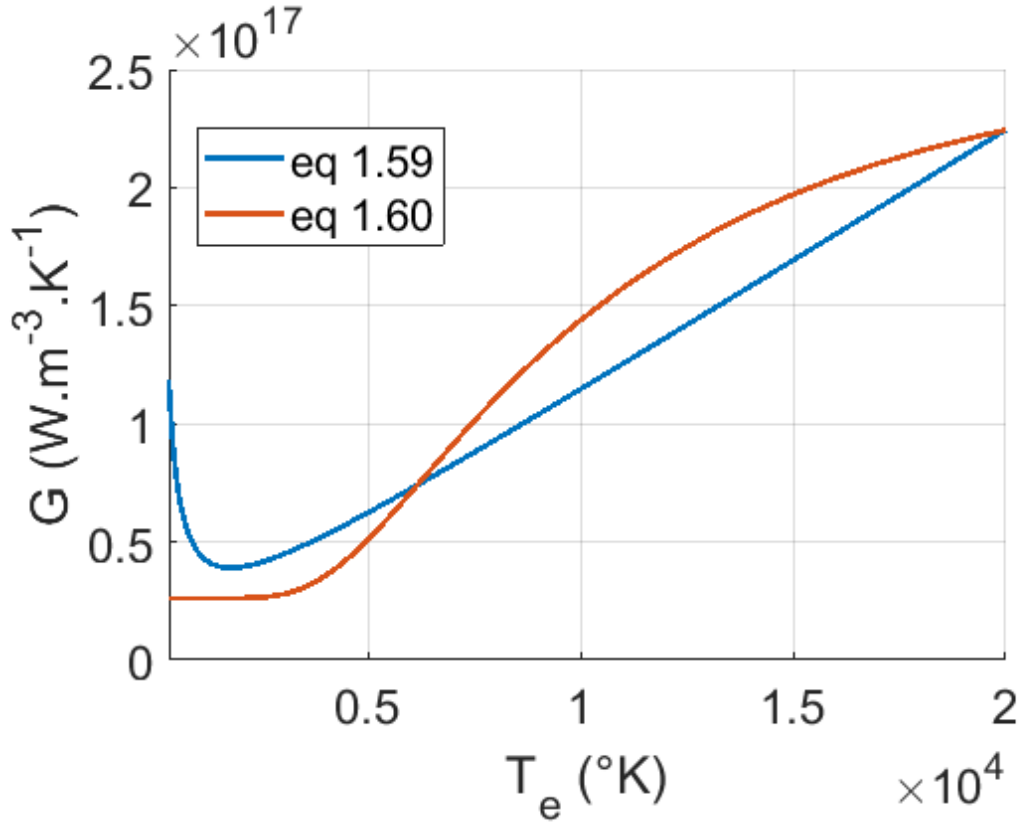


FIGURE 1.27 – Variation de la constante G de couplage électron-phonon pour l'or en fonction de la température électronique

On constate des résultats significativement différents pour les 2 formules, la première formule ayant tendance à surévaluer le couplage à faibles températures. Le tableau suivant donne les valeurs empiriques du produit $\lambda < \omega^2 >$ déterminés pour quelques matériaux (tableau 1.14) :

Matériaux	$\lambda < \omega^2 > (\text{meV}^2)$
Argent	22.5
Or	23
Cuivre	29
Titane	350
Aluminium	185.9
Ni	49.5
Pt	142.5
W	112
V	280
Nb	320
Pb	45

TABLE 1.14 – Tableau des valeurs du produit $\lambda < \omega^2 >$ mesuré pour différents matériaux

Compte tenus de ces écarts entre les différents modèles et du grand nombre de paramètres mal connus intervenant dans le calcul de G , on a choisi dans cette thèse de garder G et ses variations avec la température comme un paramètre libre du modèle que l'on ajustera avec les données expérimentales.

En conclusion, le modèle à 2 températures, une fois les valeurs et le modèle choisis pour les différents paramètres, permet de prédire l'évolution des températures électroniques et de réseau dans le métal. Toutefois, il est impossible à l'heure actuelle de mesurer directement ces températures aux échelles spatiales et temporelle considérées. Il faut donc pouvoir relier ces températures à la réponse optique (réflexion, transmission, absorption) du métal et cela passe par un second modèle qui va décrire sa permittivité.

1.2 Modèle de la permittivité en fonction de la température

Une fois les températures électronique et du réseau estimées, il est nécessaire de connaître les variations de la permittivité lorsque lesdites températures changent. En effet la permittivité d'un matériau est ce qui caractérise ses propriétés optiques et est directement liée à l'indice de réfraction optique ($n = \sqrt{\epsilon}$). Pour ce faire, il est possible d'isoler 2 mécanismes principaux permettant d'expliquer les variations de la permittivité : les transitions intrabandes et interbandes.

En effet, les métaux étant constitués de 2 bandes d'énergie, une bande de

valence remplie d'électrons et une bande de conduction remplie jusqu'au niveau de Fermi, la permittivité va être affectée par les variations se produisant dans les transitions entre les bandes de valence et de conduction, ainsi que par les interactions entre électrons libres présents dans la bande de conduction.

1.2.1 Transitions intrabandes : modèle de Drude

Les contributions intrabandes sont le résultat de transition d'électrons libres à l'intérieur de la même bande (bande de conduction) et peuvent être décrites par un modèle de Drude [56] :

$$\epsilon(T_e, T_l, \omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau_e(T_e, T_l)}} \quad (1.67)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (1.68)$$

Où ϵ_∞ est la contribution à la permittivité venant des électrons liés, ϵ_0 la permittivité du vide ($8.8 \times 10^{-12} m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2$) et τ_e le temps caractéristique des collisions électroniques. L'application de cette formule à l'or pour différentes températures électroniques peut être vue dans la figure 1.28.

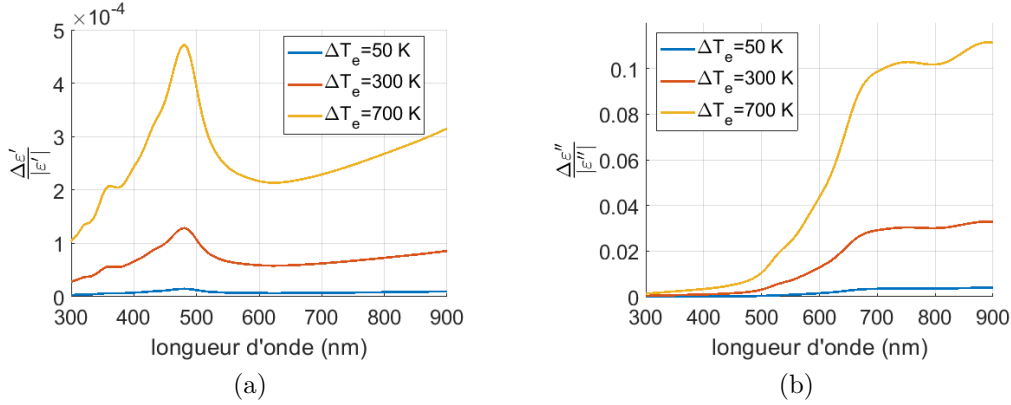


FIGURE 1.28 – Exemple de variations spectrales de la permittivité réelle et imaginaire avec le modèle de Drude appliqué à l'or pour différentes températures électroniques.

On peut observer une très faible augmentation de la partie réelle ($<1\%$) même pour une température électronique de 1000 K. L'impact sur la partie imaginaire est relativement plus important (jusqu'à 10%). Ce modèle a néanmoins pour défaut d'être valable uniquement dans la plage infrarouge où les transitions interbandes

sont négligeables (>600 nm pour l'or) et ne peut donc pas modéliser à lui tout seul la permittivité.

1.2.2 Transitions interbandes

Afin de prendre en compte les transitions interbandes entre le niveau d'énergie E_F et la bande de valence du métal, nous utiliserons un modèle développé par Rosei [57, 58, 59, 60] pour obtenir la permittivité. Afin d'utiliser ce modèle, il est nécessaire d'étudier le diagramme de bande des niveaux électroniques (figure 1.29), puis en déduire les transitions interbandes existantes. Afin de simplifier la présentation, je décrirai le cas de l'or, mais un raisonnement analogue est applicable à d'autres métaux.

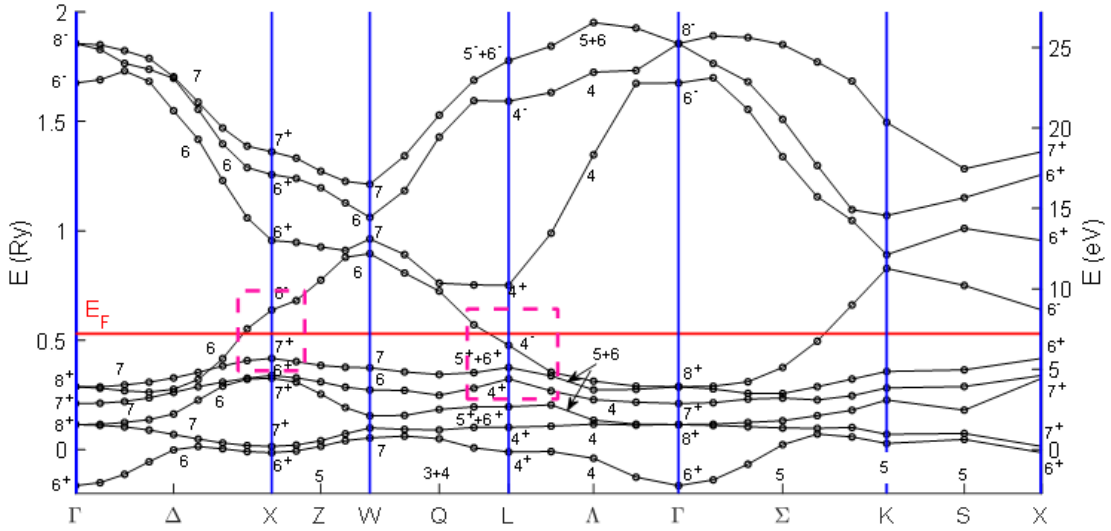


FIGURE 1.29 – Bandes d'énergies de l'or calculées par Christensen et Seraphin [61]

Afin de déterminer les zones où l'on doit prendre en compte les transitions interbandes, il faut étudier les zones où les bandes électroniques coupent le niveau de Fermi. Ainsi, pour l'or, on peut isoler 2 transitions entre la bande p et d à étudier [62] :

- Une première transition $L_{4+} \rightarrow L_{4-}$ sur la zone L de Brillouin
- Une deuxième transition $X_{7+} \rightarrow X_{6-}$ sur la zone X de Brillouin

Les 2 figures suivantes représentent ces 2 transitions avec une approximation parabolique pour l'énergie, en incluant les masses effectives des bandes électroniques nécessaires aux calculs ultérieurs (figures 1.30) :

1.2. MODÈLE DE LA PERMITTIVITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

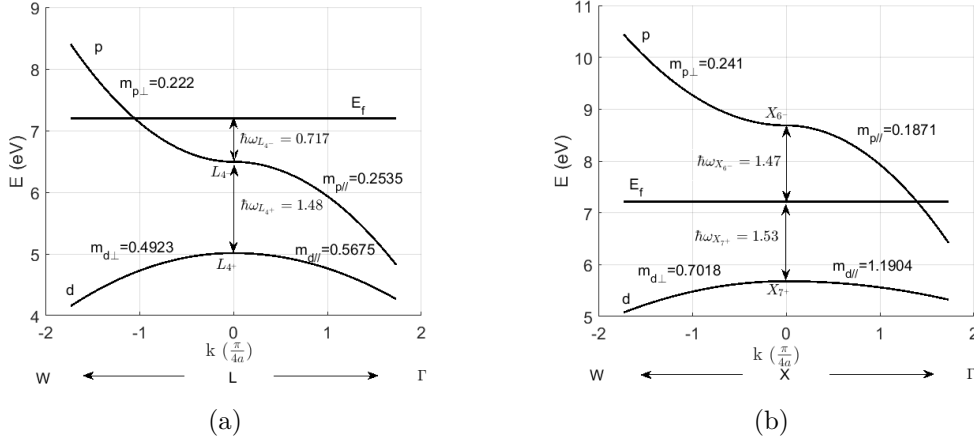


FIGURE 1.30 – Transitions des bandes L et X de l’or où les écarts d’énergies sont exprimés en eV et les masses effectives en fraction de la masse électronique. Le vecteur d’onde k est exprimé en unité de $\frac{\pi}{4a}$ où a est le paramètre de réseau de l’or (407 pm).

Pour obtenir ces figures, nous avons calculé la masse effective d’une bande donnée permettant de modéliser l’évolution de son énergie en fonction du vecteur d’onde (k), en utilisant l’approximation parabolique suivante :

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m_e^*} \quad (1.69)$$

Il suffit alors de connaître le diagramme de bande complet pour calculer les masses effectives des différentes bandes.

Une fois toutes ces données rassemblées, il devient possible d’utiliser le modèle développé par Rosei pour obtenir la permittivité. Ce modèle est basé sur le fait que la permittivité dépend du nombre d’électrons disponibles dans la bande d de valence et du nombre d’états vides dans le niveau de Fermi. Il relie la partie imaginaire de la permittivité à la distribution électronique :

$$\varepsilon_{ib}''(\hbar\omega, T_e) = \frac{\sqrt[3]{C}}{(\hbar\omega)^2} \cdot JDOS(\hbar\omega, T_e) \quad (1.70)$$

où C est un facteur de proportionnalité qui doit être déterminé expérimentalement (valeur de $2.12 \cdot 10^{-9}$ eV.m pour la zone L, voir chapitre 3) et $JDOS$ (Joint Density Of States) est la densité d’états jointes en $J^{-1} \cdot m^{-3}$ représentant le couplage entre les densités d’états des 2 bandes de la transition. Le $JDOS$ de la transition entre 2 bandes peut s’exprimer de la manière suivante :

$$JDOS(\hbar\omega, T_e) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} D(E, \hbar\omega)(1 - f(E, T_e))dE \quad (1.71)$$

Avec f la distribution de Fermi-Dirac qui dépend de la température électronique :

$$f(E, T_e) = \frac{1}{1 - e^{\frac{E-E_F}{k_B T_e}}} \quad (1.72)$$

D étant la distribution d'énergie de la densité jointe d'états en $J^{-2}.m^{-3}$, et $\hbar\omega$ l'énergie du photon utilisé pour la transition. Cette distribution d'énergie peut être calculée via la formule suivante (voir [57, 58, 59, 60] pour les détails du calcul) dans le cas de l'étude de la transition de la zone L :

$$D(E, \hbar\omega) = \frac{F}{16\pi^2\hbar^2 \sqrt{\frac{\hbar^2}{m_{p\perp}}(\hbar\omega - \hbar\omega_{L_{4+}} - \hbar\omega_{L_{4-}} - E) - \frac{\hbar^2}{m_{d\perp}}(\hbar\omega_{L_{4-}} + E)}} \quad (1.73)$$

avec les masses effectives des bandes électroniques calculées plus haut (Figure 1.30) et la masse effective globale F donnée par :

$$F = \sqrt{\frac{m_{d\parallel}m_{p\perp}m_{d\perp}m_{p\parallel}}{m_{d\parallel}m_{p\perp} + m_{d\perp}m_{p\parallel}}} \quad (1.74)$$

Afin de déterminer les bornes d'intégrations, on doit connaître l'énergie minimale et maximale que peut prendre un électron de la bande d après avoir été excité sur la bande p par un photon d'énergie $\hbar\omega$. Le schéma suivant représente graphiquement les positions de ces 2 énergies :

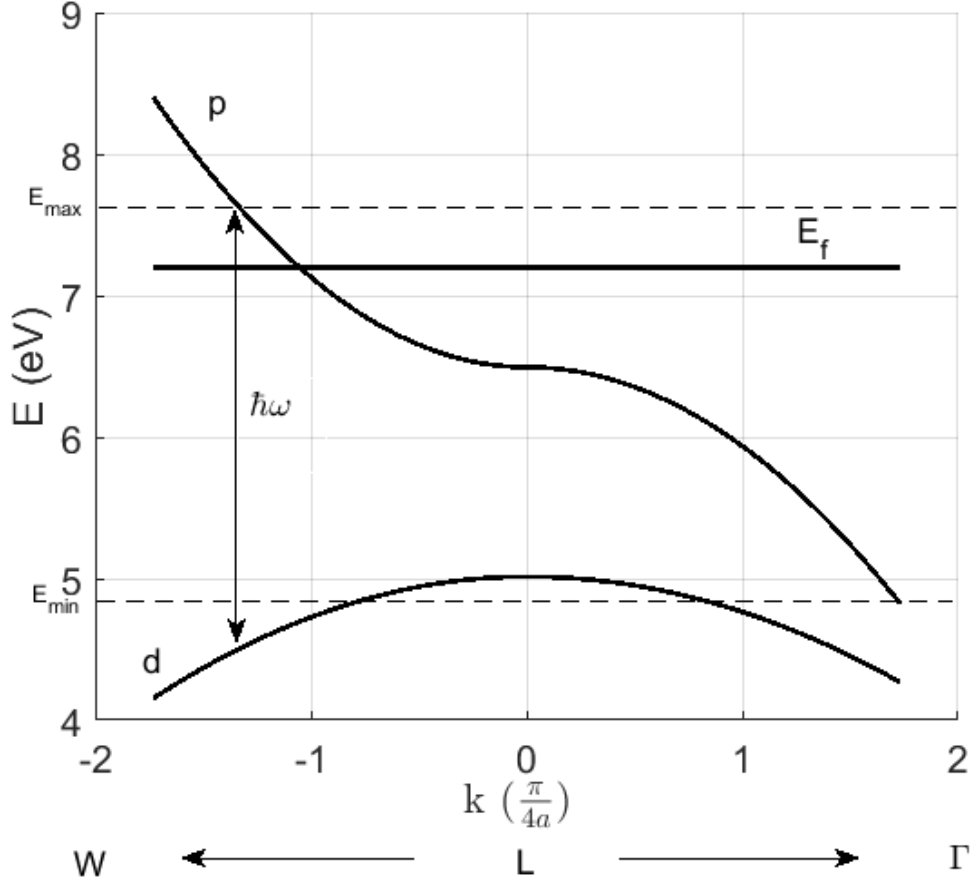


FIGURE 1.31 – Positionnement de l'énergie E_{max} et E_{min} pour la transition de la zone L

On peut calculer l'énergie maximale, dans le cadre de l'approximation parabolique sur la zone L, via les formules suivantes :

$$E_{max}(\hbar\omega) = -\hbar\omega_{L_{4-}} + \frac{m_{d\parallel}}{m_{d\parallel} - m_{p\parallel}}(\hbar\omega - \hbar\omega_{L_{4+}}) \text{ pour } \hbar\omega < \hbar\omega_{L_{4+}} \quad (1.75)$$

$$E_{max}(\hbar\omega) = -\hbar\omega_{L_{4-}} + \frac{m_{d\perp}}{m_{d\perp} + m_{p\perp}}(\hbar\omega - \hbar\omega_{L_{4+}}) \text{ pour } \hbar\omega > \hbar\omega_{L_{4+}} \quad (1.76)$$

Pour calculer l'énergie minimale, on peut utiliser l'énergie minimale de la bande p, l'énergie où la bande p et d se coupent expérimentalement ou via l'approximation parabolique, ou encore utiliser une formule utilisant une énergie suffisamment

inférieure à l'énergie maximale et inférieure au niveau de Fermi pour ne pas modifier le résultat de l'intégration ce qui est le cas de la formule utilisée par Rosei :

$$E_{min}(\hbar\omega) = -\hbar\omega_{L_{4-}} + \frac{\hbar^2}{2m_{p\parallel}} \left(\frac{\pi}{4a} \right)^2 + \frac{m_{p\perp}}{m_{p\perp} + m_{d\perp}} \left[\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{p\parallel}} - \frac{1}{m_{d\parallel}} \right) \left(\frac{\pi}{4a} \right)^2 + (\hbar\omega - \hbar\omega_{L_{4+}}) \right] \quad (1.77)$$

Dans le cas où $E_{max} < E_{min}$, aux très grandes longueurs d'ondes, on considère alors que $E_{max} = \max(E_{max}, E_{min})$. Cette considération est importante pour la convergence de certaines fonctions (intégration sur toutes les longueurs d'ondes). On peut observer un calcul du JDOS de la zone L de l'or sur la figure suivante (figure 1.32) :

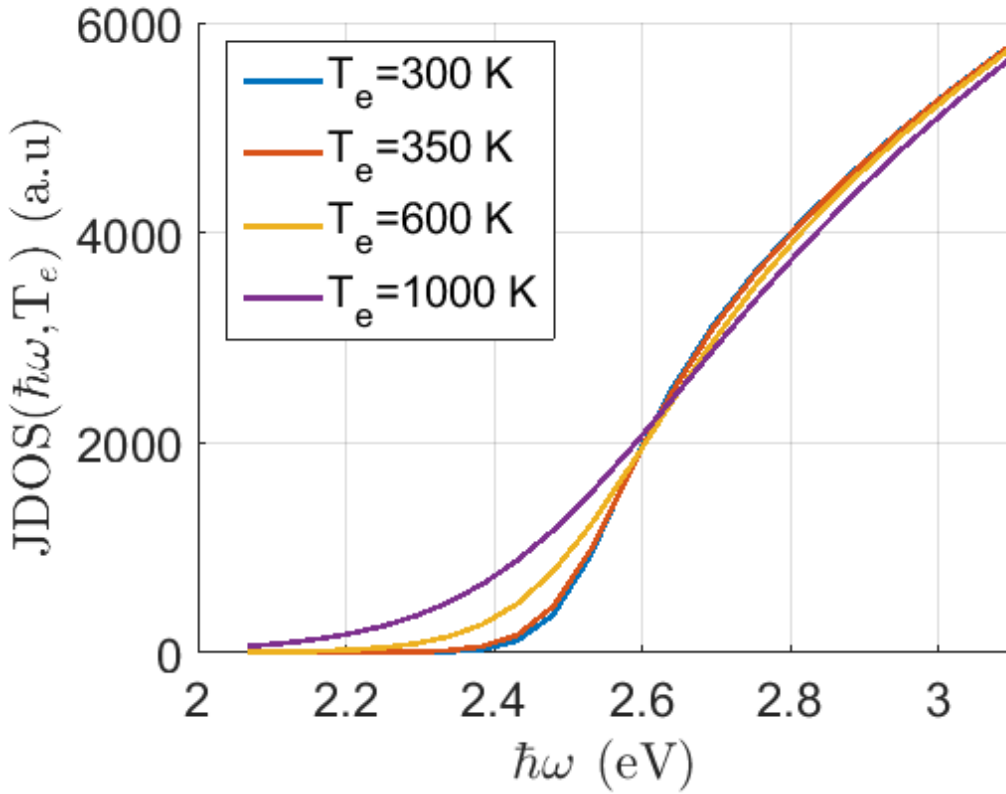


FIGURE 1.32 – JDOS de la zone L de l'or à différentes températures électroniques

L'ensemble de ces équations permet alors de calculer la variation de la partie imaginaire de la permittivité lorsque l'on change la température électronique de $T_{e,1}$ à $T_{e,2}$:

1.2. MODÈLE DE LA PERMITTIVITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon''_{ib} &= \varepsilon''_{ib}(\hbar\omega, T_{e,2}) - \varepsilon''_{ib}(\hbar\omega, T_{e,1}) \\ &= \frac{C}{(\hbar\omega)^2} \int_{E_{min}}^{E_{max}} D(E, \hbar\omega) (f(E, T_{e,1}) - f(E, T_{e,2}))\end{aligned}\quad (1.78)$$

Les variations de la partie imaginaire peuvent ensuite être utilisées pour calculer les variations de la partie réelle via les équations de Kramers-Kronig [63], une représentation graphique des résultats obtenus par cette formule est montré à la figure 1.33 :

$$\Delta\varepsilon'_{ib} = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\varepsilon''_{ib}(\omega') \frac{1}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.79)$$

avec P la valeur principale de Cauchy. On peut également utiliser la formule suivante pour éviter la discontinuité de la fonction et ainsi faciliter le calcul de l'intégrale :

$$\Delta\varepsilon'_{ib} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \Delta\varepsilon''_{ib}(\omega') - \omega \Delta\varepsilon''_{ib}(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.80)$$

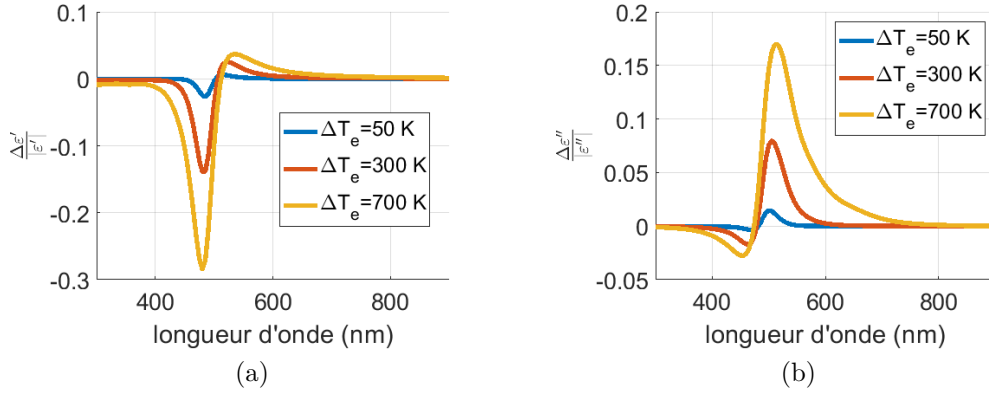


FIGURE 1.33 – (a) Exemple pour de l'or massif, de la contribution des transitions interbandes sur la variation de la partie réelle de la permittivité (b) contribution des transitions interbandes sur la variation de la partie imaginaire de la permittivité.

On voit que la contribution des transitions interbandes sur l'évolution de la permittivité avec la température électronique est significativement plus importante que celle des transitions intrabandes. Dans l'exemple de l'or massif, les parties réelles et imaginaires varient de plus de 10% lorsque la température électronique atteint 1000 K.

Pour effectuer les calculs pour la transition de la zone X, il suffit d'effectuer les changements de variables suivant :

$$\hbar\omega_{L_{4+}} = \hbar\omega_{X_{7+}} + \hbar\omega_{X_{6-}} \quad (1.81)$$

$$\hbar\omega_{L_{4-}} = -\hbar\omega_{X_{6-}} \quad (1.82)$$

Avec ces changements de variables, on peut alors calculer l'impact de la zone X sur la permittivité pour peu que l'on connaisse le facteur C correspondant. Le rapport entre les 2 valeurs de ce paramètre a été mesuré expérimentalement [62] et représente la force de la transition. On a :

$$\left(\frac{C_X}{C_L}\right)^3 = 0.37 \quad (1.83)$$

On peut comparer l'impact des transitions sur les zones X et L sur la variation de la permittivité, en fonction de la longueur d'onde, pour une température électronique de $1000^\circ K$ (figure 1.34) :

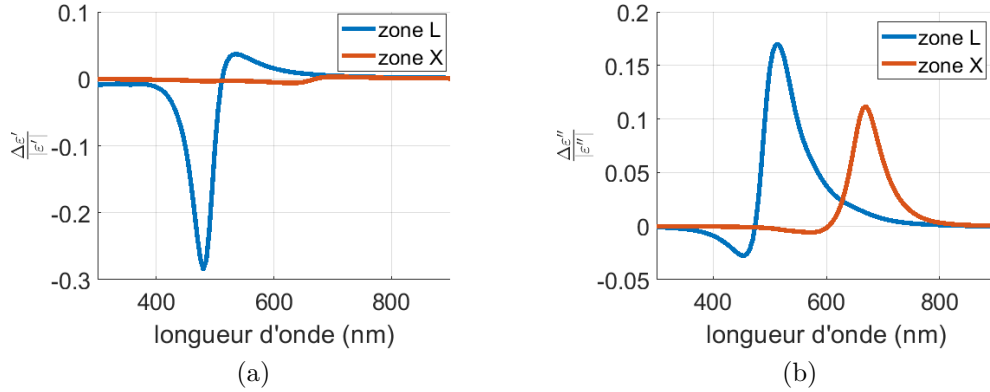


FIGURE 1.34 – (a) Exemple pour de l'or massif, de la contribution des transitions interbandes X et L sur la variation de la partie réelle de la permittivité (b) contribution des transitions interbandes X et L sur la variation de la partie imaginaire de la permittivité.

On remarque que l'influence de la zone X est quasiment négligeable pour les longueurs d'onde inférieures à 600 nm. A plus grande longueur d'onde, la zone X a un effet faible sur la partie réelle de la permittivité (fig 1.34) et elle aura donc un impact négligeable sur les variations du spectre optique de l'or avec la température.

Effet des électrons non thermalisés sur la permittivité

Une autre influence sur la permittivité vient de la partie non thermalisée des électrons qui complexifie la fonction de distribution des électrons [30]. En effet, les électrons non-thermalisés sont par définition hors équilibre ce qui a pour effet de modifier la distribution de Fermi en déplaçant tous les électrons d'énergie inférieure au niveau de Fermi pouvant être excités par la pompe à une énergie supérieure au niveau de Fermi. Ce phénomène peut être mis en équation sous la forme suivante :

$$f(E, T_e, N) = f_{fermi}(E, T_e) + A_{NT}(T_e, N).D_{f_{NT}}(E, T_e) \quad (1.84)$$

$$D_{f_{NT}}(E, T_e) = [f_{fermi}(E - \hbar\omega_p, T_e)(1 - f_{fermi}(E, T_e)) - f_{fermi}(E, T_e)(1 - f_{fermi}(E + \hbar\omega_p, T_e))] \quad (1.85)$$

avec N la densité d'énergie non thermalisée. L'application de ces formules donne alors une distribution des électrons en escalier dont le début et la fin sont contrôlés par la longueur d'onde utilisée pour exciter le matériau (figure 1.35).

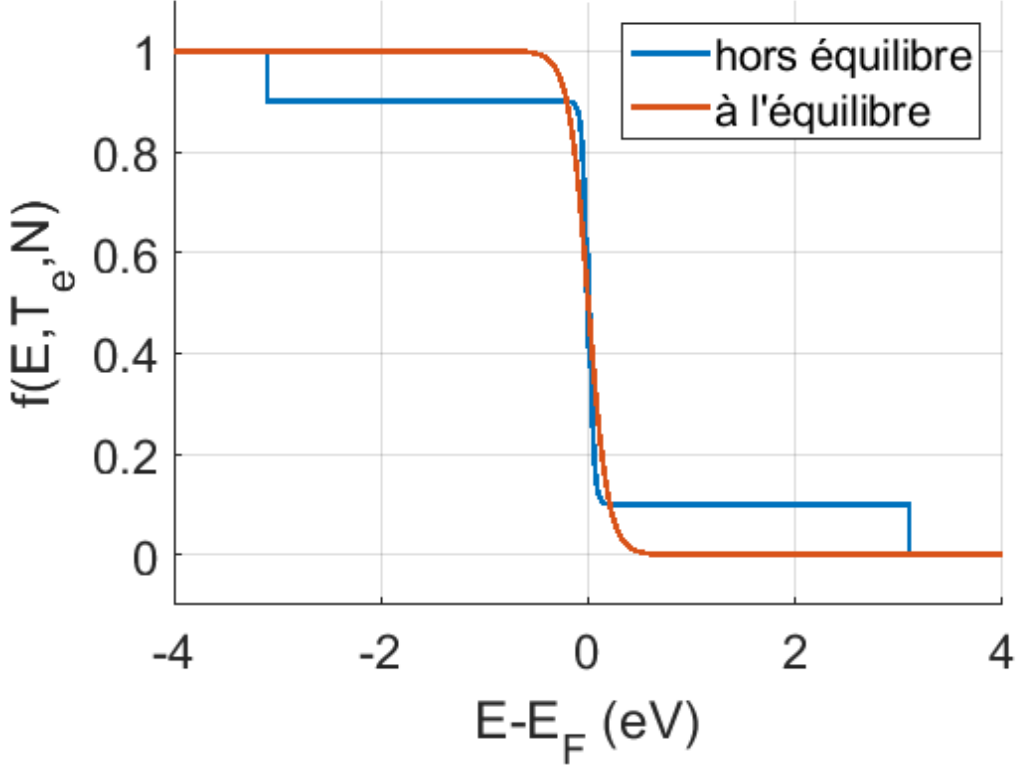


FIGURE 1.35 – Exemple de distribution électronique hors équilibre thermique et à l'équilibre thermique à $T_e=1000$ K. L'amplitude de la variation hors équilibre a été amplifiée afin d'améliorer la visibilité de la figure

avec $A_{NT}(T_e, N)$ un facteur de proportionnalité permettant de normaliser l'impact créé sur la distribution électronique de l'énergie non thermalisée N par celui qui sera obtenu une fois la thermalisation atteinte, tandis que $\hbar\omega_p$ correspond à l'énergie des photons utilisée pour exciter l'échantillon. Il faut alors résoudre l'équation suivante afin de calculer $A_{NT}(T_e, N)$.

$$A_{NT}(T_e, N) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F) \cdot [f_{fermi}(E, T_{e,NT}) - f_{fermi}(E, T_e)] \cdot g(E) \cdot dE}{\int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F) \cdot \Delta f_{NT}(E, T_e, N) \cdot g(E) \cdot dE} \quad (1.86)$$

où $T_{e,NT}$, la température électronique qui sera obtenue une fois que les électrons non thermalisés auront atteint un équilibre et pouvant s'exprimer ainsi :

$$N = \int_{T_e}^{T_{e,NT}} C_e(T) dT \implies T_{e,NT} = \sqrt{T_e^2 + \frac{2 \cdot N}{\gamma}} \quad (1.87)$$

1.2. MODÈLE DE LA PERMITTIVITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Ce facteur de proportionnalité A_{NT} est une fonction croissante de l'énergie non thermalisée comme on peut le voir sur la figure suivante (figure 1.36) :

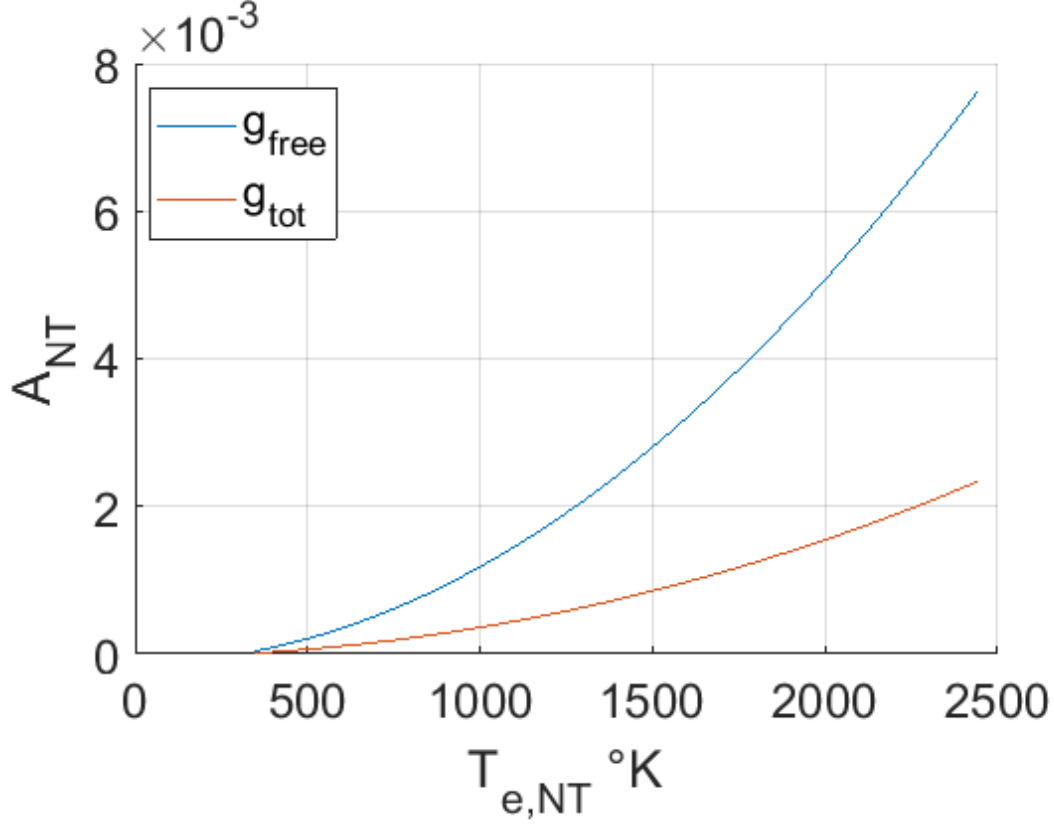


FIGURE 1.36 – Evolution du facteur de proportionnalité A_{NT} en fonction de $T_{e,NT}$.

A noter que suivant la densité d'états électroniques utilisée (libre ou totale) on observe une différence de valeur importante. Néanmoins, tout comme pour le temps caractéristique des collisions électron-électron nous utiliserons par la suite les résultats obtenus via la densité électronique des électrons libres.

Pour calculer l'impact des électrons non thermalisés sur la permittivité, il suffit d'inclure cette nouvelle distribution (équation 1.84) dans les calculs de transitions (en particulier la transition L pour l'or). La figure 1.37 illustre la contribution de cet effet sur la permittivité.

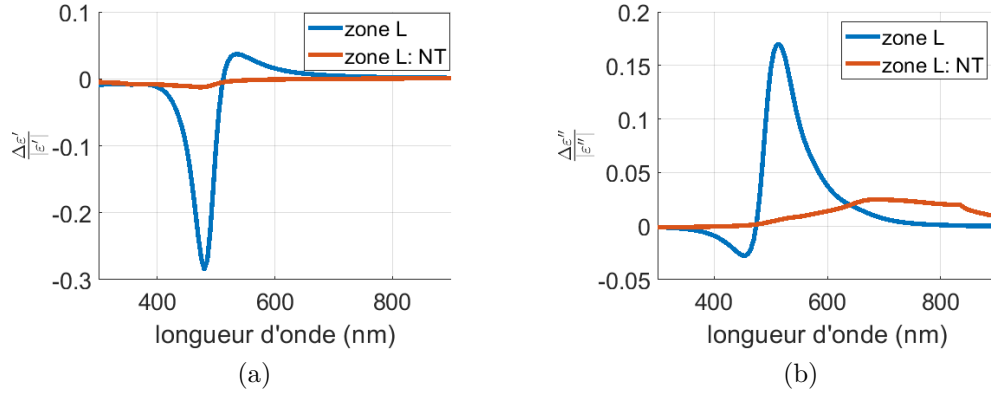


FIGURE 1.37 – Comparaison de l'impact de la transition interbande L avant et après thermalisation (a) sur la variation de la partie réelle de la permittivité (b) contribution sur la variation de la partie imaginaire de la permittivité.

On observe que l'impact sur la permittivité des électrons non thermalisés est bien plus faible que l'impact qu'ils auront une fois thermalisés et que l'effet se situe à hautes longueurs d'onde. Il s'agira donc d'un phénomène relativement négligeable pour les longueurs d'onde inférieures à 600 nm. En pratique, comme il est par ailleurs nécessaire de modéliser ces électrons non thermalisés (électrons balistiques) pour pouvoir correctement décrire la répartition de chaleur aux temps courts, nous avons décidé malgré tout d'inclure cette correction mineure à la permittivité dans le modèle.

En conclusion, nous avons établi pour le cas de l'or qui nous intéresse, que le modèle nécessaire et suffisant de la permittivité et de son évolution avec la température devait inclure :

- Les transitions intrabandes modélisées par Drude
- Les transitions interbandes L et X par un calcul simplifié du JDOS, en tenant compte de la courbure en énergie des bandes et la contribution des électrons non thermalisés de la bande L.

Afin d'utiliser ce modèle de la permittivité tout en conservant un temps de calcul raisonnable, on génère une base de données pour le métal considéré (l'or dans notre cas). Cette base contient des valeurs discrètes calculées de la permittivité en fonction de la longueur d'onde, de la température électronique ainsi que la distance entre la bande p et d (qui est susceptible de différer suivant le type d'or utilisé, ou encore de sa méthode de dépôt comme nous le verrons dans le troisième chapitre). Les pas des paramètres de calculs entre chaque points ayant été choisis afin de pouvoir effectuer une interpolation linéaire de la valeur de la permittivité.

Cette base de donnée permet alors d'effectuer bien plus rapidement tous les calculs nécessaires à la modélisation de la permittivité. Les détails de cette implémentation numérique seront décrits en fin de chapitre 2.

1.2.3 Mesures expérimentale de la permittivité

Afin de modéliser l'évolution de la permittivité en fonction de la température, nous venons de voir qu'il faut prendre en compte les diverses dépendances de la permittivité évoquées dans l'état de l'art (modèle de Drude et variations interbandes). Toutefois, les variations de la permittivité en fonction de la température de réseau ne sont pas prises en compte par ces modèles. Le manque de données dans la littérature [64] nous a conduit à évaluer expérimentalement ces variations par ellipsométrie. Ces expériences ont été menées par Jean-François Bryche et Philippe Gogol.

L'ellipsométrie est une technique optique consistant à mesurer la modification de la polarisation d'un faisceau lumineux lors de sa réflexion sur un échantillon. Un faisceau incident est polarisé linéairement via un polariseur et on obtient un faisceau réfléchi polarisé elliptiquement via la réflexion sur l'échantillon (figure 1.38) :

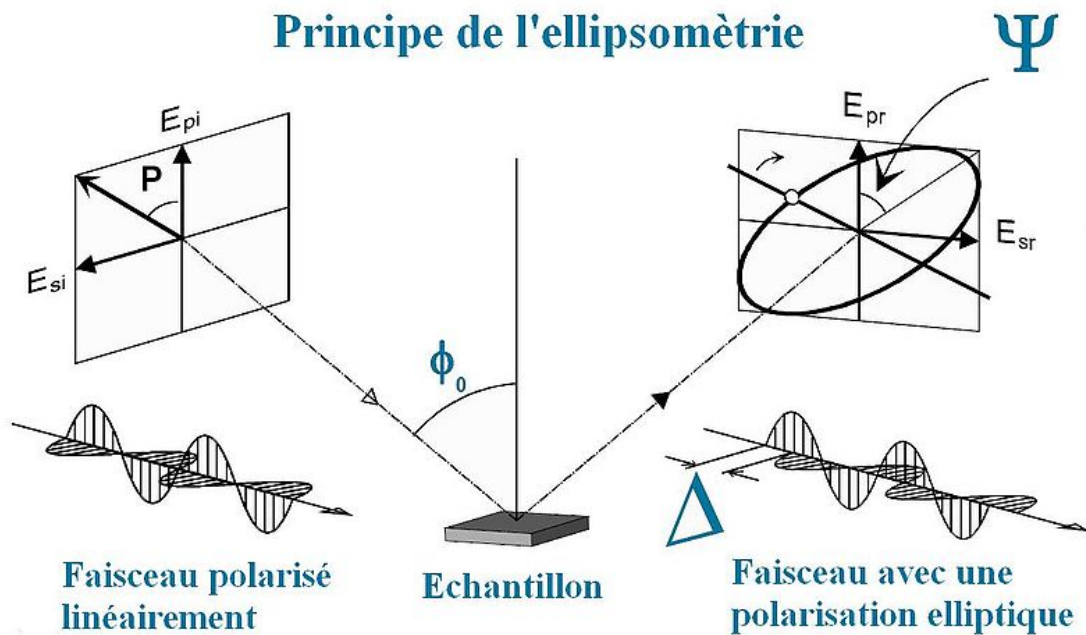


FIGURE 1.38 – Principe de l'ellipsométrie (source : www.wikipedia.org)

L'ellipsomètre va mesurer 2 valeurs Ψ (caractérise la rotation de l'ellipse sur

son axe) et Δ (caractérise l'ellipticité de l'ellipse) appelées angles ellipsométriques permettant de caractériser la polarisation elliptique obtenue ainsi que les coefficients de réflexions de l'échantillon, ces 2 angles ne dépendent que de l'échantillon, la longueur d'onde du faisceau lumineux et de l'angle d'incidence du faisceau. Ces 2 angles peuvent être définis de la sorte :

$$\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad (1.88)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (1.89)$$

avec $r_p = |r_p| \cdot e^{i\delta_p}$ le coefficient de réflexion transverse magnétique (champs magnétique suivant le plan de l'échantillon) et $r_s = |r_s| \cdot e^{i\delta_s}$ le coefficient de réflexion transverse électrique (champs électrique suivant le plan de l'échantillon). Une fois ces 2 angles mesurés on peut calculer l'indice de l'échantillon via la formule suivante (dans le cas où l'échantillon est suffisamment épais) :

$$n = n_0 \cdot \tan(\Phi_0) \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}}{1 + \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}} \right)^2 \cdot \tan(\Phi_0)^2} \quad (1.90)$$

Cette technique de mesure a pour avantage d'être non-destructive, d'être très précise pour des échantillons d'une centaine de nanomètres et de pouvoir être appliquée sur tout le spectre optique.

On peut voir ci-dessous (figure 1.39) une série de mesures de l'indice optique en fonction de la température et de la longueur d'onde faite sur une lame d'or de 150 nm. On observe que la partie réelle de l'indice de l'or n'évolue quasiment pas sur la gamme de température étudiée. La partie imaginaire elle, présente une évolution relativement linéaire, bien que cette mesure soit assez bruitée.

1.2. MODÈLE DE LA PERMITTIVITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

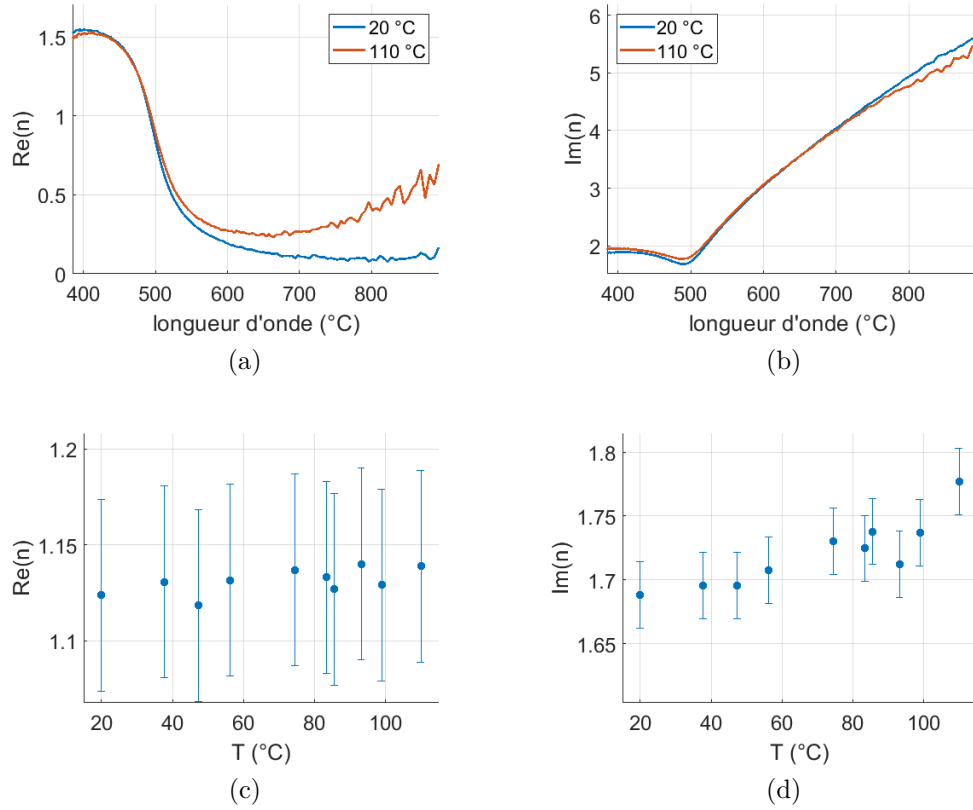


FIGURE 1.39 – Parties réelle et imaginaire de l'indice optique mesurées sur un film de 150 nm d'or en utilisant un ellipsomètre. Évolution en fonction de la température à 486 nm.

Pour que le modèle soit complet, une connaissance de la valeur de la permittivité en fonction de l'épaisseur de la couche serait nécessaire. La figure idéale serait une nappe comportant la variation de la permittivité en fonction de l'épaisseur et de la température. Expérimentalement, ceci est compliqué à réaliser car les films très minces donnent des signaux très faibles. D'autre part, l'ellipsomètre que nous avons utilisé n'était pas forcément optimisé pour ces mesures en températures. On verra au chapitre 3 que cela nous a conduit à ajouter comme paramètre libre du modèle une correction à cette dépendance de la permittivité en fonction de la température de réseau afin de mieux modéliser les effets d'épaisseur dans les films d'or.

Chapitre 2

Modèle numérique

Nous venons de voir toute la base théorique servant à la description des phénomènes thermiques pouvant se produire dans les métaux et il est possible de trouver dans la littérature de nombreuses utilisations partielles de cette théorie. Toutefois beaucoup d'articles sur les phénomènes thermiques se focalisent sur un modèle théorique, sans chercher à le confronter quantitativement aux expériences et se contentant d'une description qualitative des phénomènes. On pourra néanmoins trouver des travaux cherchant à modéliser de manière plus quantitative des résultats expérimentaux, mais souvent avec de nombreuses approximations restreignant l'utilité du modèle à des cas bien précis. Les approximations utilisées les plus courantes sont les suivantes :

- Une conduction thermique négligée (à la fois dans le métal et dans l'environnement) ce qui ne permet pas de modéliser les disparités de température à l'intérieur d'échantillons de grandes tailles (quelques centaines de nanomètres ou plus) ainsi que les pertes d'énergies dans les milieux entourant l'échantillon [49].
- Un temps de thermalisation des électrons qui est supposé nul [65]. Or nous avons vu dans le chapitre précédant qu'il a un impact important sur la température électronique maximale pouvant être atteinte. Cette approximation est valide uniquement dans le cas de très hautes fluences.
- Le déplacement des électrons balistiques est souvent négligé. Or ce phénomène change de manière significative la distribution de température dans un échantillon de grande taille (quelques centaines de nanomètres ou plus) [65, 49, 27].
- La couche d'accroche est souvent négligée due à sa très faible épaisseur [49, 27]. Or son impact sur le comportement thermique d'un échantillon peut être très important, que ce soit pour les films ou les nanostructures.
- L'utilisation d'une relation proportionnelle entre la température électro-

nique d'un échantillon et ses variations de réflectivité ou de transmission [49, 26] négligeant ainsi toute la modélisation de la permittivité. Cette approximation est uniquement vraie dans le cadre de faibles fluences.

- D'un point de vue expérimental, l'usage de fluences très faibles empêche de valider les modèles étudiés sur de larges gammes de températures [49, 27].
- Il est important d'utiliser des longueurs d'ondes de pompe et de sonde appropriées, ce qui n'est pas toujours le cas dû à des limitations techniques. Ainsi de nombreuses expériences sur l'or utilisent une excitation à 800 nm ce qui est loin de la bande d'absorption de l'or (< 500 nm) et observent les résultats expérimentaux à une longueur d'onde unique ce qui empêche de sélectionner la longueur d'onde optimale [65, 49].

Bénéficiant d'un environnement expérimental favorable, nous avons donc souhaité compléter la littérature existante en développant un modèle numérique plus abouti. Ce modèle devait pouvoir réaliser des études quantitatives sur l'évolution de la température dans des structures métalliques pouvant être comparées à des spectres optiques mesurés via une mesure pompe sonde. La faible résolution spatiale du montage nous limite à l'étude de réseau de nanostructures et empêche l'étude de la structure isolée [66]. L'avantage de l'étude de la structure isolée est qu'elle permet de s'affranchir de l'effet de moyenne sur le réseau en particulier lié aux défauts de fabrication.

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment modéliser l'évolution de la température électronique et de réseau via un modèle à 2 températures. Nous avons ensuite établi la dépendance des divers paramètres physiques d'un matériau, tels que la permittivité, à la température électronique et de réseau. Les équations du chapitre précédent ont ensuite été intégrées dans un modèle thermoplasmonique numérique dont on peut trouver un schéma de principe ci-dessous (figure 2.1) :

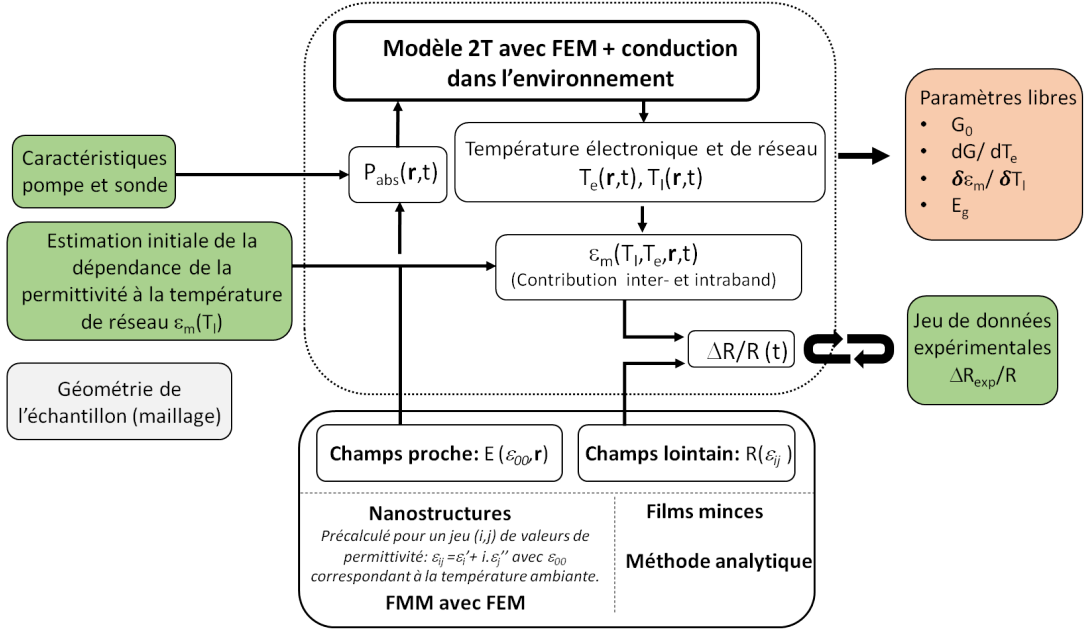


FIGURE 2.1 – Diagramme des différentes étapes de l'algorithme utilisé pour ajuster le modèle à un ensemble $\frac{\Delta R_{exp}}{R}$ de courbes expérimentales de variation de réflectivité relative mesurées à différentes fluences et délais pompe-sonde. La géométrie et composition de l'échantillon sont décrites par un multicouche 1D ou 3D FEM. L'algorithme utilise le modèle décrit au chapitre 1, avec un nombre limité de paramètres libres pour des conditions expérimentales données, afin d'estimer la distribution de température électronique et de réseau. Cela permet alors de calculer la distribution de permittivité du métal et donc de la réflectivité et absorption de l'échantillon.

L'objectif de ce modèle est de pouvoir reproduire les modifications expérimentales de la réflectivité et de transmission induites par l'excitation femtoseconde d'un échantillon. Comme nous allons le voir par la suite, afin de prendre en compte la géométrie des échantillons nous utiliserons un maillage 3D de nos échantillons qui consiste à décomposer nos structures en une multitude de petits volumes. Il reste donc à décrire comment utiliser la permittivité pour calculer les spectres optiques d'un échantillon ainsi qu'à décrire l'application de notre modèle à 2 températures complet à ce maillage 3D. Enfin nous terminerons en décrivant quelques procédures à appliquer pour diminuer le temps de calculs des simulations numériques.

2.1 Modèle électromagnétique

On va commencer par décrire le volet électromagnétique du code numérique. En supposant la distribution de permittivité connue dans l'échantillon, ce code électromagnétique doit permettre d'obtenir :

- La répartition spatiale de l'absorption dans l'échantillon qui servira de terme source à notre modèle à 2 températures via l'absorption de la pompe
- Les spectres optiques de réflexion et de transmission d'un échantillon qui seront le cœur de la mesure des expériences pompe-sonde

Le calcul de la répartition spatiale de l'absorption d'un échantillon est basé sur le champ électrique local de l'échantillon. Ce lien peut être démontré via les équations de Maxwell. En effet dans les métaux, lorsqu'aucun courant n'est appliqué, la puissance instantanée cédée par une onde électromagnétique correspond au travail entre le champ électrique et le courant de polarisation créé par cette onde électromagnétique :

$$P_{inst,abs}(r, t) = \vec{j}_{pol} \cdot \vec{E}_{loc} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \cdot \vec{E}_{loc} \quad (2.1)$$

avec $\vec{P} = \varepsilon_0(1 + \varepsilon)\vec{E}_{loc}$ le vecteur polarisation de l'onde électromagnétique. En effectuant une moyenne temporelle de la partie réelle de cette expression, on obtient alors la formule suivante qui nous permet de faire le lien entre puissance absorbée par unité de volume et champs électriques locaux de l'échantillon.

$$P_{abs,V}(r, t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \omega |\vec{E}_{loc}(r, t)|^2 \varepsilon_m''(r, t) \quad (2.2)$$

Le terme $\varepsilon_m''(r, t)$ est la partie imaginaire de la permittivité du métal et ω est la fréquence d'excitation. Un exemple d'application simple de cette formule est le calcul de l'absorption du champ électromagnétique dans un métal semi-infini en incidence normale. Dans ce cas précis, l'amplitude du champ électrique à une distance d de la surface peut s'exprimer suivant la formule :

$$E_{loc}(d) = E_{loc}(0) \cdot e^{-\frac{2\pi \Im(n) \cdot d}{\lambda}} \cdot e^{\frac{2i\pi \Re(n) \cdot d}{\lambda}} \quad (2.3)$$

Le pourcentage d'énergie absorbée entre la surface et une distance d peut s'exprimer par le rapport de la somme intégrale de la puissance absorbée par la puissance incidente (vecteur de Poynting $\langle \Pi \rangle$) :

$$\begin{aligned}
 A(d) &= \frac{\int_0^d P_{abs,V}(z).dz}{\langle \Pi \rangle} \\
 &= \frac{\int_0^d \frac{1}{2} \varepsilon_0 \omega |E_{loc}(0)|^2 . e^{-\frac{4\pi \Im(n).z}{\lambda}} . \varepsilon_m'' . dz}{\frac{1}{2} \varepsilon_0 c |E_{loc}(0)|^2 \Re(n)} \\
 &= \int_0^d \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon_m''}{\Re(n)} . e^{-\frac{4\pi \Im(n).z}{\lambda}} . dz \\
 &= \frac{\varepsilon_m''}{2\Re(n)\Im(n)} . (1 - e^{-\frac{4\pi \Im(n).d}{\lambda}}) \\
 &= 1 - e^{-\frac{4\pi \Im(n).d}{\lambda}}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Sachant que l'on a $\varepsilon_m'' = 2\Re(n)\Im(n)$, on retrouve alors une formule bien connue de l'absorption de l'énergie dans un métal. Toutefois, cette formule n'est pas utilisable dans notre cas car les échantillons ne peuvent être considérés comme semi-infinis et la permittivité est inhomogène dans l'épaisseur en raison de la distribution de température. On doit donc utiliser l'équation dans chaque volume élémentaire du maillage ce qui implique de connaître le champ local en tout point.

Afin de réaliser notre second objectif qui est le calcul des spectres optiques de réflexions et de transmissions de nos échantillons, un calcul des champs électromagnétiques peut également être utilisé. En effet, en connaissant le champ électromagnétique réfléchi et transmis de nos échantillons, il devient facile de déterminer la transmission et la réflexion de ces mêmes échantillons.

En résumé, l'objectif de notre modèle électromagnétique est de pouvoir modéliser le champ électromagnétique local et lointain de nos échantillons. Pour ce faire nous distinguerons 2 cas d'étude :

- Le cas de couches planes de métaux qui peut être rapidement modélisées via une méthode inspirée de la méthode de Rouard (voir 2.1.1)
- Le cas de nanostructures, qui est bien plus complexe à modéliser via une approche hybride combinant les éléments finis (FEM) avec une méthode modale de Fourier (FMM) [67]

Cette distinction a été effectuée afin d'économiser du temps de calcul : même si le cas des couches planes de métaux pourrait être résolu de la même manière que le cas des structures, le temps de calcul entre ces 2 méthodes est très différent. Nous avons donc décidé d'utiliser une méthode plus simple et rapide pour le cas des couches planes.

2.1.1 Film plan

Il est possible de calculer de manière analytique la répartition du champ électrique ainsi que les différents spectres optiques d'un film métallique en utilisant un algorithme inspiré par la méthode implémentée par Rouard [68]. Elle est basée sur l'application des coefficients de Fresnel dans un échantillon multicouche, y compris si celui-ci contient des métaux et donc des permittivités présentant des parties imaginaires non nulles. Afin de pouvoir modéliser cette répartition, je vais aborder les points suivants :

- Réflexion et transmission du champ électromagnétique à une interface
- Propagation d'une onde plane dans un milieu absorbant
- Implémentation du code dans le cas d'une superposition de couches métalliques
- Implémentation du code dans le cadre de nos expériences

Réflexion et transmission du champ électromagnétique à une interface

Pour commencer, nous allons rappeler les règles de la réflexion et de la transmission d'une onde plane suivant 2 polarisations linéaires :

- Champ électrique polarisé perpendiculairement au champ d'incidence noté polarisation transverse électrique (TE)
- Champ magnétique polarisé perpendiculairement au champ d'incidence noté polarisation transverse magnétique (TM)

Connaître le comportement de ces 2 polarisations orthogonales est suffisant pour connaître le comportement de toutes les autres polarisations en travaillant dans la base formée par ces polarisations linéaires. On peut voir sur les schémas suivants les 2 configurations que nous étudierons (figure 2.2) :

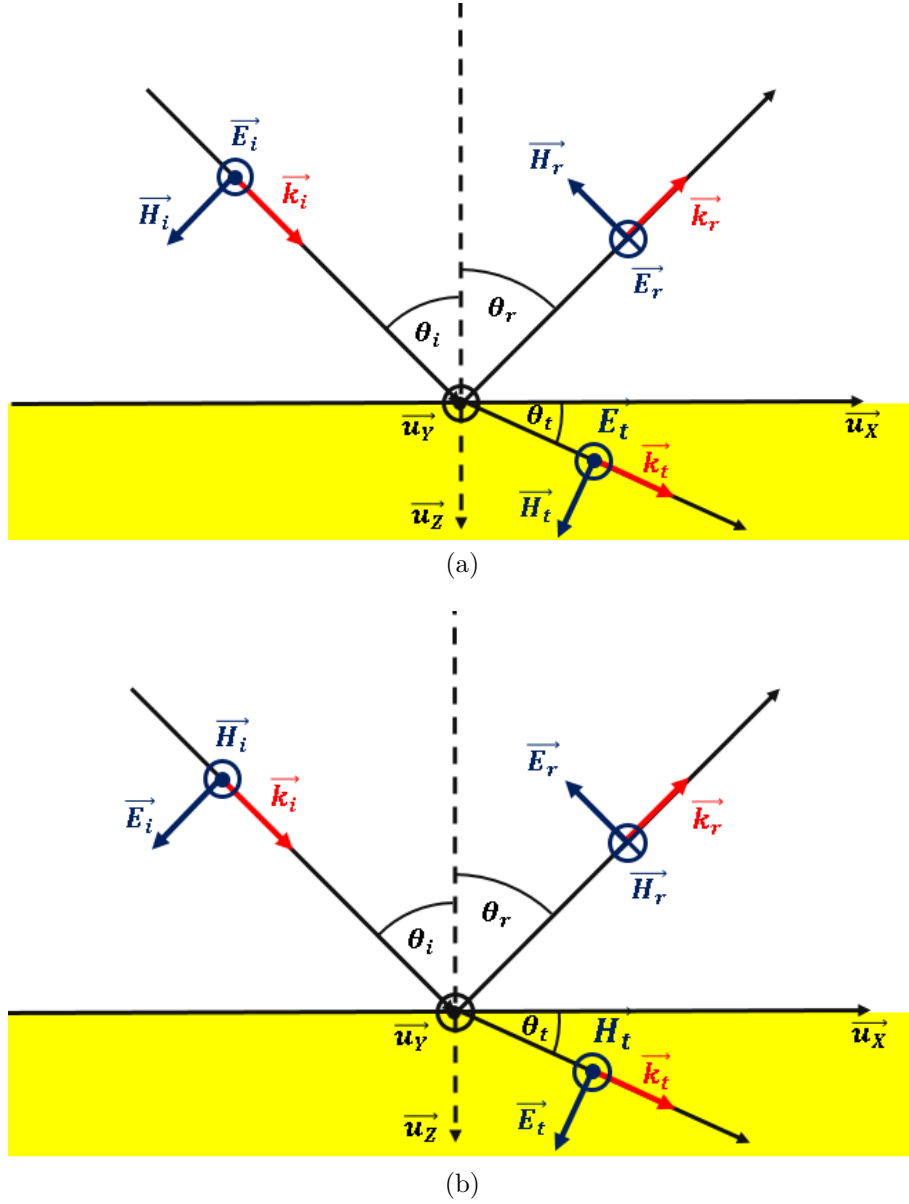


FIGURE 2.2 – Schéma représentant la propagation d'un champ électromagnétique au contact d'une interface pour une polarisation TE (a) et TM (b)

2.1. MODÈLE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

D'après les lois de Snell-Descartes, nous avons les 2 relations angulaires suivantes permettant de relier l'angle d'incidence (θ_i) à l'angle de réflexion (θ_r) et de transmission (θ_t) via l'indice optique n des milieux mis en jeu :

$$\theta_i = \theta_r \quad (2.5)$$

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (2.6)$$

Dans le cas des matériaux absorbants tels que les métaux, les indices optiques sont complexes et donc les angles ainsi que des coefficients de réflexions et de transmissions également. Les coefficients de réflexions r et de transmissions t sont définis via le rapport des champs réfléchis et transmis par le champ incident, avec E le champs électrique et H le champ magnétique.

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{H_r}{H_i} \quad (2.7)$$

$$t = \frac{E_t}{E_i} = \frac{H_t}{H_i} \quad (2.8)$$

Étant donné que l'on étudie le cas d'une onde plane, on peut alors exprimer le champ électrique et le champ magnétique d'une onde plane TE via :

$$\vec{E} = E \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \cdot \vec{u}_Y \quad (2.9)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0 \omega} \vec{k} \wedge \vec{E} \quad (2.10)$$

avec k le vecteur d'onde de l'onde plane en m^{-1} , ω la pulsation de l'onde plane en s^{-1} et E l'amplitude complexe de l'onde plane. Sachant qu'à une interface, les composantes tangentielles du champ électrique et magnétique sont continues ; on a alors pour la polarisation TE :

$$\begin{cases} E_i + E_r = E_t \\ -H_i \cdot \cos(\theta_i) + H_r \cdot \cos(\theta_i) = -H_t \cdot \cos(\theta_t) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 1 + r_{TE} = t_{TE} \\ k_{iz}(1 - r_{TE}) = k_{tz}t_{TE} \end{cases} \quad (2.11)$$

Ce qui nous permet d'obtenir les coefficients de réflexion et de transmission via les 2 formules suivantes :

$$r_{TE} = \frac{k_{iz} - k_{tz}}{k_{iz} + k_{tz}} = \frac{n_i \cos(\theta_i) - n_t \cos(\theta_t)}{n_i \cos(\theta_i) + n_t \cos(\theta_t)} \quad (2.12)$$

$$t_{TE} = \frac{2k_{iz}}{k_{iz} + k_{tz}} = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_i) + n_t \cos(\theta_t)} \quad (2.13)$$

En réutilisant la même méthodologie, on peut résoudre le cas de la polarisation TM où l'on a pour une onde plane :

$$r_{TM} = \frac{k_i \cos \theta_t - k_t \cos \theta_i}{k_i \cos \theta_t + k_t \cos \theta_i} = \frac{n_i \cos(\theta_t) - n_t \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_t) + n_t \cos(\theta_i)} \quad (2.14)$$

$$t_{TM} = \frac{2k_i \cos \theta_i}{k_i \cos \theta_t + k_t \cos \theta_i} = \frac{2n_i \cdot \cos(\theta_i)}{n_i \cdot \cos(\theta_t) + n_t \cdot \cos(\theta_i)} \quad (2.15)$$

Finalement, à l'interface on a une transmission et une réflexion de l'énergie égale au rapport des irradiances transmises et réfléchies, où pour une onde plane, on a :

$$I = \langle \vec{\Pi} \rangle \cos \theta = \frac{n \epsilon_0 c}{2} |E|^2 \cos \theta \quad (2.16)$$

avec $\langle \vec{\Pi} \rangle$ la moyenne temporelle du vecteur de Poynting, ce qui nous permet d'obtenir les coefficients de transmission et de réflexion de l'énergie transmise :

$$R = \Re \left(\frac{I_r}{I_i} \right) = |r|^2 \quad (2.17)$$

$$T = \Re \left(\frac{I_t}{I_i} \right) = \Re \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) |t|^2 \quad (2.18)$$

Où r et t sont r_{TE} ou r_{TM} et t_{TE} ou t_{TM} selon la composante étudiée.

Propagation du champ électromagnétique sur de multiples interfaces

Maintenant que nous avons vu comment traiter en réflexion et en transmission le cas d'une interface unique ainsi que la propagation d'une onde plane dans un milieu, nous allons pouvoir étudier le cas des interfaces multiples. L'objectif de cette section est de réussir à calculer le champ électrique dans toutes les couches des matériaux étudiés afin de pouvoir calculer la réflexion globale et la transmission globale du système, ainsi que l'absorption de chaque couche de matériaux, en prenant en compte les réflexions et transmissions multiples de l'échantillon.

Tout d'abord, nous allons fixer les paramètres nécessaires à la résolution du problème multicouche en posant N le nombre de couche étudiées. On a alors :

- 2 milieux extérieurs considérés comme étant semi-infinis au-dessus et en dessous de l'échantillon (milieux 1 et N+2)
- Un angle d'incidence (θ_1) et un milieu d'incidence (un des 2 milieux extérieur)
- Une longueur d'onde λ
- N+1 interfaces entre milieux différents

- $N+2$ valeurs d'indices optiques (n_i) prises à la longueur d'onde λ et pouvant être complexes
- N épaisseurs (d_i) donnant l'épaisseur des différentes couches

Afin de calculer le champ électrique en chaque point de l'échantillon, il faut connaître en détail le champ électrique sur toutes les interfaces. Pour ce faire, on peut affecter à chaque interface 4 valeurs représentant l'amplitude complexe des champs incidents à l'interface ainsi que ceux sortant de l'interface comme représenté sur le schéma suivant (figure 2.3) :

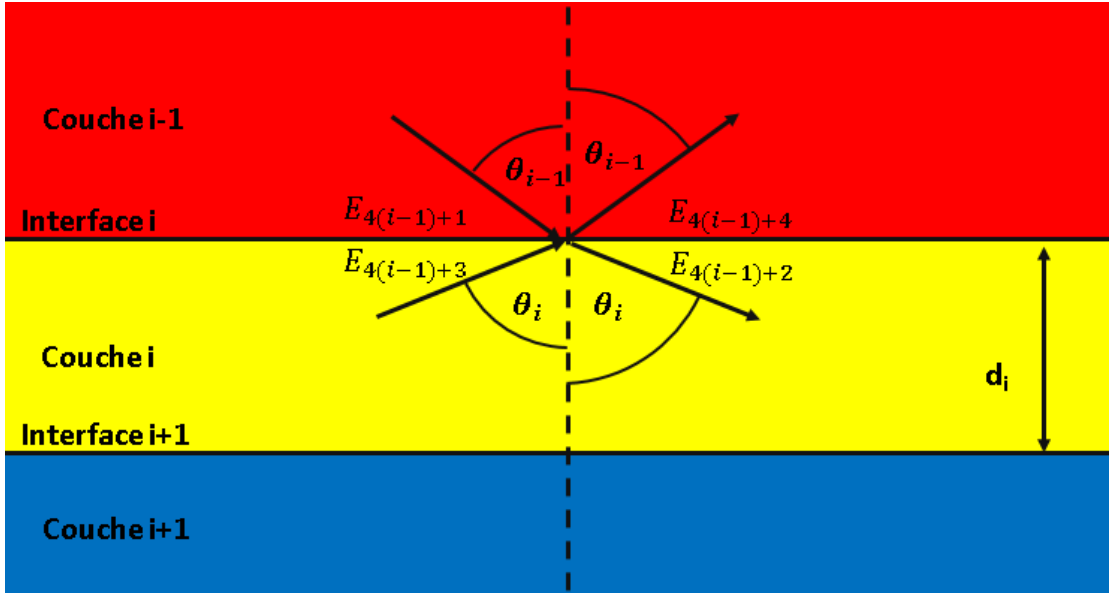


FIGURE 2.3 – Schéma représentant les paramètres utilisés dans l'algorithme permettant de calculer le champ électrique en tout point de l'échantillon

Les angles de propagation sont calculés à partir de l'angle d'incidence et des indices optiques des milieux, les indices optiques étant complexes les angles de propagation seront également complexe, d'après la loi de Snell-Descartes on a alors :

$$\theta_i = \text{asin} \left(\frac{n_1}{n_i} \sin(\theta_1) \right) \quad (2.19)$$

On prendra comme conditions aux limites un champ entrant d'amplitude unitaire (normalisation n'affectant pas les résultats des calculs) dans le milieu incident, tout en imposant un champ entrant nul pour le milieu extérieur non incident :

$$E_1 = 1 \quad (2.20)$$

$$E_{4(N-1)+3} = 0 \quad (2.21)$$

Si l'on souhaite utiliser le milieu $N+2$ comme milieu incident, il suffit d'inverser les conditions aux limites. Entre chacune des amplitudes de champs, on a les relations suivantes :

$$E_{4(i-1)+1} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = 1 \\ E_{4(i-2)+2} \cdot e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \cdot j \cdot n_{i-1} \cdot \cos(\theta_{i-1}) d_{i-1}} & \text{si } i > 1 \end{cases} \quad (2.22)$$

$$E_{4(i-1)+2} = r_{i \rightarrow i-1} \cdot E_{4(i-1)+3} + t_{i-1 \rightarrow i} \cdot E_{4(i-1)+1} \quad (2.23)$$

$$E_{4(i-1)+3} = \begin{cases} 0 & \text{si } i = N + 1 \\ E_{4i+4} \cdot e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \cdot j \cdot n_i \cdot \cos(\theta_i) d_i} & \text{si } i < N + 1 \end{cases} \quad (2.24)$$

$$E_{4(i-1)+4} = r_{i-1 \rightarrow i} \cdot E_{4(i-1)+1} + t_{i \rightarrow i-1} \cdot E_{4(i-1)+3} \quad (2.25)$$

Il faut utiliser les coefficients de transmission et de réflexion correspondant à la polarisation du rayon incident (polarisation TE ou TM). Dans le cas d'une polarisation quelconque, il faut faire 2 fois les calculs en projetant la polarisation sur TE et TM et en recombinaut les résultats. Ayant toutes les relations entre les valeurs des champs aux interfaces, on peut alors mettre ces relations sous forme matricielle de telle sorte que l'on obtienne l'équation linéaire suivante :

$$AX + B = 0 \quad (2.26)$$

Avec A la matrice représentant les relations entre les champs aux interfaces,

$$X = \begin{pmatrix} E_1 \\ \vdots \\ E_{4N+4} \end{pmatrix} \text{ la matrice représentant les variables du système et } B = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

la matrice donnant les conditions aux limites. Sachant qu'il existe une solution unique à ce système d'équations, la matrice A est inversible et l'on peut calculer les champs électriques aux interfaces via l'équation :

$$X = -A^{-1}B \quad (2.27)$$

Une fois que l'on connaît l'amplitude du champ complexe aux interfaces d'une couche i , on peut alors calculer le champ électrique en tout point de cette couche via la formule :

$$E(z) = E_{4i+4} e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \cdot j \cdot n_i \cdot \cos(\theta_i) z} + E_{4(i-1)+2} e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \cdot j \cdot n_i \cdot \cos(\theta_i) \cdot (d_i - z)} \text{ avec } 0 < z < d \quad (2.28)$$

Pour connaître l'absorption de la couche étudiée, il faut calculer l'intégrale de la puissance absorbée sur la puissance incidente (pour avoir l'absorption linéique il suffit de ne pas intégrer) :

$$A = \frac{P_{abs}}{I_i} = \frac{\int_0^d \frac{1}{2} \varepsilon_0 \omega |E(z)|^2 dz}{\frac{1}{2} \varepsilon_0 c \Re(n_1 \cos \theta_1)} \quad (2.29)$$

Les coefficients de réflexion globale (r_g) et de transmission globale (t_g) peuvent alors s'exprimer de la manière suivante :

$$r_g = \frac{E_4}{E_1} \quad (2.30)$$

$$t_g = \frac{E_{4N+2}}{E_1} \quad (2.31)$$

On a alors en terme de transmission et de réflexion globale d'énergie :

$$R_g = |r_g|^2 \quad (2.32)$$

$$T_g = \Re \left(\frac{n_{N+2} \cos \theta_{N+2}}{n_1 \cos \theta_1} \right) |t_g|^2 \quad (2.33)$$

Il devient alors possible de connaître l'évolution de l'énergie dans un échantillon avec plusieurs couches de matériaux tout comme on peut le voir sur la figure 2.4 qui montre l'évolution de l'énergie en fonction de la profondeur, dans un exemple d'empilement constitué d'un film d'or sur titane et recouvert d'une couche de silice :

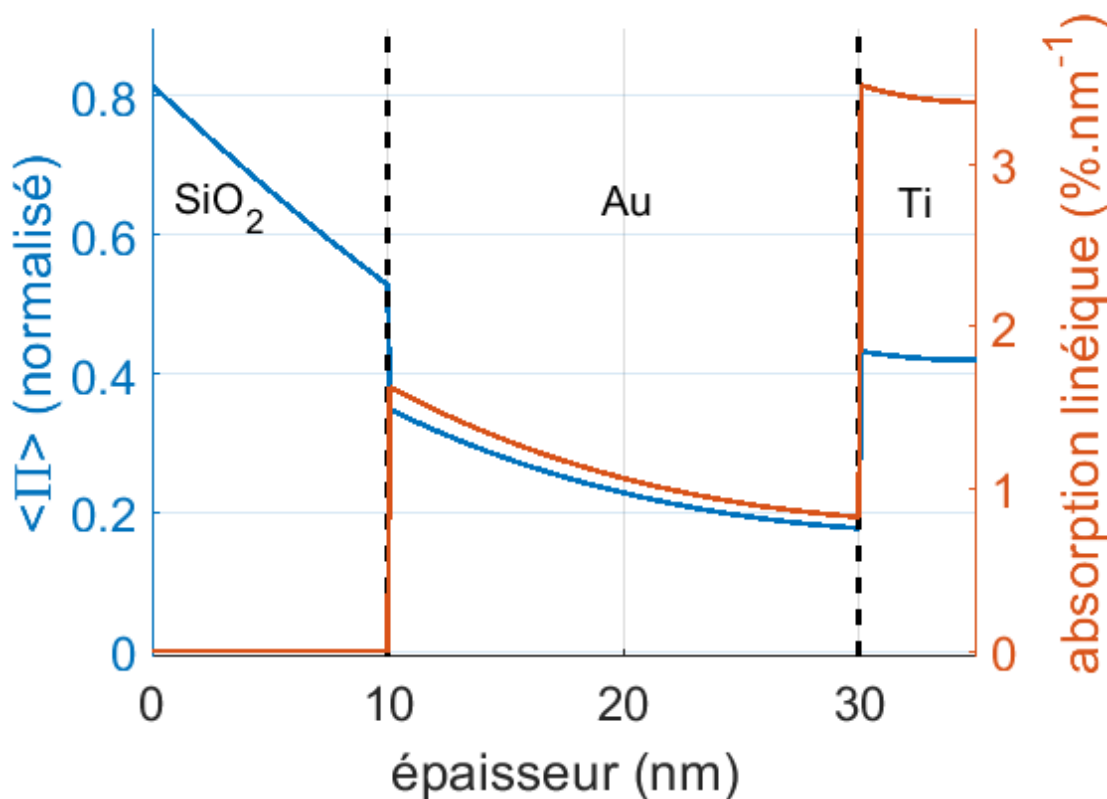


FIGURE 2.4 – Vecteur de Poynting normalisé par le vecteur de Poynting incident et absorption linéique d'un échantillon de 10 nm de silice/20 nm d'or/5 nm de titane à une longueur d'onde de 500 nm. On a alors $R=34\%$, $T=27\%$ et $A=39\%$ (dont 22% dans l'or et 17% dans le titane)

A noter la décroissance du vecteur de Poynting dans le SiO₂, bien que son absorption soit nulle, à cause du phénomène d'interférence.

Extension du modèle multicouche à un film métallique chauffé

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la température à l'intérieur d'un échantillon épais n'est pas forcément homogène. En conséquence la valeur de la permittivité à l'intérieur de l'échantillon ne sera pas homogène elle aussi et il faut le prendre en compte dans notre calcul des spectres optiques.

Pour ce faire, on va discrétiser le film métallique en plusieurs couches distinctes de permittivités différentes en fonction de leur température. On se retrouve ainsi dans le cas de l'étude d'un système multicouches abordé précédemment. Sachant qu'un faisceau optique incident sur un métal pénètre sur une épaisseur de l'ordre

de l'épaisseur de peau ($\delta = \frac{\lambda}{4\pi\Im m(n)} = 16$ nm pour l'or à 400 nm), cette valeur donne un ordre de grandeur de l'épaisseur maximale de ces couches virtuelles à considérer. Ainsi, un film d'or de 200 nm d'épaisseur sera décomposé en 13 couches distinctes d'environ 15 nm selon une discrétisation linéaire. Ce calcul de la réponse optique d'un film métallique doit se faire longueur d'onde par longueur d'onde. En pratique, pour calculer le spectre optique de 400 à 800 nm correspondant aux mesures, par pas de 1 nm, le temps de calcul sur un ordinateur de bureau est très rapide, de l'ordre de 1 seconde et n'est donc pas limitant d'un point de vue numérique.

Nous venons donc de voir comment modéliser les variations de la permittivité en fonction de la température électronique et de réseau puis dans cette partie nous avons vu comment relier la permittivité aux différentes propriétés optiques pour des échantillons plans. Nous allons voir par la suite comment faire la même chose mais sur des réseaux périodiques de structures.

2.1.2 Nanostructures

Un des axes de recherche majeur du Laboratoire Charles Fabry est depuis longtemps la modélisation numérique des phénomènes électromagnétiques. Une bibliothèque a en particulier été développée pour la nanoplasmonique. Ce code permet de calculer la répartition du champ électrique à l'intérieur d'une nanostructure et donc des différents spectres de réflexion, transmission et d'absorption. Ainsi, pour calculer la répartition du champ électromagnétique à l'intérieur de l'échantillon métallique éclairé par le faisceau de la pompe et la réflectivité en champ lointain du faisceau de la sonde, nous utilisons une méthode hybride combinant un code d'éléments finis (FEM ou MEF) et la méthode modale de Fourier (FMM ou MMF) [67]. Cette méthode hybride développée au LCF [69] permet de réduire les besoins en mémoire et en temps de calcul par rapport à une FEM pure. Le code utilise également un maillage adaptatif pour améliorer la précision au voisinage des points chauds plasmoniques.

Mon travail n'ayant pas consisté à développer cette méthode hybride, mais uniquement à inclure cette méthode dans mon modèle numérique, les détails des calculs utilisés pour décrire les composantes du champ au niveau des matériaux ne seront pas présentés ici. Ils sont disponibles dans différents articles ou thèses du laboratoire [70, 71, 72, 73]. Je me contenterais de décrire le principe global de cette méthode.

La FMM est une méthode performante pour décrire le phénomène de diffraction d'un réseau à partir de la résolution de l'équation de propagation des ondes électromagnétiques d'Helmholtz :

$$\Delta \vec{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.34)$$

Elle repose sur la décomposition en série de Fourier du champ électromagnétique ainsi que sur la connaissance de la permittivité de chacun des milieux. Cette méthode est surtout adaptée pour des géométries simples et ne convient pas pour des systèmes plus complexes. De plus, le principal défaut de la FMM réside dans l'instabilité numérique du modèle. Afin de surmonter ce problème, ce code utilise une matrice de diffraction d'où le nom d'algorithme « S-matrix » [74]. Cette matrice permet de faire le lien entre les ondes entrantes et sortantes de part et d'autre du système étudié.

Au contraire, la FEM repose sur la discrétisation du domaine à étudier (utilisation d'un maillage) en sous-domaines élémentaires de formes géométriques simples (mailles ou éléments) de forme cubique ou tétraédrique. La résolution du problème est ensuite soit analytique (l'idéal) soit numérique (majoritaire du fait des paramètres des problèmes réels tels que la non-linéarité des phénomènes ou la géométrie des domaines). La FEM est une méthode très performante notamment pour les réseaux métalliques à condition de choisir judicieusement le maillage utilisé (taille et géométrie définie par le complexe de Whitney) afin de garantir un compromis entre la précision du résultat, la vitesse de convergence et le temps de calcul.

Nous utiliserons cette méthode hybride combinant à la fois la méthode FEM et FMM afin de :

- Calculer le spectre optique d'absorption, de réflexion et de transmission de structures
- Calculer le champ électrique local E_{loc} de l'échantillon
- Modéliser des structures isolées ou périodiques
- Tout ceci pour différentes polarisations incidentes (TM ou TE) et si nécessaire, en fonction de l'angle d'incidence.

L'utilisation de ce code nécessite un maillage d'une période du réseau simulée ainsi que du substrat et de l'air autour. Pour ce faire nous utilisons le logiciel de maillage Trellis permettant de décomposer nos structures en tétraèdres dont nous pouvons voir un exemple ci-dessous (figure 2.5) :

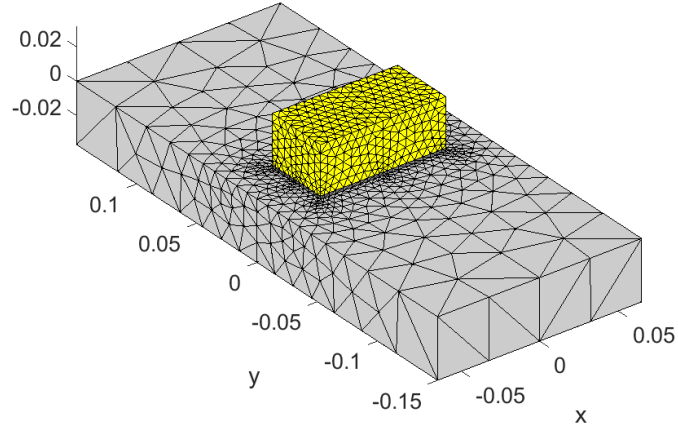


FIGURE 2.5 – Exemple de maillage utilisé pour un réseau de bâtonnets de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$)

On voit bien le caractère adaptatif du maillage, beaucoup plus fin sur la partie métallique que loin sur le substrat de verre.

En évaluant le champ lointain de la cellule simulée, on peut alors calculer la réflexion et la transmission des structures simulées, suivant la polarisation voulue. En guise d'exemple, la figure suivante nous donne les spectres d'un réseau périodique de bâtonnets similaires à celui de la figure précédente. (figure 2.6).

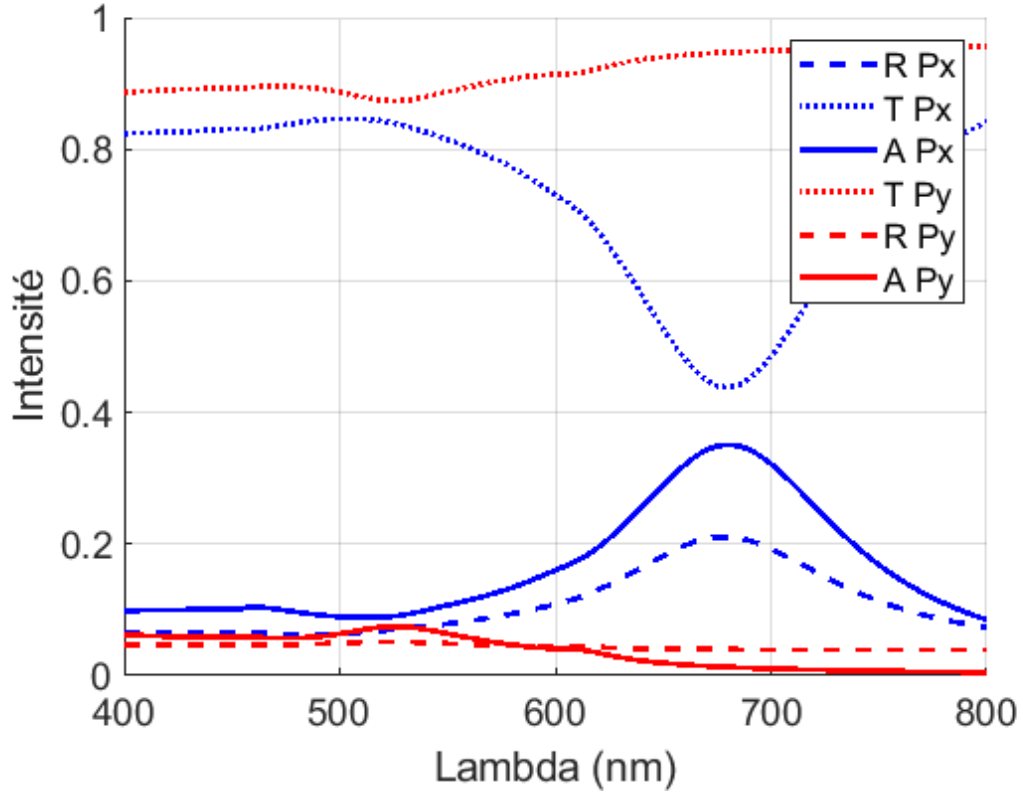


FIGURE 2.6 – Spectres d’absorption, de réflexion et de transmission d’un réseau de bâtonnets d’or de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (Px) et une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet (Py)

On retrouve sur cet exemple une des caractéristiques des structures asymétriques : la présence de deux résonances en fonction de la polarisation. On observe une résonance à 680 nm (avec une polarisation suivant le grand axe) et une résonance à 625 nm (avec une polarisation suivant le petit axe) bien que très peu contrastée ici. Ces spectres théoriques vont, par la suite, être comparés et ajustés aux expériences pompe-sonde.

Grâce à ce code, on peut également calculer la distribution locale du champ électromagnétique $E_{loc}(r)$ en réponse à un éclairage d’onde plane. Cela permet d’estimer l’énergie de la pompe absorbée par l’échantillon et sa distribution à l’intérieur de la structure elle-même en utilisant la formule que nous avons vue au chapitre précédent :

$$P_{abs} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \omega |E_{loc}(r)|^2 \epsilon''(r) V \quad (2.35)$$

On peut voir l'application du code sur la figure suivante pour un bâtonnet :

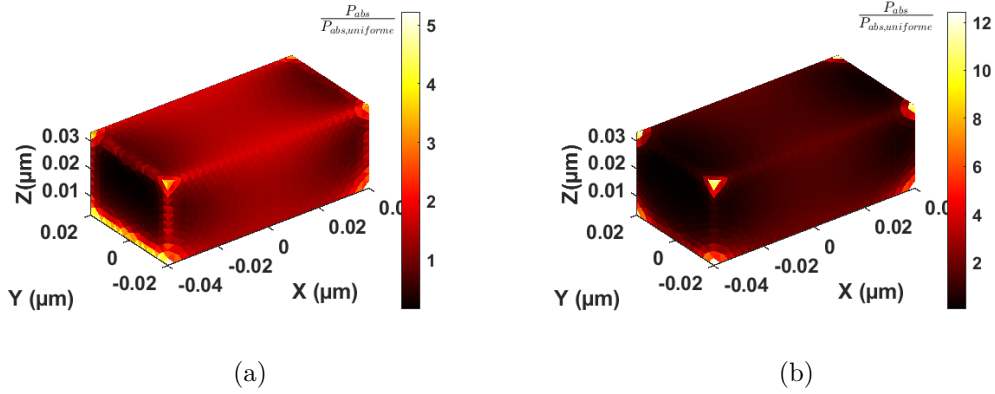


FIGURE 2.7 – Répartition de l'absorption d'un bâtonnet faisant partie d'un réseau de bâtonnets d'or de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (Px), normalisée par une absorption uniforme de l'énergie (a) à une longueur d'onde de 400 nm (hors résonance et dans la bande d'absorption de l'or plat) (b) à la résonance du réseau de bâtonnets d'or.

On constate que l'absorption d'un bâtonnet hors résonance est bien plus homogène que l'absorption d'un bâtonnet à la résonance. En effet, on observe une très forte augmentation de l'absorption sur les arêtes du bâtonnet où l'absorption est 10 fois plus importante que si l'absorption avait été uniforme.

Cela permet ensuite de calculer la section efficace d'absorption de la structure utilisée en sommant les différentes absorptions puis en divisant par le flux incident :

$$\sigma_{abs} = \frac{\frac{1}{2} \epsilon_0 c k_p \sum_V |E_{loc}(r)|^2 \epsilon''(r) V}{\frac{1}{2} Re(E \times B^*)} \quad (2.36)$$

Optimisation des réponses plasmoniques

Ce code numérique permet ainsi de prédire les réponses optiques de n'importe quel échantillon plasmonique mais aussi d'optimiser ces échantillons pour pouvoir observer au mieux leur réponse thermique.

De nombreux paramètres ont une influence sur les spectres des échantillons :

- Matériaux utilisés par les structures
- Forme des structures (cylindres, bâtonnets ...)
- Taille et période

On ne va pas décrire en détail l'effet de ces paramètres mais juste donner quelques exemples.

En premier lieu, le matériau utilisé pour un réseau de structures va dicter ses propriétés optiques et en particulier la gamme de longueurs d'onde des résonances plasmoniques accessibles. La figure suivante (figure 2.8) compare les spectres optiques d'un réseau de bâtonnets d'or et d'argent de dimensions identiques :

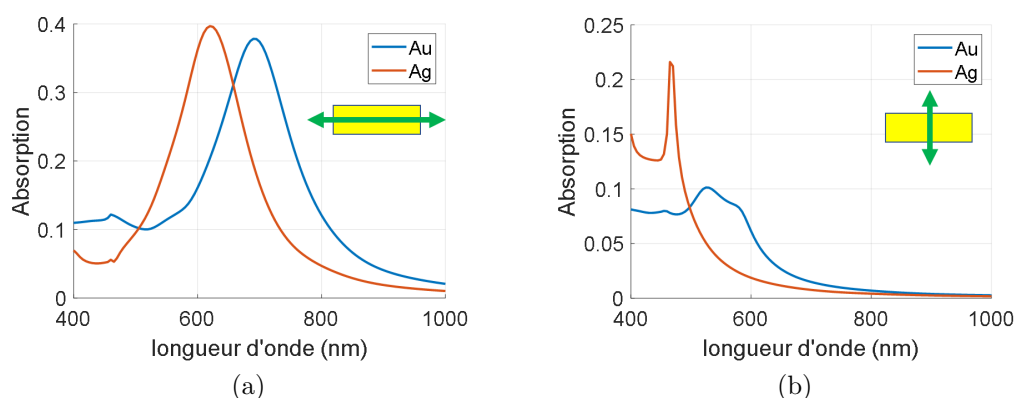


FIGURE 2.8 – Spectres d'absorption de réseaux de bâtonnets d'or et d'argent de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale a) pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) b) pour une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet (P_y)

On observe des résonances situées à des longueurs d'ondes plus basses pour l'argent, ce qui était prévisible sachant que la partie réelle de la permittivité de l'argent massif est plus élevée que celle de l'or ce qui décale les résonances vers le bleu.

Si l'on cherche à obtenir un contrôle plus fin des résonances du réseau de structures étudiées, la méthode la plus simple est de modifier la taille ou la période des structures utilisées. En effet, une modification de la taille des structures va modifier l'emplacement et l'amplitude de sa résonance. La figure suivante (figure 2.9) illustre ce phénomène en comparant le spectre d'absorption de réseaux de bâtonnets de différentes longueurs avec des périodes identiques :

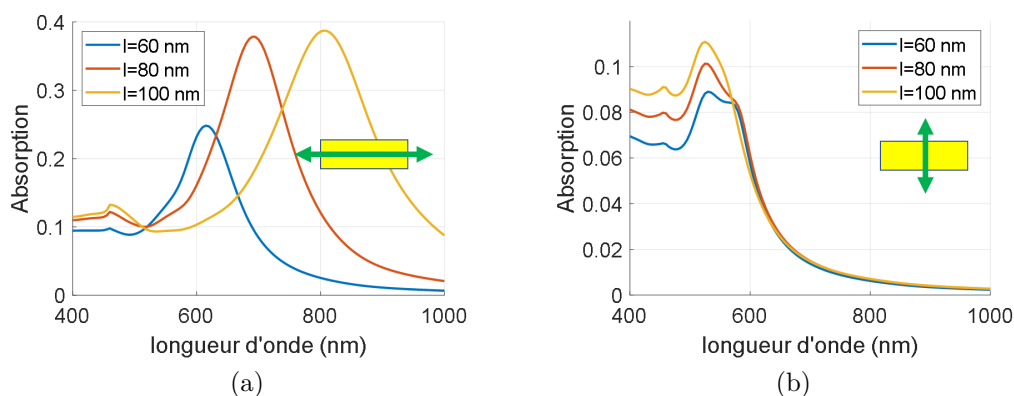


FIGURE 2.9 – Spectres d’absorption de réseaux de bâtonnets de différentes longueurs avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale a) pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) b) pour une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet (P_y)

On constate qu’un rapport de forme plus élevé d’une structure permet de déplacer la résonance d’un réseau de structures vers le rouge ainsi que de modifier l’amplitude de la résonance. Un autre paramètre ayant une influence similaire est la période du réseau de structures utilisée, comme le montre la figure suivante (figure 2.10) sur des réseaux de bâtonnets de tailles identiques :

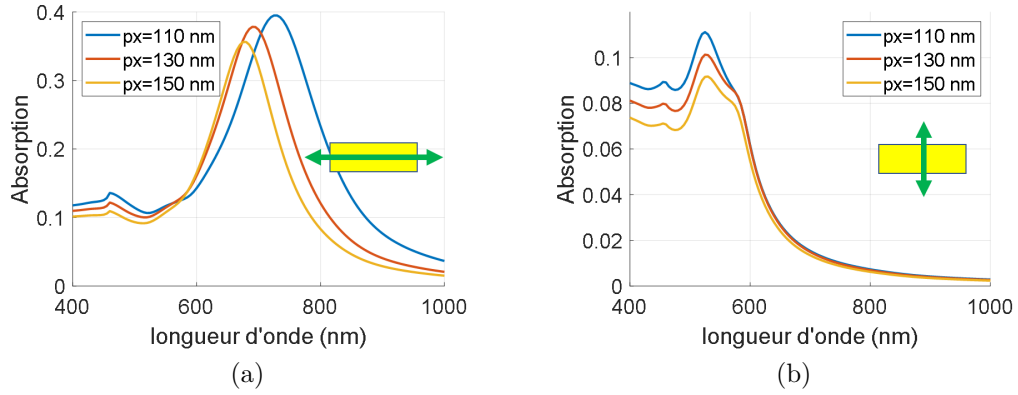


FIGURE 2.10 – Spectres d’absorption de réseaux de bâtonnets de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et de période suivant l’axe y de 300 nm (p_y) pour différentes périodes suivant x a) pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) b) pour une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet (P_y)

On constate qu’une augmentation de la taille des périodes mène à un décalage des résonances vers le bleu. En conséquence, lors du design d’un réseau de structures, il est important de chercher à optimiser les périodes et tailles des structures afin d’obtenir une résonance à la longueur d’onde voulue tout en maximisant l’amplitude de la résonance.

Il est également possible de changer les spectres optiques des réseaux de structures simulées en modifiant la forme des structures utilisées (cylindre, croix, bâtonnets croisés ...). La figure suivante (figure 2.11) donne quelques exemples de spectres optiques que l’on peut obtenir en remplaçant les bâtonnets par d’autres types de structures :

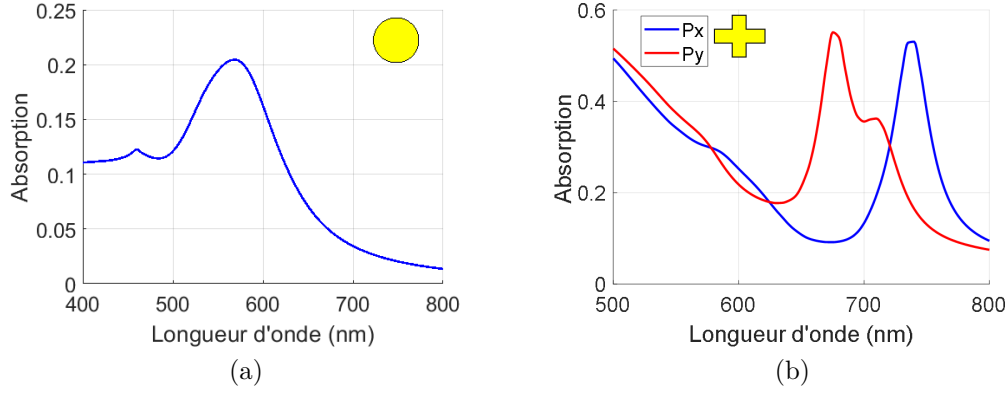
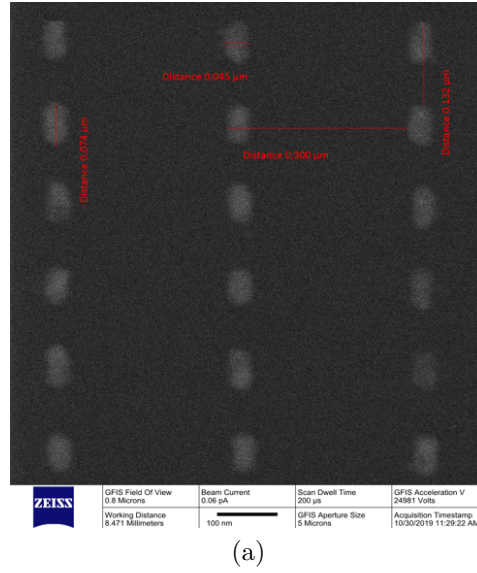


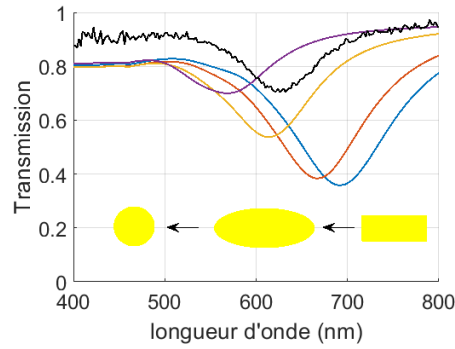
FIGURE 2.11 – Spectre d’absorption d’un réseau de a) cylindre d’or de dimensions $64 \text{ nm} \times 64 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) b) croix d’or de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d’or de 30 nm , en incidence normale, pour une polarisation suivant l’un ou l’autre des axes

On remarque que le spectre optique du cylindre est naturellement identique dans les 2 sens de polarisations du réseau, tandis que l’on peut obtenir des résonances très distinctes en longueur d’onde et en polarisation avec des structures plus complexes telles que des croix. Le fait d’obtenir des résonances distinctes est très intéressant d’un point de vue thermique car cela ouvre la voie à la possibilité de localiser l’excitation de la pompe à des endroits précis de la structure et d’aller sonder à un autre endroit, et ce à des échelles de quelques dizaines à centaines de nanomètres. On verra une application de cela au chapitre 3.

Il est important de prendre en compte que les échantillons fabriqués expérimentalement ont tendance à avoir une géométrie légèrement différente de ce qui est prévu (il faut donc prévoir des échantillons dont les propriétés ne changent pas trop via des variations de quelques nanomètres). En particulier, la forme des structures expérimentales est en général légèrement arrondie par rapport à la structure initialement prévue ce qui a pour impact de décaler les longueurs d’onde de résonances vers le bleu. L’effet de l’arrondissement d’une structure est schématisé sur la figure suivante (figure 2.12) où l’on a simulé les spectres de transmission d’un réseau de bâtonnets d’or, passant progressivement d’une structure rectangulaire à une ellipse et enfin à un cylindre, à volume constant. On superpose également un spectre mesuré expérimentalement d’un des premiers réseaux de bâtonnets d’or fabriqué lors de cette thèse et l’image obtenue par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) associée.



(a)



(b)

FIGURE 2.12 – a) Image MEB d'un réseau de bâtonnets d'or de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) b) Spectre de transmission d'un réseau de structures de différentes géométries de volumes identiques. En bleu, un réseau de bâtonnets, en violet un réseau de cylindres et en rouge une géométrie intermédiaire entre le bâtonnet et le cylindre. En noir le spectre expérimental d'un réseau de bâtonnets d'or de dimension $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x)

Comme on peut le voir, l'échantillon que nous avons fabriqué possède une géométrie très arrondie et le spectre que l'on mesure expérimentalement (en noir) est différent du spectre simulé pour des bâtonnets parfaits (en bleu). La résonance expérimentale se situant à une plus faible longueur d'onde que la résonance simulée. Le spectre expérimental est en revanche bien plus proche du spectre d'un cylindre à base elliptique. Pour prendre en compte les défauts de fabrication dans les simulations optiques, il est donc possible d'arrondir les géométries idéales jusqu'à s'approcher du spectre mesuré expérimentalement.

Contrairement aux spectres de films plans qui peuvent être calculés très rapidement (400 points en 1 s), il faut en moyenne 15 secondes à un ordinateur de bureau pour calculer un point (à une longueur d'onde et un temps donné) dans le cas des réseaux de structures. Sachant qu'il faut estimer le spectre optique pour environ 200 pas de temps différents, il faudrait 50 minutes pour effectuer les calculs nécessaire à l'étude d'une série de données expérimentales. De plus, nous chercherons à modéliser en même temps plusieurs jeux de données de réponses optiques des structures à différentes fluences de pompe ce qui amène le temps de calcul à plusieurs heures. C'est encore pire si l'on souhaite effectuer un ajustement des courbes expérimentales : cela nécessiterait une centaine d'itérations par point portant ainsi le temps de calcul nécessaire à 17 jours ! Sachant qu'il faut aussi ajouter le temps de calcul des températures électronique et de réseau ainsi que le calcul de la permittivité des éléments du maillage.

Afin de réduire le temps de calcul, j'utilise un ensemble de spectres pré-calculés pour diverses variations de la permittivité et dont l'interpolation me permettra de calculer les spectres optiques. Les détails de la méthode utilisée seront donnés dans la partie 2.3. Cette simplification permet de calculer plus de 900 points en une seule seconde, le temps de calcul de la partie optique de notre modèle numérique devenant donc négligeable. Toutefois pour que cette simplification fonctionne, il faut l'hypothèse forte que la température est homogène à l'intérieur de la structure étudiée ce qui est valable pour des structures suffisamment petites (tailles caractéristiques < 100 nm). Pour des structures plus grandes, le temps de calcul reste importants.

2.2 Modèle numérique thermique

Le modèle complet décrit au chapitre 1 combine un aspect électromagnétique dont nous venons de décrire l'implémentation numérique et un aspect thermique que nous allons maintenant décrire. Afin de modéliser l'évolution de la température électronique et de réseau en 3 dimensions, j'ai développé un modèle en éléments finis basé sur la conservation des flux d'énergie. Pour ce faire, toutes les équations

seront discrétisées temporellement et spatialement. On peut identifier différentes parties dans la simulation :

- Calcul du terme source venant de l'impulsion lumineuse
- Modélisation de la conduction thermique
- Modélisation des électrons balistiques
- Calcul du couplage électron-phonon

Toutes ces parties se retrouvent dans les équations explicitées au chapitre 1 :

$$\frac{dN(r, t)}{dt} = -\frac{N(r, t)}{\tau_{ee}} - \frac{N(r, t)}{\tau_{th}} + P_{abs,V}(r, t) + V_e \nabla N \quad (2.37)$$

$$C_e(T_e) \frac{dT_e(r, t)}{dt} = \nabla(k_e(T_e, T_l) \nabla T_e(r, t)) - G.(T_e(r, t) - T_l(r, t)) + \frac{N(r, t)}{\tau_{ee}} \quad (2.38)$$

$$C_l \frac{dT_l(r, t)}{dt} = \nabla(k_l \nabla T_l(r, t)) + G.(T_e(r, t) - T_l(r, t)) + \frac{N(r, t)}{\tau_{th}} \quad (2.39)$$

$$C_s \frac{dT_s(r, t)}{dt} = \nabla(k_s \nabla T_s(r, t)) \quad (2.40)$$

Avec N la densité d'énergie des électrons non thermalisée en J.m^{-3} , τ_{ee} le temps caractéristique de collision électron-électron, τ_{th} le temps caractéristique de couplage électron-phonon, $P_{abs,V}$ la puissance volumique absorbée de la pompe, V_e la vitesse des électrons balistiques, $C_{e,l,s}$ la capacité thermique et $k_{e,l,s}$ la capacité thermique des électrons, du réseau et de l'environnement.

Par la suite, nous séparerons le maillage en 3 ensembles :

- Un ensemble d'éléments non métalliques où l'on ne considérera qu'une seule température
- Un ensemble constitué des éléments métalliques et possédant 2 températures distinctes (température électronique et de réseau)
- un troisième ensemble inclus dans le premier qui sera constitué des éléments non métalliques voisins des éléments métalliques. Cet ensemble sera noté $\langle\langle \text{voisins} \rangle\rangle$

Le schémas ci-dessous (figure 2.13) représente les 3 ensembles utilisés :

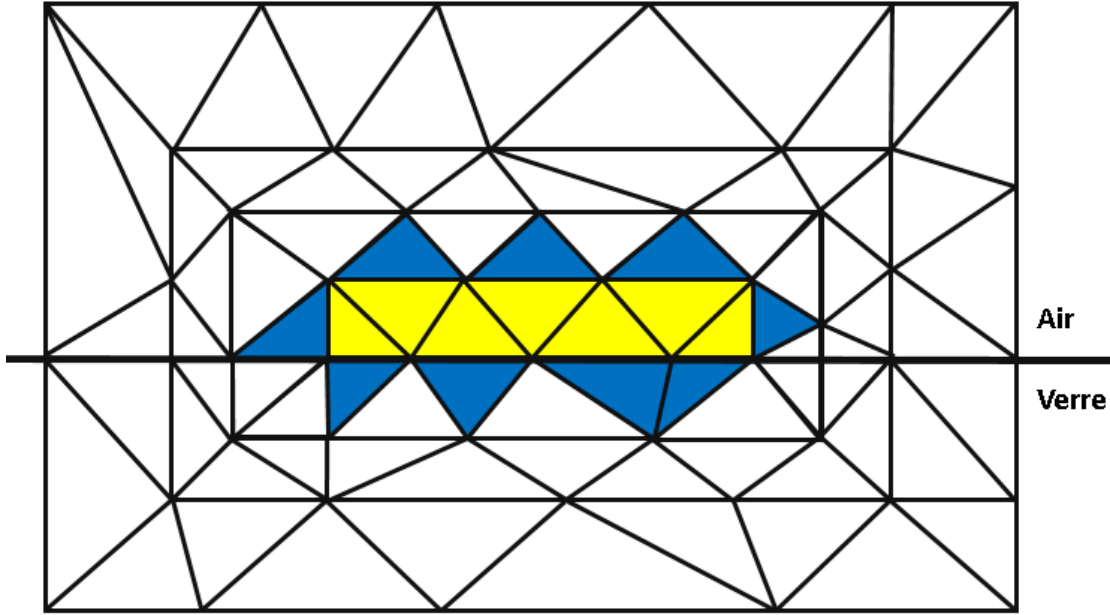


FIGURE 2.13 – Schéma représentant un maillage très grossier 2D d'un bâtonnet déposé sur du verre : on a en jaune les éléments métalliques du bâtonnet, en bleu les éléments non métalliques directement voisins des éléments métalliques et en blanc les éléments non métalliques

L'ensemble d'éléments <<voisins>> se verra affecter une température électronique et de réseau qui seront en tout temps égales et qui serviront d'intermédiaires de calcul.

2.2.1 Calcul du terme source venant de l'impulsion lumineuse

Nous avons déjà vu au chapitre 1 que l'impulsion lumineuse arrivant sur l'échantillon peut être considérée comme étant gaussienne spatialement et temporellement. Nous avons également vu dans ce chapitre comment simuler l'absorption volumique $A_v(r)$ d'une structure en tout point de l'échantillon. On a alors une puissance volumique absorbée s'exprimant de la sorte :

$$P_{V,abs}(r, t) = A_V(r).E_0 e^{-2\frac{r^2}{\omega_0^2}} e^{-\pi\frac{t^2}{\tau_p^2}} \quad (2.41)$$

Sachant que l'on travaille avec une pompe ayant un waist d'une centaine de micromètres tandis que les périodes utilisées pour nos réseaux de structures seront de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, on peut considérer que sur une

période du réseau, l'éclairage est uniforme. De plus, afin de conserver la périodicité du problème thermique à résoudre, nous ferons l'approximation que chaque période du réseau reçoit la même fluence de la part de la pompe. Pour ce faire nous moyennons l'éclairage de la pompe par la sonde afin d'obtenir l'éclairage moyen qui sera observé et donc mesuré par la sonde. Cet éclairage moyen observé par la sonde se calcule via la formule suivante :

$$E_{moy} = \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} E_p(x, y) E_s(x, y) dx dy}{\iint_{-\infty}^{+\infty} E_s(x, y) dx dy} \quad (2.42)$$

Avec $E_p(x, y)$ et $E_s(x, y)$ la répartition spatiale de l'éclairage de la pompe et de la sonde. La puissance volumique absorbée $P_{V,abs}$ peut alors s'exprimer de la sorte :

$$P_{V,abs}(r, t) = A_V(r) \cdot E_{moy} \cdot e^{-\pi \frac{t^2}{\tau_p^2}} \quad (2.43)$$

En conséquence on aura une puissance volumique instantanée absorbée pour chaque élément i du maillage :

$$P_{V,abs,i}(t) = A_{V,i} \cdot E_{moy} \cdot e^{-\pi \frac{t^2}{\tau_p^2}} \quad (2.44)$$

Sachant que l'on discrétise le temps en pas Δt l'énergie volumique absorbée par un élément i du système entre le temps t et le temps $t + \Delta t$ s'écrit :

$$E_{V,abs,i}(t, t + \Delta t) = A_{V,i} \cdot E_{moy} \cdot \tau_p \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\pi}(t + \Delta t)}{\tau_p}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\pi}t}{\tau_p}\right) \right] \quad (2.45)$$

Par la suite il suffira d'ajouter ce terme à la densité énergétique d'électrons non thermalisés de l'élément i (N_i) pour complètement définir le terme source. L'absorption et les électrons non thermalisés ne concernant que les éléments métalliques, on se restreindra à cet ensemble :

$$\frac{N_i(t + \Delta t) - N_i(t)}{\Delta t} = E_{V,abs,i}(t, t + \Delta t) + \Delta_b N - \text{pertes} \quad (2.46)$$

Avec $\Delta_b N$ le terme représentant le déplacement balistique des électrons non thermalisés et les pertes représentant leurs thermalisations. On peut remarquer que le terme source impose alors une première contrainte sur le pas de temps utilisé : en effet, pour étudier correctement dans le temps l'impact de la pompe sur le système, il est nécessaire d'avoir des pas de temps plus petits que le temps caractéristique

de la pompe, ce qui impose au pas de temps d'être inférieur à la centaine de femtosecondes typiquement. Toutefois, ce n'est pas la condition limitant le plus le pas de temps comme on le verra par la suite.

2.2.2 Modélisation de la conduction thermique

Afin de prendre en compte la conduction thermique, qu'elle soit d'origine électronique ou par les phonons, nous appliquerons entre chaque élément voisin les relations d'échange de flux thermiques via la conduction thermique. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les phénomènes de convections et de rayonnements seront ignorés car négligeables. Ainsi pour calculer le flux thermique entre 2 volumes on appliquera la formule de conduction thermique :

$$\vec{\varphi} = -k.S.\vec{\nabla}T \quad (2.47)$$

Cette formule sera ensuite appliquée entre 2 éléments de volume voisins notés i et j, tout comme on peut le voir sur le schéma suivant (figure 2.14) :

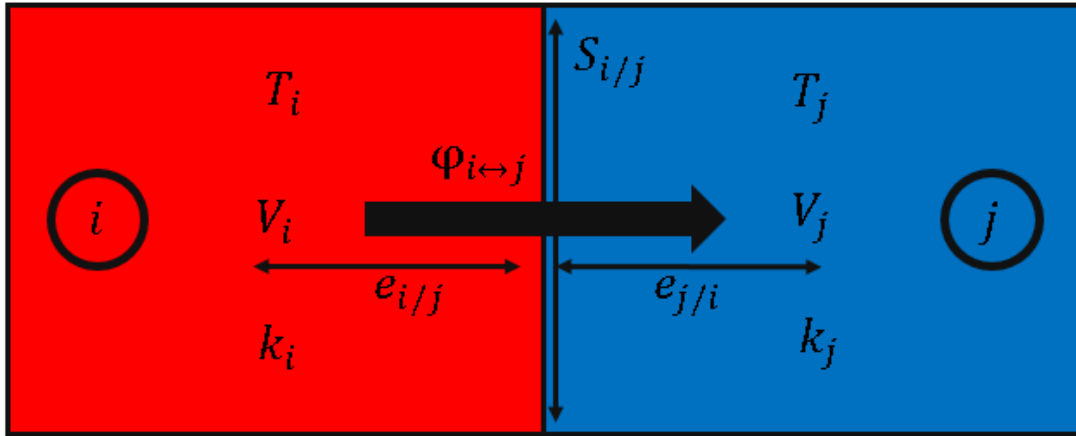


FIGURE 2.14 – Schéma représentant les paramètres intervenant dans la modélisation numérique de conduction thermique entre 2 volumes élémentaires du maillage.

Avec $S_{i/j}$ la surface de contact entre les volumes i et j en m^2 et $e_{i/j}$ la distance entre le centre du volume i et la surface $S_{i/j}$ en m. En discrétisant le flux thermique entre les volumes i et j on obtient alors :

$$\varphi_{i \rightarrow j} = \frac{k_{i/j}.S_{i/j}(T_i - T_j)}{e_{i/j} + e_{j/i}} \quad (2.48)$$

Avec $k_{i/j}$ la conduction thermique équivalente entre les volumes i et j . Afin de la calculer, il faut introduire la température de la surface $S_{i/j}$ ($T_{S_{i/j}}$) qui nous servira d'intermédiaire de calcul. On a alors les flux thermiques suivants :

$$\varphi_{i \rightarrow S_{i/j}} = \frac{k_i \cdot S_{i/j} (T_i - T_{S_{i/j}})}{e_{i/j}} \quad (2.49)$$

$$\varphi_{S_{i/j} \rightarrow j} = \frac{k_j \cdot S_{i/j} (T_{S_{i/j}} - T_j)}{e_{j/i}} \quad (2.50)$$

Par conservation des flux on a $\varphi_{i \rightarrow S_{i/j}} = \varphi_{S_{i/j} \rightarrow j}$, ce qui permet de calculer la température de la surface :

$$T_{S_{i/j}} = \frac{\frac{k_i}{e_{i/j}} T_i + \frac{k_j}{e_{j/i}} T_j}{\frac{k_i}{e_{i/j}} + \frac{k_j}{e_{j/i}}} \quad (2.51)$$

Sachant que l'on a également $\varphi_{i \rightarrow j} = \varphi_{i \rightarrow S_{i/j}}$ on obtient l'expression de $k_{i/j}$ la conduction thermique équivalente entre les volumes i et j :

$$\frac{e_{i/j} + e_{j/i}}{k_{i/j}} = \frac{e_{i/j}}{k_i} + \frac{e_{j/i}}{k_j} \quad (2.52)$$

L'usage de cette conductivité équivalente nous permet ainsi de ne pas à avoir à calculer des intermédiaires de calcul pour chaque surface du maillage.

Par la suite il suffira de sommer tous les flux entre le volume i et ses volumes voisins pour connaître l'accroissement ou la diminution de la température du volume i via la conduction thermique. On a alors :

$$C_i \cdot V_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \sum_{j \text{ voisins}} \varphi_{i \leftrightarrow j} = \sum_{j \text{ voisins}} \frac{k_{i/j} \cdot S_{i/j} (T_j - T_i)}{e_{i/j} + e_{j/i}} \quad (2.53)$$

Avec C_i la capacité thermique volumique électronique ou du réseau du volume i . En discrétisant les temps on obtient alors la valeur de la température du volume i au temps $t + \Delta t$:

$$T_i(t + \Delta t) = T_i(t) + \Delta t \cdot \sum_{j \text{ voisins}} \frac{k_{i/j} \cdot S_{i/j} (T_j(t) - T_i(t))}{C_i \cdot V_i \cdot (e_{i/j} + e_{j/i})} \quad (2.54)$$

Une fois que l'on sait comment modéliser les flux thermiques il nous reste à poser les conditions aux limites du maillage utilisé. Pour ce faire nous utiliserons 4 types de conditions aux limites :

- Limites symétriques : le maillage étant symétrique sur cette limite on a $T_i = T_j$ à tout temps et donc il n'y a aucun échange thermique à ajouter
- Limites périodiques : le maillage étant périodique sur cette limite on utilise la périodicité de la température pour définir un échange par conduction thermique
- Limites convectives : pour les fluides on supposera un échange convectif avec l'environnement, il faut ajouter un flux $\varphi_{i,conv} = h.S_{i/env}(T_{env} - T_i)$
- Limite à température fixée (condition de Dirichlet) : pour les solides on supposera un flux thermique avec un milieu semi-infini à la température de l'environnement, il faut ajouter un flux thermique $\varphi_{i,Lim} = k_i.S_{i/env}(T_{env} - T_i)$

Il faut néanmoins noter que les conductions aux limites convectives et à température fixée ne sont vraies qu'à grande distance des points chauds. Il faudra donc prendre un maillage dont les bornes seront suffisamment éloignées de la zone que l'on cherche à étudier, c'est à dire une distance supérieure à la distance caractéristique parcourue par la température sur la durée totale de simulation (écart $> \sqrt{\frac{k.t_{simulation}}{C}}$) où k et C sont la conductivité thermique et la capacité thermique volumique des domaines semi-infinis du maillage (ex :air,verre). En procédant de cette manière, on maintient la précision de la simulation sur la zone d'intérêt sans être limité par l'exactitude des conditions aux limites.

Concrètement, pour appliquer ces relations efficacement d'un point de vue numérique, il faut les mettre sous forme matricielle. Ce qui permet d'obtenir une équation matricielle très simple de la forme :

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ T_i(t + \Delta t) \\ \vdots \end{pmatrix} = (1 + \Delta t A_{cond}) \begin{pmatrix} \vdots \\ T_i(t) \\ \vdots \end{pmatrix} + B_{lim} T_{env} \quad (2.55)$$

Avec la matrice A_{cond} qui représente les échanges thermiques par conduction entre les volumes du maillage et la matrice B_{lim} qui représente les conditions aux limites qui sont appliquées.

Ces équations imposent alors un pas de temps qui doit être inférieur au temps nécessaire pour équilibrer la température entre 2 volumes. Il est recommandé de diviser ce temps par un facteur d'au moins 10, on a alors :

$$\Delta t < \frac{1}{10 \max(A_{cond})} \quad (2.56)$$

Ce temps caractéristique dépend des propriétés des matériaux utilisés (conductivité thermique, capacité thermique) ainsi que de la finesse du maillage. Pour un

maillage typique, le pas de temps doit être inférieur à 10^{-14} seconde via la conduction de réseau et être inférieur à 10^{-18} seconde via la conduction électronique. En effet la conduction thermique électronique étant bien plus forte que celle du réseau et la capacité thermique électronique plus faible que celle du réseau, le temps caractéristique des échanges thermiques électroniques devient le facteur limitant du système. Ce pas de temps est extrêmement faible mais heureusement, il n'est pas nécessaire de le tenir tout le long de la simulation. En effet, la conduction électronique ne joue un rôle que durant les premières picosecondes. On rediscutera de ce point plus loin.

Afin de vérifier notre modélisation des flux thermiques, nous avons réalisé une simulation dont le résultat peut être déterminé algébriquement afin de comparer la théorie et le modèle numérique. Pour ce faire, nous avons traité le cas 1 D où l'on fixe la température à $T_s = 100^\circ\text{C}$ sur le plan $x=0$, tandis que le reste du matériau est fixé à une température initiale égale à la température ambiante ($T_0 = 20^\circ\text{C}$) pour ensuite étudier la propagation de la température en fonction du temps et de sa position x . On a alors une équation de la chaleur pouvant se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.57)$$

Avec D la diffusivité thermique. On effectue le changement de variable $\bar{T} = T - T_0$, ce qui donne :

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x^2} \quad (2.58)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{T}(x, 0) = 0 \\ \bar{T}(x = 0, t) = T_s - T_0 \\ \lim_{x \rightarrow +\infty} \bar{T}(x, t) = 0 \end{array} \right. \quad (2.59)$$

On applique alors la transformée de Laplace à la température en fonction du temps, c'est à dire que l'on pose $\hat{T}(x, p) = \int_0^\infty e^{-pt} \bar{T}(x, t) dt$. La transformée de Laplace de l'équation 2.58 permet d'obtenir l'équation :

$$\frac{\partial^2 \hat{T}(x, p)}{\partial x^2} - \frac{1}{D} (p \hat{T}(x, p) - \bar{T}(x, 0)) = 0 \quad (2.60)$$

Sachant que l'on a $\bar{T}(x, 0) = 0$ on obtient une équation différentielle du second ordre en x :

$$\frac{\partial^2 \hat{T}(x, p)}{\partial x^2} - \frac{p}{D} \hat{T}(x, p) = 0 \quad (2.61)$$

La solution de cette équation différentielle est de la forme $\hat{T}(x, p) = Ae^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} + Be^{\sqrt{\frac{p}{D}}x}$. Pour des raisons physiques la température doit rester finie à l'infini ce qui impose $B=0$. La transformée de Laplace de la condition $\bar{T}(x=0, t) = T_s - T_0$ permet d'obtenir $\hat{T}(0, p) = \frac{T_s - T_0}{p}$. On peut calculer la valeur de A qui permet d'obtenir la valeur de la transformée de Laplace de la température :

$$\hat{T}(x, p) = \frac{T_s - T_0}{p} e^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} \quad (2.62)$$

En utilisant la transformée de Laplace inverse, on peut finalement calculer l'évolution de la température au cours du temps et de l'espace :

$$T(x, t) = (T_s - T_0) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + T_0 \quad (2.63)$$

On compare ensuite cette formule théorique de l'évolution de la température en fonction de l'espace et du temps avec l'évolution modélisée par notre modèle numérique. On considère un barreau de verre 1D chauffé à une extrémité à 120°C (figure 2.15) :

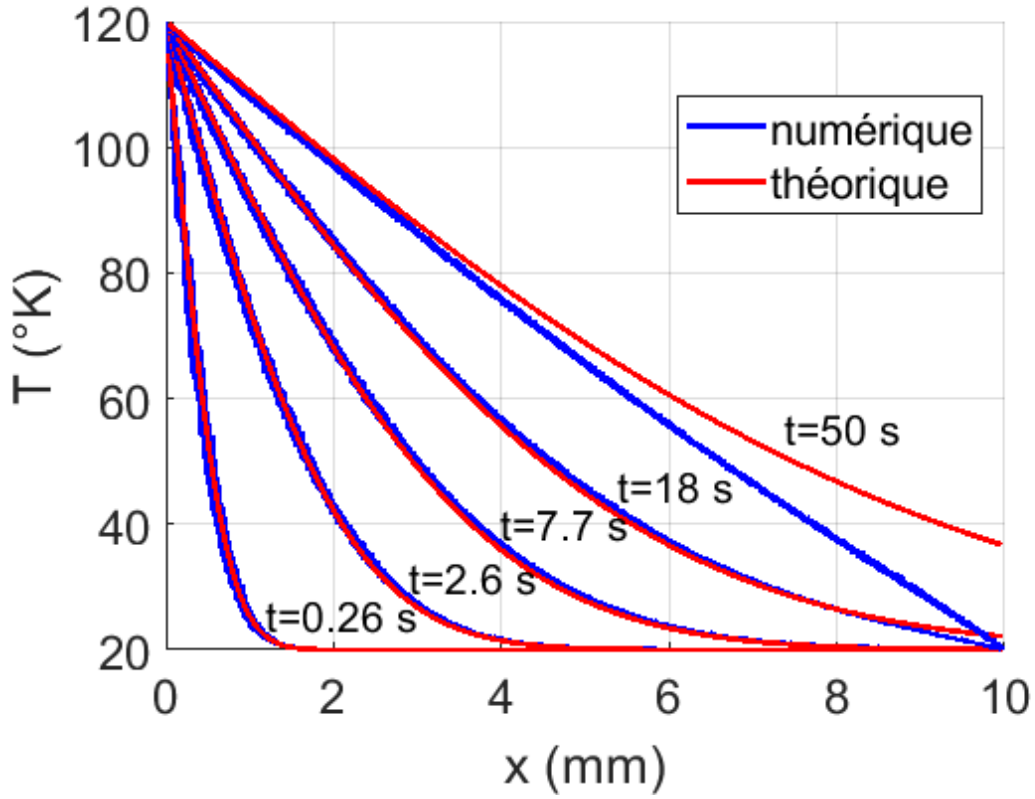


FIGURE 2.15 – Coupes de température suivant une direction x , simulées via le modèle thermique et comparées à la formule théorique de la propagation de la température à différents temps

Comme on peut le voir sur cette figure, le modèle numérique et théorique sont très proches tant que la température ne s'est pas trop diffusée sur les bords du maillage. Une solution possible serait l'utilisation d'une condition aux limites obéissant à la formule théorique. Dans le cas d'un milieu semi-infini dans une direction ce serait un flux de la forme $\varphi = \frac{\sqrt{k_i \cdot C_i \cdot S_{i/env}}}{\pi \cdot t} (T_{env} - T_i)$. Toutefois, en pratique, il n'est pas nécessaire de prendre en compte ce type de condition aux limites car l'utilisation d'un maillage grossier à grande distance de la zone d'étude permet de suffisamment repousser les limites du maillage sans augmenter le temps de simulation.

Un dernier point à traiter pour la conduction thermique est le cas de la conduction thermique entre les métaux et d'autres matériaux. On considérera 2 échanges thermiques possibles :

- Un échange thermique entre le matériau et la partie électronique du métal.

- Un échange thermique entre le matériau et les phonons du métal.

Sachant que la conduction électronique des métaux est bien plus grande que la conduction de réseau on observera essentiellement le premier phénomène.

Finalement, on peut synthétiser l'ensemble du problème ainsi :

$$\Delta_{\text{conduction métal+voisin}} T_e = \Delta t A_{e,cond} \begin{pmatrix} \vdots \\ T_{e,i}(t) \\ \vdots \end{pmatrix} + \Delta t B_{e,lim} T_{\text{env}} \quad (2.64)$$

$$\Delta_{\text{conduction métal+voisin}} T_l = \Delta t A_{l,cond} \begin{pmatrix} \vdots \\ T_{l,i}(t) \\ \vdots \end{pmatrix} + \Delta t B_{l,lim} T_{\text{env}} \quad (2.65)$$

$$\Delta_{\text{conduction non métal}} T_s = \Delta t A_{s,cond} \begin{pmatrix} \vdots \\ T_{s,i}(t) \\ \vdots \end{pmatrix} + \Delta t B_{s,lim} T_{\text{env}} + \Delta_{\text{conduction voisin}} T_e + \Delta_{\text{conduction voisin}} T_l \quad (2.66)$$

On notera que la matrice de calcul $A_{e,cond}$ et le vecteur $B_{e,lim}$ dépendent de la température électronique via la conductivité thermique et devront donc être calculées à chaque pas de temps. La matrice $A_{e,cond}$ sera restreinte aux éléments métalliques et aux volumes non métalliques directement voisins des éléments métalliques afin de prendre en compte la conduction entre les matériaux non-métalliques et la partie électronique du métal.

De même la matrice $A_{l,cond}$ sera restreinte aux éléments métalliques et aux volumes non métalliques directement voisins des éléments métalliques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, on considérera que la capacité thermique du réseau et sa conductivité thermique sont constantes avec la température, il suffira donc de la calculer une seule fois pour toute la simulation.

2.2.3 Modélisation des électrons balistiques

Nous avons vu au chapitre 1 qu'il était important de modéliser les électrons balistiques, c'est à dire les électrons non thermalisés. Pour ce faire, on discrétise les directions de propagations possibles des électrons excités par la pompe. Sachant que chaque direction de propagation est équiprobable, on cherchera à sélectionner un nombre limité de directions de propagation, pour limiter la charge de calcul et en ne privilégiant aucune direction ou plan de propagation particuliers. En

conséquence j'ai développé un programme permettant de calculer la position de points régulièrement répartis sur une sphère unitaire en coordonnées sphériques.

La manière la plus simple de calculer la position de ces points (on pose K le nombre de directions que l'on souhaite calculer) est, pour chaque point k (un point parmi les K points), de chercher à maximiser la distance moyenne de ce point k avec tous les autres points j (on pose $d_{k/j}$ la distance entre les points k et j) :

$$d_k = \frac{\sum_{j=1}^{j=K} d_{k/j}}{K} \quad (2.67)$$

L'algorithme consiste à calculer cette distance en effectuant un décalage angulaire $\Delta\theta$ et $\Delta\varphi$ et à garder les nouvelles coordonnées si la distance d_k s'améliore. Par répétition de ce procédé sur chaque point, on finit par trouver les positions angulaires $(\theta_i; \varphi_i)$ des coordonnées sphériques) optimales. Pour régler la précision angulaire de ce code, il suffit de commencer par des pas angulaires grossiers puis de diminuer le pas angulaire une fois l'optimum précédent calculé et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on atteigne la précision désirée. On peut voir ci-dessous un exemple d'application de ce code :

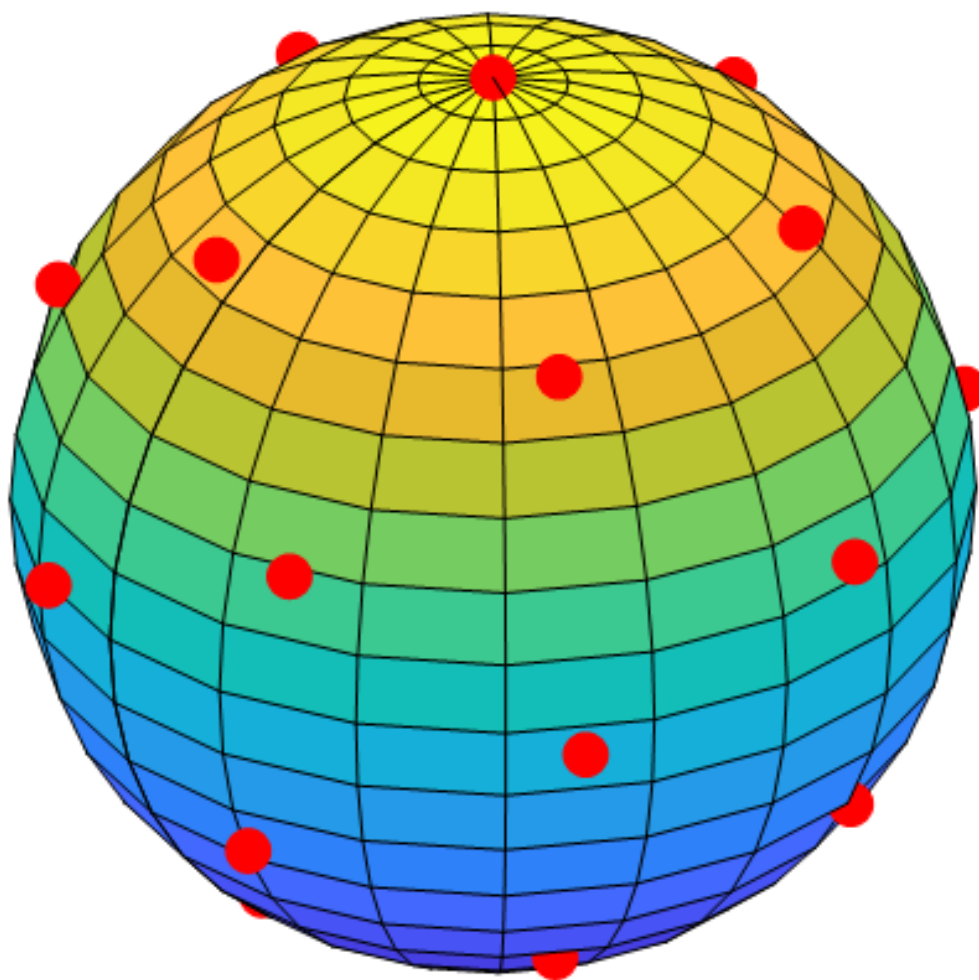


FIGURE 2.16 – Répartition uniforme de 25 directions (points rouges) sur une sphère unitaire

Ces K directions de propagations des électrons balistiques seront les mêmes dans tous les éléments du maillage. On affectera alors l'énergie volumique non thermalisée générée par la source de manière équitable entre chaque direction de propagation ($N_{i,\vec{k}}$ la densité d'énergie non thermalisée du volume i se déplaçant dans la direction $\vec{k}$) :

$$\Delta_{\text{source métal}} N = \begin{pmatrix} \vdots \\ \Delta_{\text{source métal}} N_{i,\vec{k}} \\ \vdots \end{pmatrix} = \Delta t \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{E_{V,abs,i}(t,t+\Delta t)}{K} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

Une fois que l'on sait comment se distribue l'énergie non thermalisée et ses directions de propagations, il ne reste plus qu'à mettre en équation le déplacement de cette énergie. Pour ce faire on étudie ce qu'il se passe à l'interface de 2 volumes i et j lorsque les électrons balistiques se déplacent du volume i vers le volume j dans une direction $\vec{k}$ (figure 2.17) :

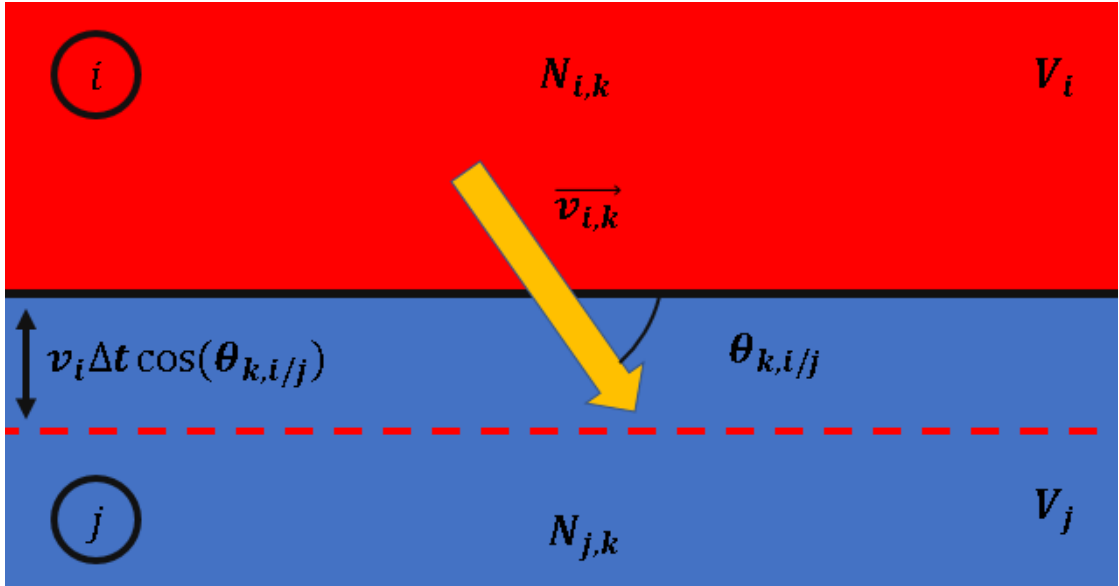


FIGURE 2.17 – Schéma représentant le déplacement de l'énergie des électrons balistiques à l'interface entre un volume i et un volume j où N est la densité d'énergie, V le volume, v la vitesse des électrons balistiques, Δt le pas de temps utilisé, S la surface commune entre les volumes i et j et θ l'angle entre la direction $\vec{k}$ et la normale de la surface S

On a donc une variation de la densité énergétique des électrons balistiques dans les volumes i et j pouvant s'exprimer tel que :

$$\begin{cases} \Delta N_{i,\vec{k}} = \frac{v_i \cdot \cos(\theta_{\vec{k},i/j}) \cdot \Delta t \cdot N_{i,k} \cdot S_{i/j}}{V_i} \\ \Delta N_{j,\vec{k}} = \frac{v_i \cdot \cos(\theta_{\vec{k},i/j}) \cdot \Delta t \cdot N_{i,k} \cdot S_{i/j}}{V_j} \end{cases} \quad (2.69)$$

Avec $N_{i,\vec{k}}$ la densité d'énergie non thermalisée du volume i se déplaçant suivant la direction $\vec{k}$, v_i la vitesse des électrons balistiques dans le volume i , V_i le volume de l'élément i et $\theta_{\vec{k},i/j}$ l'angle entre la direction $\vec{k}$ et la normale de la surface. Si l'on note $\vec{u}_{F,i/j}$ la normale de la surface commune à i et j dirigée de i vers j on a alors :

$$\cos(\theta_{\vec{k},i/j}) = \vec{k} \cdot \vec{u}_{F,i/j} \quad (2.70)$$

A noter que si $\cos(\theta_{\vec{k},i/j}) < 0$, les électrons balistiques du volume i ne se déplacent pas vers le volume j et l'on a donc :

$$\begin{cases} \Delta N_{i,\vec{k}} = 0 \\ \Delta N_{j,\vec{k}} = 0 \end{cases} \quad (2.71)$$

Il nous reste maintenant à poser les conditions de déplacement des électrons balistiques aux interfaces métal/diélectrique, métal/métal et aux limites du maillage :

- interface métal/diélectrique : le travail de sortie W d'un métal est typiquement de plusieurs eV (5.1 eV pour l'or), il faudrait donc que les électrons balistiques aient une température électronique $T_e > \frac{2 \cdot W}{3 \cdot k_B}$ ($\approx 40\,000$ K pour l'or). En conséquence, les électrons balistiques ne peuvent pas sortir du métal et l'on supposera une réflexion élastique des électrons sur ces interfaces
- interface métal/métal : on supposera qu'il n'y a pas de barrière de potentiel entre 2 métaux on aura alors une simple transmission totale des électrons balistiques
- Limite non périodique : les électrons balistiques sortent du système
- Limite périodique : les électrons balistiques sortent du système mais l'équivalent de la réflexion de ces électrons balistiques rentre dans le système

Afin de traiter le cas de la réflexion d'électrons balistiques se déplaçant dans une direction $\vec{k}$ sur une surface de normale $\vec{u}_{F,i/j}$ dirigé de l'intérieur à l'extérieur du volume i , on utilise la formule suivante afin de calculer la réflexion :

$$\vec{k}_r = \vec{k} - 2(\vec{k} \cdot \vec{u}_{F,i/j})\vec{u}_{F,i/j} \quad (2.72)$$

On sélectionne ensuite $\vec{k}'$ parmi les K directions calculées tel que $\vec{k}'$ soit la direction la plus proche de $\vec{k}_r$. Le transfert d'électrons balistiques s'appliquera alors à un même élément de volume i et entre les directions $\vec{k}$ et $\vec{k}'$.

On peut alors exprimer les variations des densités énergétiques sur tous les volumes et toutes les directions via une matrice de calcul A_b qui regroupe sous forme matricielle les équations 2.69. En combinant cette contribution due au déplacement des électrons balistiques avec les phénomènes des thermalisation électron-électron et électron-phonon décrit au chapitre 1, on obtient les équations matricielles suivantes :

$$\frac{\Delta}{\text{b}} N_{\text{métal}} = \Delta t A_b \begin{pmatrix} \vdots \\ N_{i,\vec{k}} \\ \vdots \end{pmatrix} - \Delta t \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{N_{i,\vec{k}}}{\tau_{e-e}(T_{e,i})} \\ \vdots \end{pmatrix} - \Delta t \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{N_{i,\vec{k}}}{\tau_{e-ph}(T_{e,i}, T_{l,i})} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

L'énergie non thermalisée qui sera perdue par collision sera transférée à la température électronique et la température de réseau :

$$\frac{\Delta}{\text{b}} T_e = \Delta t \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{\sum_{k=1}^K N_{i,\vec{k}}}{C_e(T_{e,i}) \cdot \tau_{e-e}(T_{e,i})} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

$$\frac{\Delta}{\text{b}} T_l = \Delta t \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{\sum_{k=1}^K N_{i,\vec{k}}}{C_{l,i} \cdot \tau_{e-ph}(T_{e,i}, T_{l,i})} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

Ces équations nous imposent alors un pas de temps qui doit être inférieur au temps nécessaire pour que l'énergie des électrons balistiques passe complètement d'un volume à l'autre. Comme pour les temps caractéristiques précédents, il est préférable de diviser ce temps par un facteur d'au moins 10, on a alors :

$$\Delta t < \frac{1}{10 \max(A_b)} \quad (2.76)$$

Pour un maillage typique le pas de temps utilisé devra être inférieur à $3 \cdot 10^{-17}$ seconde, ce pas de temps dépendant de la vitesse des électrons ainsi que de la finesse du maillage.

2.2.4 Modélisation numérique du couplage électron-phonon

Afin de simuler le couplage entre la température électronique et de réseau de chaque élément, on applique le modèle d'Anisimov à chaque élément séparément :

$$C_e(T_e) \frac{dT_e(t)}{dt} = -G.(T_e(t) - T_l(t)) \quad (2.77)$$

$$C_l \frac{dT_l(t)}{dt} = G.(T_e(t) - T_l(t)) \quad (2.78)$$

Ce qui en discrétisant donne :

$$\frac{T_e(t + \Delta t) - T_e(t)}{\Delta t} = -\frac{G.(T_e(t) - T_l(t))}{C_e(T_e(t))} \quad (2.79)$$

$$\frac{T_l(t + \Delta t) - T_l(t)}{\Delta t} = \frac{G.(T_e(t) - T_l(t))}{C_l} \quad (2.80)$$

Sachant que le couplage électron-phonon ne concerne que la partie métallique de l'échantillon on a donc :

$$\Delta_{\text{couplage métal}} T_e = -\Delta t \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{G_i.(T_{e,i} - T_{l,i})}{C_e(T_{e,i})} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.81)$$

$$\Delta_{\text{couplage métal}} T_l = \Delta t \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{G_i.(T_{e,i} - T_{l,i})}{C_{l,i}} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.82)$$

2.2.5 Modèle complet et exemples

En réunissant toutes les équations précédentes on obtient alors les équations discrètes suivantes :

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ N_{i,k}(t + \Delta t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ N_{i,k}(t) \\ \vdots \end{pmatrix} + \Delta_{\text{source métal}} N(t) + \Delta_{\text{b métal}} N(t) \quad (2.83)$$

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ T_{e,i}(t + \Delta t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ T_{e,i}(t) \\ \vdots \end{pmatrix} + \Delta_{\text{conduction métal}} T_e(t) + \Delta_{\text{couplage métal}} T_e(t) + \Delta_{\text{b métal}} T_e(t) \quad (2.84)$$

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ T_{l,i}(t + \Delta t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ T_{l,i}(t) \\ \vdots \end{pmatrix} + \underset{\text{conduction}}{\Delta} \underset{\text{métal}}{T_l(t)} + \underset{\text{couplage}}{\Delta} \underset{\text{métal}}{T_l(t)} + \underset{\text{b}}{\Delta} \underset{\text{métal}}{T_l(t)} \quad (2.85)$$

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ T_{s,i}(t + \Delta t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ T_{s,i}(t) \\ \vdots \end{pmatrix} + \underset{\text{conduction}}{\Delta} \underset{\text{non métal}}{T_s(t)} \quad (2.86)$$

On peut également définir une borne supérieure pour le pas de temps du calcul :

$$\Delta t < \min \left(\frac{1}{10 \max(A_{e,cond})}, \frac{1}{10 \max(A_{l,cond})}, \frac{1}{10 \max(A_{s,cond})}, \frac{1}{10 \max(A_b)}, \frac{\tau_p}{100} \right) \quad (2.87)$$

Le terme limitant étant la conduction thermique électronique. Pour un maillage classique il faudra donc utiliser des pas de temps typiquement égaux à 10^{-18} s dans les premières picosecondes.

Nous avons également vu qu'il faut utiliser un maillage dont les limites dans l'air et le verre seront suffisamment éloignées de la zone d'intérêt de l'étude, avec une distance telle que :

$$d_{borne} \gg \sqrt{\frac{k \cdot t_{simulation}}{C}} \quad (2.88)$$

Un premier exemple d'application du modèle thermique est un réseau de bâtonnets d'or de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) déposés sur du verre (BK7). Une couche d'accroche de titane de 3 nm est également présente entre l'or et le verre. La pompe a une incidence normale à l'échantillon et une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) avec une fluence de 3.8 J.m^{-2} .

Le maillage utilisé est composé de 11 128 éléments (dont 4235 métalliques) et impose un pas de temps de $2.8 \cdot 10^{-18}$ s. L'utilisation d'un ordinateur de bureau pour simuler sur une durée de 1 ps prends environ 25 minutes. Certaines méthodes décrites dans la section suivante peuvent être utilisées pour réduire ce temps de calcul à environ 10 minutes pour simuler les 100 ps suivantes. On pourra voir ci-dessous la distribution de la température obtenue dans le réseau de bâtonnets pour divers temps (2.18) :

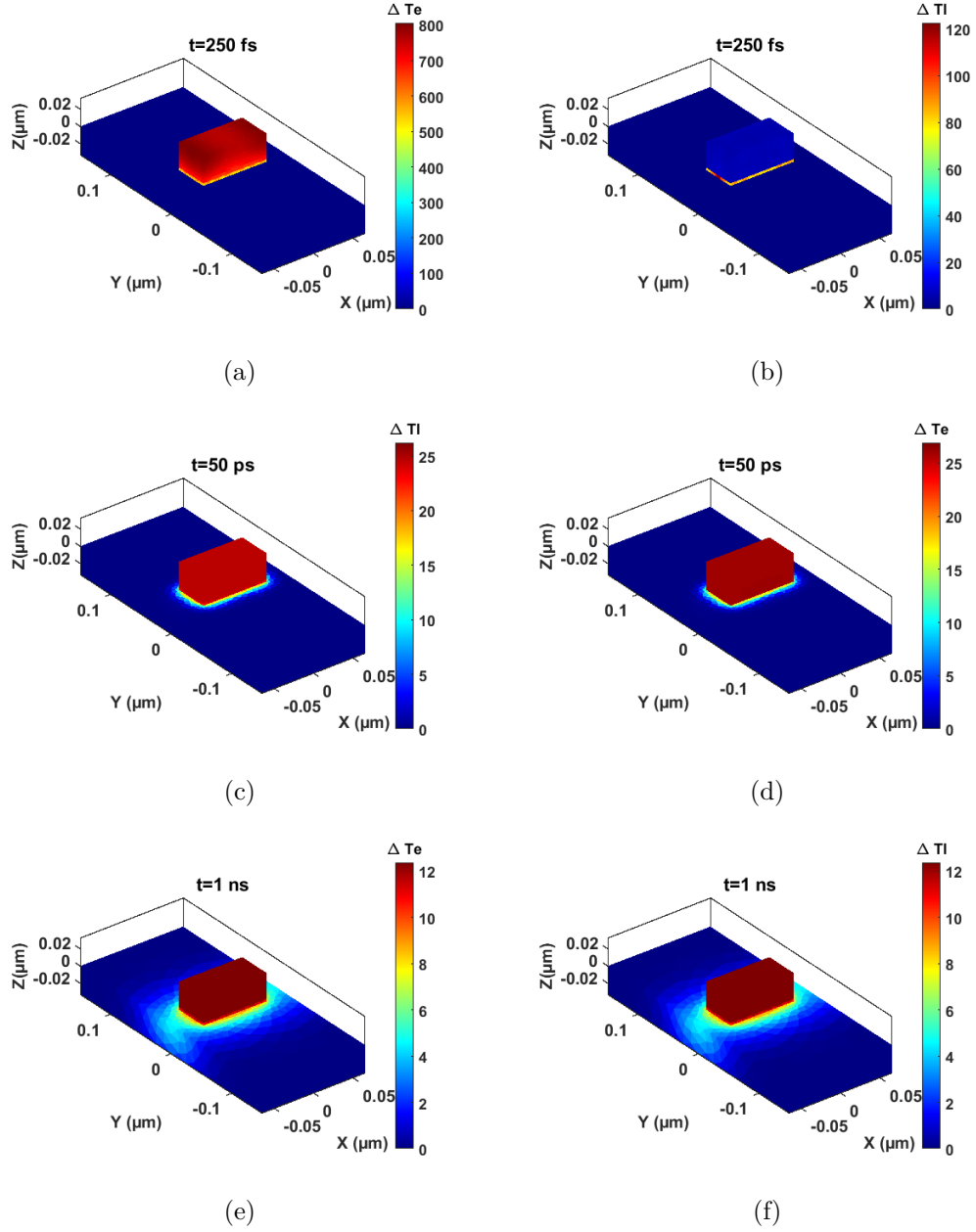


FIGURE 2.18 – Simulation des températures électronique et de réseau pour un réseau de bâtonnets d'or de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) à différents temps

Comme on peut le voir, la température à l'intérieur d'un bâtonnet de cette taille est quasiment homogène ce qui pourra mener à quelques simplifications du modèle qui seront décrites par la suite. On peut également voir l'effet de la couche de titane utilisée pour l'accroche des structures d'or sur le verre ce qui sera décrit plus en détail dans le chapitre 3.

Pour des structures plus grandes, on peut observer une température qui n'est pas homogène dans l'échantillon. Un réseau de croix d'or sur film d'or de dimensions $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ et de $332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) a été simulé pour illustrer le cas d'une température non homogène à l'intérieur d'une structure. Une couche d'accroche de titane de 3 nm est également présente entre l'or et le verre. La pompe a une incidence normale à l'échantillon pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) avec une fluence de 3.8 J.m^{-2} .

Le maillage utilisé est composé de 23 734 éléments (dont 9174 métalliques) et impose un pas de temps de $3.3 \cdot 10^{-17} \text{ s}$ avec un temps de calcul pour une simulation sur 1 ps d'environ 5 minutes. On peut voir ci-dessous la distribution de la température dans le réseau de bâtonnets à divers temps (2.19) :

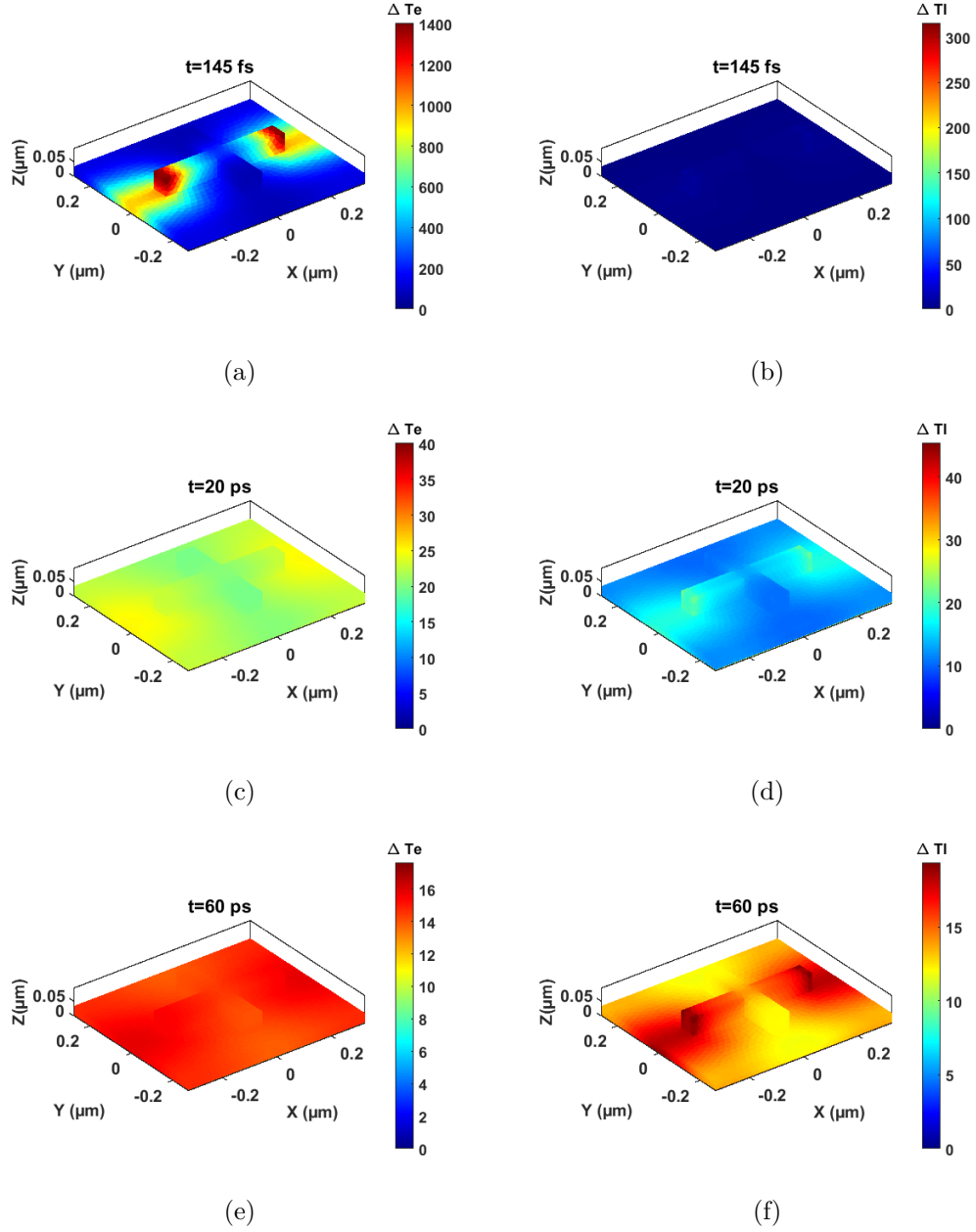


FIGURE 2.19 – Distribution des températures électroniques et de réseau d'un réseau de croix d'or de dimensions $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ et de $332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ($1 \times L \times h$) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) à différents temps

Ainsi que l'on peut le voir, les températures électroniques et de réseau de la croix d'or ne sont pas homogènes sur les premières centaines de femtosecondes de simulations. Puis après quelques picosecondes, la température électronique de la croix d'or et du film d'or est homogène, causant la disparition du contraste de température entre le film et la croix. La température de réseau, quand à elle, mettra beaucoup plus de temps à s'homogénéiser. Dans le chapitre 3, on utilisera cette dissymétrie de température électronique afin de mesurer la propagation de la température dans l'échantillon.

2.3 Optimisations du modèle numérique

Afin de simplifier le modèle numérique et d'optimiser le temps de calcul il est possible de faire un certain nombre d'approximations sur le calcul de la permittivité ou du modèle thermique. En effet, tel quel, le temps de calcul de ce modèle numérique prendrait plusieurs semaines pour des réseaux de nanostructures à grande période avec un maillage 3D.

2.3.1 Optimisation du calcul de la permittivité

Modèle simplifié de la permittivité

Une approximation souvent faite dans la littérature pour calculer l'évolution de la permittivité avec la température électronique est de considérer que la partie imaginaire est proportionnelle au nombre d'électrons disponibles dans la bande de valence, multiplié par le nombre de trous disponibles dans la bande de conduction :

$$\varepsilon''_{ib}(\hbar\omega, T_e) \propto f(E_V, T_e) \cdot (1 - f(E_V + \hbar\omega, T_e)) \quad (2.89)$$

Suite à une variation ΔT_e de la température électronique, on a alors (en supposant $f(E_V, T_e) = 1$ c'est à dire que la bande de valence est entièrement remplie) :

$$\varepsilon''_{ib}(\hbar\omega, T_e) = C(f(\hbar\omega, T_e + \Delta T_e) - f(\hbar\omega, T_e)) \quad (2.90)$$

Avec C une valeur à déterminer expérimentalement et proche de -1 dans le cas de l'or. Il s'agit d'une approximation très forte du modèle de Rosei qui revient à considérer un modèle de bandes électroniques plates (figure 1.15). Ce modèle a pour défaut de mal évaluer la largeur spectrale des variations de la partie imaginaire et réelle ainsi que de prédire une évolution symétrique de la permittivité, ce qui n'est pas ce que l'on observe expérimentalement. C'est d'ailleurs cette observation qui nous conduit à introduire le modèle de Rosei à la place de cette approximation. (figure 2.20).

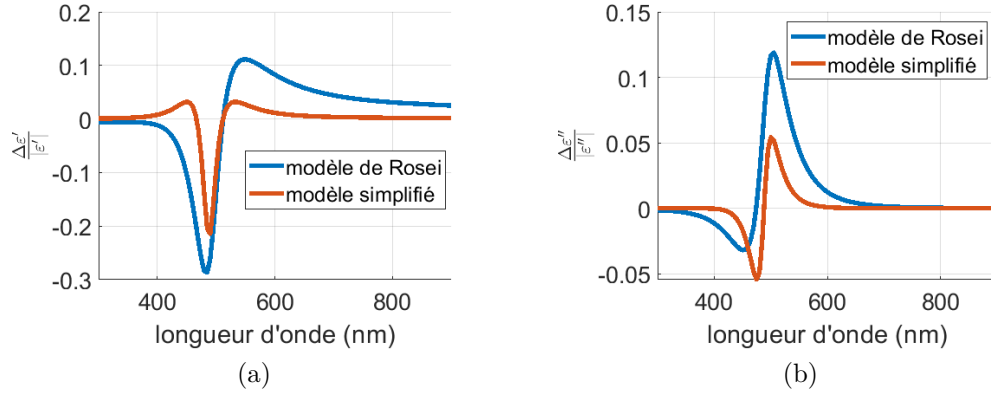


FIGURE 2.20 – Comparaison de l’impact sur les variations de la permittivité du modèle de Rosei et du modèle simplifié (a) sur la variation de la partie imaginaire de la permittivité (b) contribution sur la variation de la partie réelle de la permittivité.

Toutefois, l’avantage de cette approximation est qu’elle ne dépend que de deux paramètres : la constante C et la valeur du gap entre la bande de valence et le niveau de Fermi. Cette valeur peut généralement être trouvée dans la littérature ou directement déduite via la bande d’absorption du métal étudié (le métal absorbant les énergies supérieures à l’énergie de gap) (figure 2.21) :

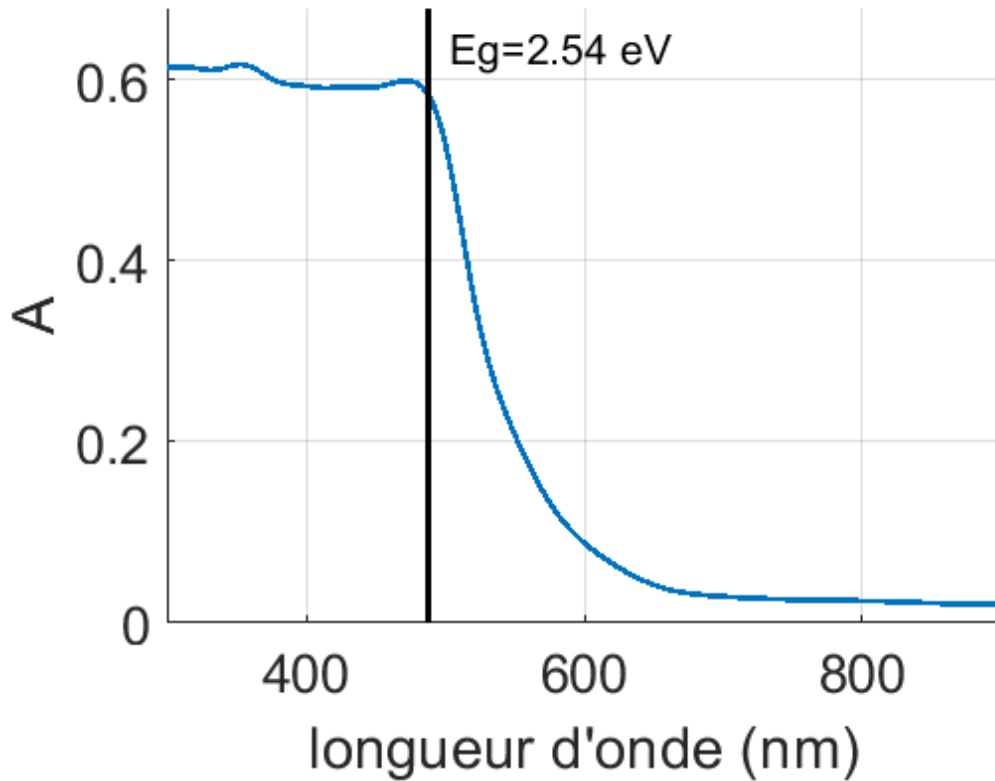


FIGURE 2.21 – Exemple du spectre d'absorption de l'or massif

Modèle de Rosei : génération d'une base de données

Sachant que lors d'un ajustement ou d'une simulation, la variation de permittivité pour une même température électronique sera calculée de multiples fois, sans parler des simulations ultérieures ; j'ai décidé de constituer une base de données donnant la valeur de la variation de la permittivité imaginaire et réelle de l'or pour une longueur d'onde donnée, une température donnée et un gap entre la bande de valence et de conduction donnée (bande d et p). Cette base permet de calculer la variation de la permittivité via des interpolations linéaires sur les points calculés. Elle a également pour propriété d'être capable de se compléter et de sauvegarder tout point manquant durant la simulation : la banque de donnée se complétant donc au fur et à mesure des simulations. Cette propriété permet de ne pas à avoir à se soucier des bornes des paramètres, la banque de donnée s'adaptant toute seule. On peut voir ci dessous diverses coupes des variations de la permittivité de l'or extraites de cette base (figure 2.22) :

2.3. OPTIMISATIONS DU MODÈLE NUMÉRIQUE

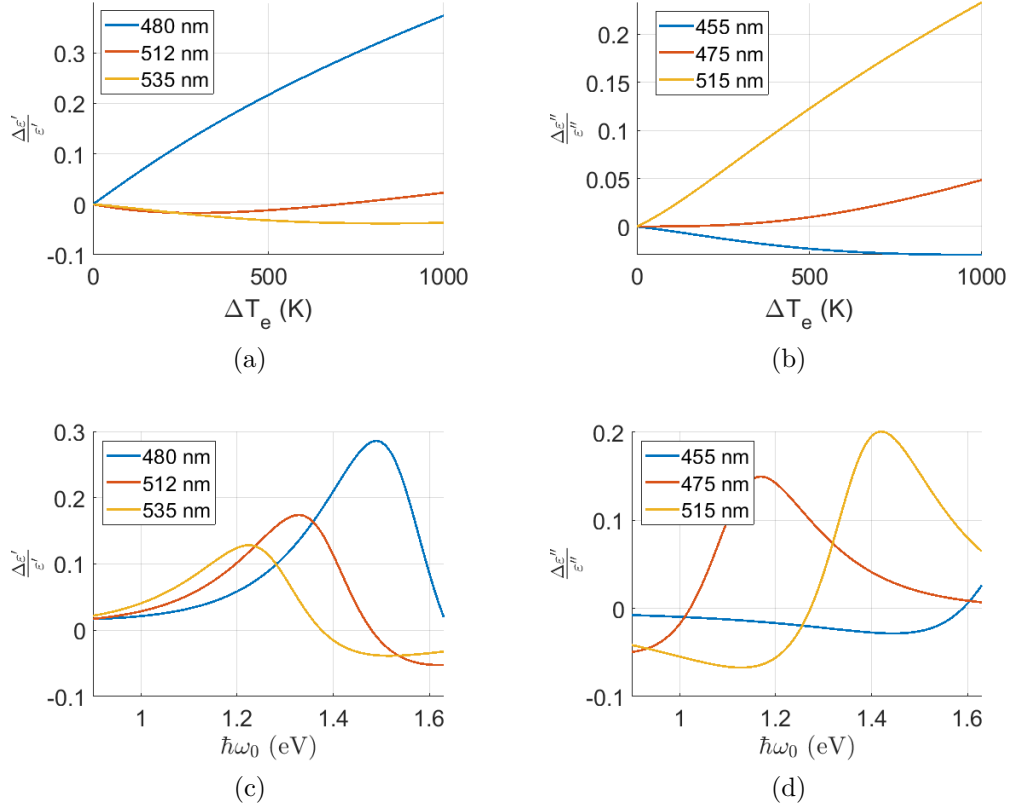


FIGURE 2.22 – Variations relatives de la permittivité de l'or a)b) en fonction de la température électronique et c)d) et du gap entre la bande d et p de la zone L

Comme on peut le voir, les variations de permittivités, que ce soit en fonction de la température électronique ou de l'énergie de gap, sont relativement lentes et une interpolation linéaire de la valeur de la permittivité donne une très bonne approximation. La base de données utilise des pas de 1 nm en longueur d'onde, de 10 K en température électronique et de 0.01 eV pour le gap entre la bande de conduction et de valence. On utilisera 3 banques de données séparées nous donnant les contributions de la zone L, de la zone X et des électrons non-thermalisés. Le calcul de la permittivité via cette base permet de calculer 20 000 fois plus rapidement la permittivité. Le temps de calcul de la permittivité ne devenant plus le facteur limitant dans le temps de simulation total.

2.3.2 Optimisation du calcul des spectres optiques pour les petites structures métalliques

Comme mentionné précédemment, pour les structures suffisamment petites pour que l'on puisse considérer que la température électronique soit homogène en tout temps dans la structure l'on considère également que la permittivité est homogène. Cela permet de réaliser des simulations préalables à l'application du modèle numérique où l'on calculera le spectre optique pour diverses variations relatives de permittivité imaginaire et réelle. On obtient alors une base de données nous donnant la valeur de la réflexion, transmission et absorption pour une longueur d'onde et une variation relative de permittivité imaginaire et réelle données tout comme on peut le voir ci-dessous sur l'exemple d'un réseau de bâtonnets d'or (figure 2.23) :

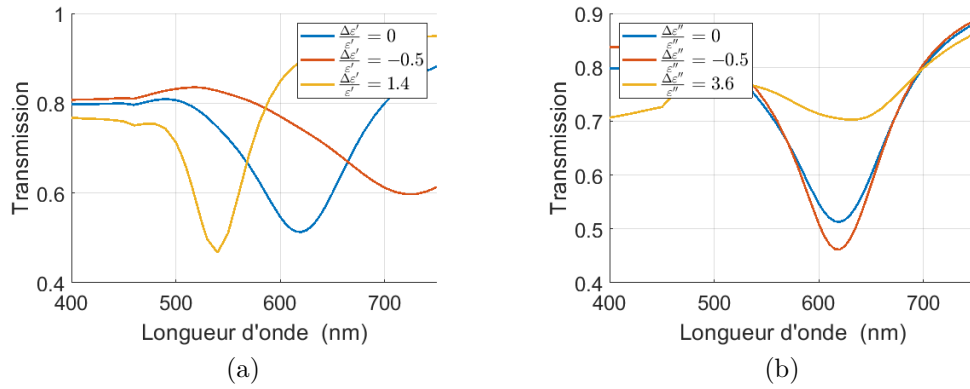


FIGURE 2.23 – a) Spectres de transmission d'un réseau de bâtonnets auquel on impose diverses variations de permittivité réelle b) Spectres de transmission d'un réseau de bâtonnets auquel on impose diverses variations de permittivité imaginaire

On retrouve un résultat classique en plasmonique où la variation de la partie réelle de la permittivité modifie la position de la résonance et la partie imaginaire change son amplitude.

En pratique, il suffit de réaliser une interpolation linéaire sur les variations relatives de permittivité et ce à chaque longueur d'onde, pour obtenir le spectre optique à la température voulue et en un temps de calculs très court. Le défaut de cette méthode est qu'il faut recommencer le processus si l'on souhaite travailler sur une autre structure mais cela reste néanmoins plus rapide qu'un calcul exact à chaque pas de temps. Ainsi effectuer un point de calcul de manière exacte prendra 15 secondes tandis qu'utiliser cette approximation permet de faire un calcul en 1

millisecondes soit un gain de temps d'un facteur 10 000, le temps de calculs des spectres optiques devenant alors négligeable.

2.3.3 Optimisation du calcul thermique

Il y a de nombreux paramètres qui peuvent augmenter le temps de calcul de la modélisation thermique :

- La distance minimale entre 2 éléments voisins du maillage
- Le nombre d'éléments du maillage qui augmente la taille des matrices de calculs
- Les matrices de calculs dont les paramètres dépendent de la température et qui doivent donc être recalculés à chaque pas de temps

Chacun de ces aspects peut être optimisé afin de réduire le temps de calcul ce que nous allons voir par la suite. De plus la programmation s'effectuant sur Matlab, l'usage de matrices creuses est fortement recommandée pour les matrices comportant une majorité de 0 ce qui est notre cas, chaque élément n'ayant qu'un maximum de 4 voisins.

Réduction de la taille du maillage

La première méthode à utiliser pour réduire la taille du maillage est d'utiliser les symétries du système. Ainsi, le maillage utilisé par des structures à forte symétrie telle que le bâtonnet, le cylindre ou la croix pourra être divisé par 4 en utilisant les symétries suivant les axes x et y.

De plus, la simulation électromagnétique du calcul de la répartition de l'absorption nécessite l'usage d'un maillage très fin car les résonances plasmoniques peuvent être fortement localisées dans les bords et coins de la structures. En revanche le code thermique ne nécessite pas l'usage d'un maillage aussi fin en raison de la vitesse très élevée des électrons non thermalisés (ballistiques) qui vont immédiatement disperser l'énergie spatialement. Un maillage plus grossier permet de réduire le nombre d'éléments du maillage ainsi que d'augmenter la distance minimale entre 2 éléments voisins. Mais cela nécessite un code permettant de faire passer les valeurs calculées sur un maillage fin A à un maillage grossier B et vice-versa. Ce qui nous emmène à la création d'une matrice de passage entre les 2 maillages qui nous donnera le volume commun entre les éléments du maillage A et les éléments de l'autre maillage B :

$$P_{A,B} = \begin{pmatrix} p_{1,1} & p_{1,2} & \cdots & p_{1,N_B} \\ p_{2,1} & p_{2,2} & \cdots & p_{2,N_B} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{N_A,1} & p_{N_A,2} & \cdots & p_{N_A,N_B} \end{pmatrix} \quad (2.91)$$

Avec $p_{i,j}$ le volume commun entre le volume i du maillage A et le volume j du maillage B, N_A le nombre d'éléments dans le maillage A et N_B le nombre d'éléments dans le maillage B.

Afin de déterminer cette matrice de passage, nous cherchons tout d'abord à savoir à quels volumes du maillage B, un élément a du maillage A appartient. Pour ce faire il faut déterminer en premier lieu à quels volumes du maillage B appartiennent les 4 nœuds et les coordonnées du centre du volume du tétraèdre a du maillage A.

Pour savoir si un point N, dont on connaît les coordonnées, est inclus dans un volume b du maillage B avec les coordonnées des faces $b_{F,i}$, de centre b_V et des vecteurs normaux aux faces $\vec{u}_{b,F,i}$ il suffit de vérifier si le point N et le centre du volume b_V sont du même côté des 4 faces $b_{F,i}$ de l'élément b :

$$\text{Si } \forall i \leq 4 \text{ on a : } [\overrightarrow{NF_i} \cdot \overrightarrow{u_{F,i}}] \cdot [\overrightarrow{b_V F_i} \cdot \overrightarrow{u_{F,i}}] \geq 0 \text{ alors } N \in \text{ au volume } b \quad (2.92)$$

Ce test numérique rapide permet de savoir à quels volumes appartiennent les 4 nœuds du volume a ainsi que le centre de son volume. On distribue alors de manière équitable le volume de a dans les éléments b , du maillage B, dans lesquels sont inclus les points de l'élément a , ce qui est une approximation assez grossière :

$$p_{a,b} = \frac{n_{a,b}}{5} V_a \quad (2.93)$$

Avec $n_{a,b}$ le nombre de points du volume a (4 nœuds du volume+ centre) faisant partie du volume b .

Cette procédure est répétée pour tous les éléments du maillage A, puis on fera la même chose pour les éléments du maillage B vers le maillage A. Cependant, la valeur des volumes communs entre les éléments des maillages A et B déterminée par cette méthode reste très approximative et peu précise. Idéalement, les éléments de passage devrait vérifier les équations suivantes :

$$\sum_{i=1}^{i=N_A} p(i,j) = V_{B,j} \quad (2.94)$$

$$\sum_{j=1}^{i=N_B} p(i, j) = V_{A,i} \quad (2.95)$$

Avec $V_{A,i}$ le volume de l'élément i du maillage A et $V_{B,j}$ le volume de l'élément j du maillage B. Il est possible de s'approcher des valeurs exactes en effectuant plusieurs fois les opérations suivantes sur les lignes L_{Pi} (le vecteur des éléments de la ligne i) et les colonnes C_{Pj} (le vecteur des éléments de la colonne j) de la matrice de passage $P_{A,B}$:

$$C'_{Pj} = \frac{C_{Pj} V_{B,j}}{\sum_{i=1}^{i=N_A} p(i, j)} \quad (2.96)$$

$$L'_{Pi} = \frac{L_{Pi} V_{A,i}}{\sum_{j=1}^{j=N_B} p(i, j)} \quad (2.97)$$

Ces opérations permettent de s'assurer que la somme des inclusions d'un volume du maillage A dans les mailles de B soit égale à son volume et inversement. On peut voir l'évolution de l'erreur relative moyenne de la somme des volumes par l'application de cette correction (figure 2.24) :

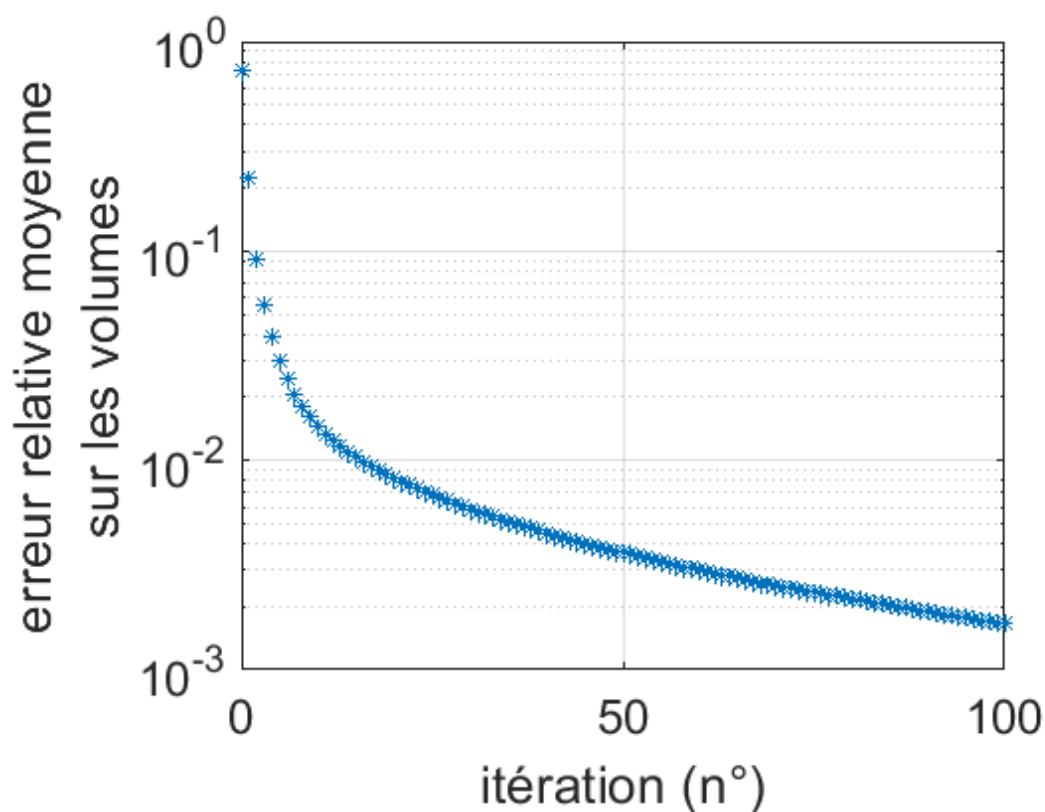


FIGURE 2.24 – Correction de l’erreur sur les volumes communs entre 2 maillages via l’itération corrective proposée

Une centaine d’itérations permet d’obtenir une erreur négligeable. Cette matrice de passage permet alors de passer d’un maillage à l’autre. La matrice de passage pourra être restreinte aux domaines d’intérêt du maillage tel que les zones métalliques.

Il faut noter que dans le cas de maillage de structures arrondies, tous les éléments du maillage A ne sont pas inclus dans le maillage B. Dans ce cas là, on effectue l’approximation qu’un élément du maillage A, non inclus dans le maillage B, est inclus dans la maille du maillage B la plus proche.

Un des défauts de cette méthode est qu’il existe certaines inclusions qui ne sont pas prises en compte lorsqu’un élément du maillage A traverse un élément du maillage B sans qu’aucun des 5 points de l’élément de A (sommets et centre) ne soit inclus dans l’élément de B (figure 2.25) :

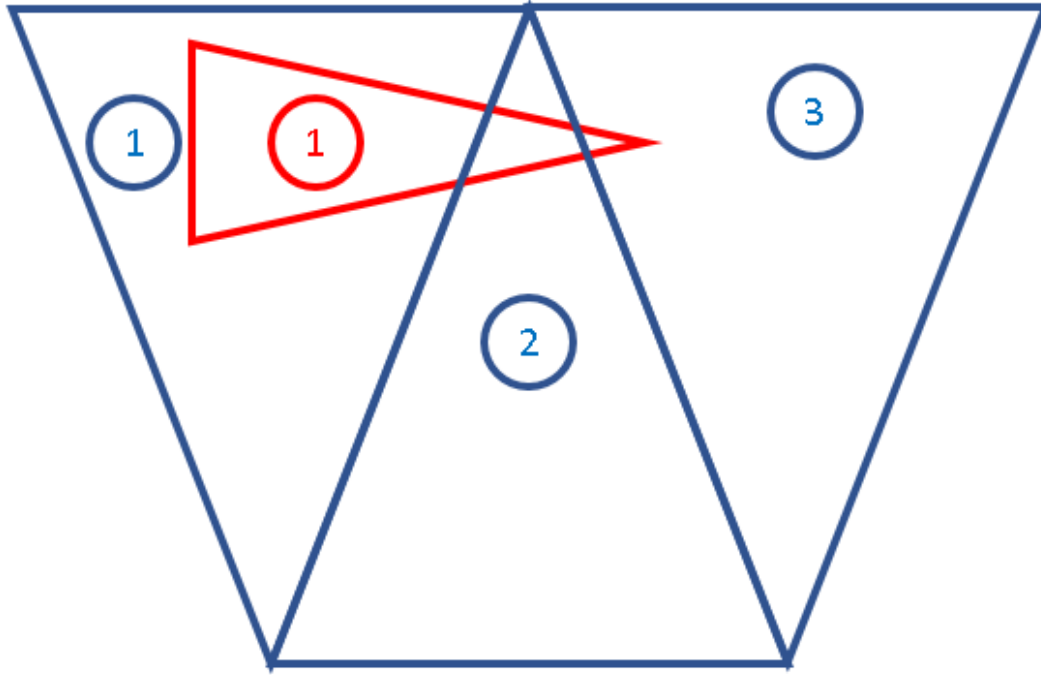


FIGURE 2.25 – Schéma 2D représentant la configuration d'un maillage A (en rouge) et d'un maillage B (en bleu) ou un élément de A traverse B

On voit alors que l'élément 1 du maillage A est inclus dans les éléments 1 2 et 3 du maillage B. Or la méthode employée précédemment nous dira que l'élément 1 du maillage A est inclus uniquement dans les éléments 1 et 3 du maillage B. Ce genre de cas restent néanmoins fortement minoritaires et ne nuit pas à la transition de maillage.

Une autre méthode serait de créer un troisième maillage C extrêmement fin (au moins 10 fois plus fins qu'A et B) qui serait cette fois cubique. Il suffirait alors de trouver pour chaque élément de C l'élément de A et de B dans lequel il est inclus. Cette méthode est très précise mais elle a pour inconvénient que la matrice de passage est très longue à calculer (≈ 1 journée).

Matrice de calcul dépendant de la température

Dans le modèle numérique, il y a 2 matrices de calculs qui dépendent de la température :

- La matrice de calcul des échanges thermiques électroniques ($A_{e,cond}$) dont la conductivité thermique électronique (k_e) et la capacité thermique volumique

électronique (C_e) dépendent de la température électronique

- La matrice servant à calculer les déplacements des électrons balistiques ($A_{e,b}$) dont la vitesse (V_e) dépend de la température.

Pour réduire le temps de calcul, une première étape est de séparer les paramètres dépendant de la température dans la matrice. Pour ce faire, nous partons de la matrice $A_{e,cond}$ s'exprimant de la manière suivante :

$$A_{e,cond}(i, j) = \begin{cases} \frac{k_{i/j} S_{i/j}}{C_{e,i} V_i(e_{i/j} + e_{j/i})} & \text{si } j \text{ voisin de } i \\ - \sum_{k \text{ voisin}} \frac{k_{i/k} S_{i/k}}{C_{e,i} V_i(e_{i/k} + e_{k/i})} & \text{si } i=j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.98)$$

De cette matrice $A_{e,cond}$ on peut extraire une matrice $A'_{e,cond}$, constituée de tous les éléments de $A_{e,cond}$ excepté ceux de la diagonale. On a alors :

$$A'_{e,cond}(i, j) = \begin{cases} \frac{k_{i/j} S_{i/j}}{C_{e,i} V_i(e_{i/j} + e_{j/i})} & \text{si } j \text{ voisin de } i \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.99)$$

La matrice $A_{e,cond}$ peut alors s'exprimer en fonction de la matrice $A'_{e,cond}$ de la manière suivante :

$$A_{e,cond}(i, j) = \begin{cases} A'_{e,cond}(i, j) & \text{si } i \neq j \\ - \sum_k A'_{e,cond}(i, k) & \text{si } i=j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.100)$$

On a alors :

$$A_{e,cond} = A'_{e,cond} - \text{Diag}(\sum_{\text{ligne}} A'_{e,cond}) \quad (2.101)$$

Avec Diag une fonction transformant un vecteur en une matrice diagonale. On extrait ensuite une matrice $A''_{e,cond}$, ne dépendant que des paramètres géométriques du maillage, de la matrice $A'_{e,cond}$:

$$A''_{e,cond}(i, j) = \begin{cases} \frac{S_{i/j}}{V_i(e_{i/j} + e_{j/i})} & \text{si } j \text{ voisin de } i \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.102)$$

On peut décomposer $A'_{e,cond}$ comme étant le produit de $A''_{e,cond}$, indépendante de la température et $LC_e = \begin{pmatrix} \vdots \\ C_e(T_{e,i}) \\ \vdots \end{pmatrix}$ le vecteur contenant la liste des capacités thermiques volumiques électroniques de chaque élément et $K_{e,cond}$ la matrice de conduction équivalente :

$$A'_{e,cond} = A''_{e,cond} \cdot K_{e,cond} \cdot \frac{1}{LC_e} \quad (2.103)$$

En se basant sur l'équation 2.52, la matrice de conduction équivalente $K_{e,cond}$ peut être définie de la manière suivante :

$$K_{e,cond} = \frac{E_1 + E_2}{\frac{E_1}{K_e} + \frac{E_2}{K_e^T}} \quad (2.104)$$

Avec $K_e = \begin{pmatrix} \vdots \\ k_e(T_{e,i}, T_{l,i}) \\ \vdots \end{pmatrix}$ le vecteur contenant la liste de la conductivité thermique électronique de chaque élément, ainsi que les matrices E_1 et E_2 :

$$E_1(i, j) = \begin{cases} e_{i/j} & \text{si } j \text{ voisin de } i \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.105)$$

$$E_2(i, j) = \begin{cases} e_{j/i} & \text{si } j \text{ voisin de } i \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.106)$$

On peut calculer $K_{e,cond}$ en utilisant l'équation 2.52 :

$$K_{e,cond}(i, j) = \begin{cases} \frac{E_1(i,j) + E_2(i,j)}{\frac{E_1(i,j)}{Lk_e(i)} + \frac{E_2(i,j)}{Lk_e(j)}} & \text{si } j \text{ voisin de } i \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \Rightarrow K_{e,cond} = \frac{E_1 + E_2}{\frac{E_1}{K_e} + \frac{E_2}{K_e^T}} \quad (2.107)$$

En utilisant ces décompositions, on limite le nombre de calculs nécessaire à la formation de la matrice de conduction $A_{e,cond}$ à 2 vecteurs dépendant de la température au lieu de recalculer une matrice entière. Il sera également recommandé de ne diviser par la capacité thermique qu'après avoir effectué tous les calculs d'échange d'énergie (conduction, couplage et balistique), la capacité thermique étant un facteur commun.

On réduit ainsi la durée de calcul des matrices, mais cela reste un facteur limitant le temps de calcul si l'on doit le faire à chaque pas de temps. Pour résoudre ce problème, on utilisera l'approximation que ces matrices de calculs ne sont pas modifiées sur un certain intervalle de température électronique. Approximation que l'on peut faire car la conductivité thermique électronique et la vitesse électronique varient en fonction de la température mais lentement (figures 1.23 et 1.25). Ainsi l'on ne recalculera la matrice de calcul des échanges thermiques électroniques que lorsqu'un élément du maillage aura vu sa température électronique changer de 10 K et de 100 K pour la matrice servant à calculer les déplacements des électrons balistiques.

Désactivation progressive de certaines parties du code

Au fur et à mesure que la simulation thermique avance il est possible et souhaitable de désactiver certaines parties du code dont l'influence devient négligeable :

- On arrête de calculer la source une fois que l'énergie apportée devient négligeable (typiquement au millième de l'énergie maximale apportée au système durant un pas de temps) et on injecte d'un seul coup toute l'énergie manquante.
- On arrête de calculer les termes relatifs aux électrons balistiques une fois que l'énergie non-thermalisée devient négligeable (là aussi, au millième de l'énergie non thermalisée maximale qu'il y aura eu dans le système) et on thermalise d'un seul coup toute l'énergie non-thermalisée restante.
- On arrête de calculer le couplage entre la température électronique et de réseau lorsqu'elles se sont équilibrées dans l'échantillon (à mieux que 1 %), et on repasse au modèle classique à une seule température où seule la conduction thermique intervient. Ce qui permet d'étendre les simulations sur des temps de plusieurs dizaines de nanosecondes pour pouvoir observer la conduction dans l'air et le substrat.

2.3.4 Cas des films métalliques

Dans le cadre de l'étude de films plans de métal éclairés en incidence normale par une pompe gaussienne, on dispose de symétries extrêmement fortes qui rendent le maillage en tétraèdre effectué par Treillis peu efficace comparé à un maillage pouvant facilement être créé à la main. Dans ce cas précis, on utilisera un maillage cylindrique constitué de couches d'anneaux concentriques comme représenté par le schéma suivant (figure 2.26) :

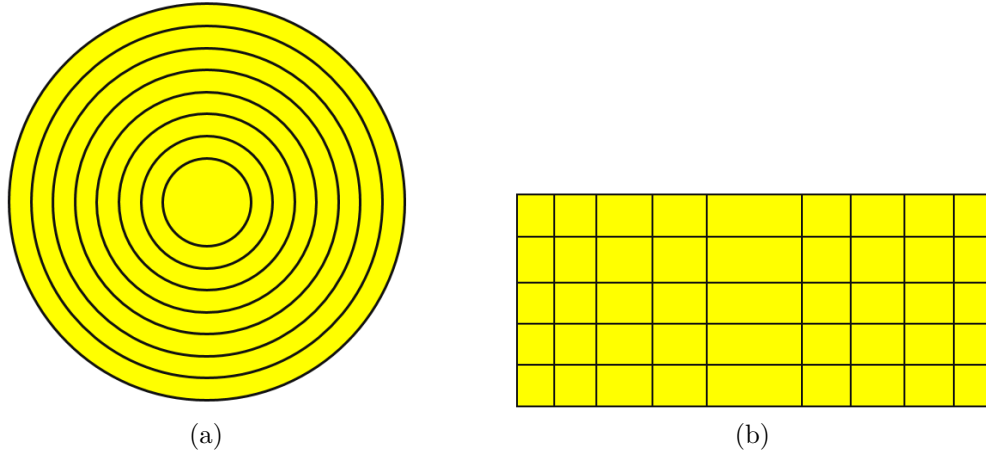


FIGURE 2.26 – a) Vue de dessus du maillage cylindrique, b)vue de coté du maillage cylindrique

On peut ainsi avoir un maillage constitué d'un nombre très faible d'éléments (quelques centaines d'éléments au maximum comparé aux dizaines de milliers d'éléments pour une structure) et pouvant être appliqué sur de très grandes surfaces et ainsi prendre en compte la forme gaussienne de la pompe au lieu de la moyennner par la sonde comme dans le cas des structures.

On peut également profiter de la symétrie cylindrique pour limiter le nombre de directions utilisées pour la propagation des électrons balistiques en se contentant d'effectuer une discrétisation sur l'angle θ des coordonnées sphériques et en prenant en compte toutes les valeurs de l'angle φ des coordonnées sphériques. On a alors une discrétisation en «bandeau» comme on peut le voir sur la figure suivante (figure 2.27) :

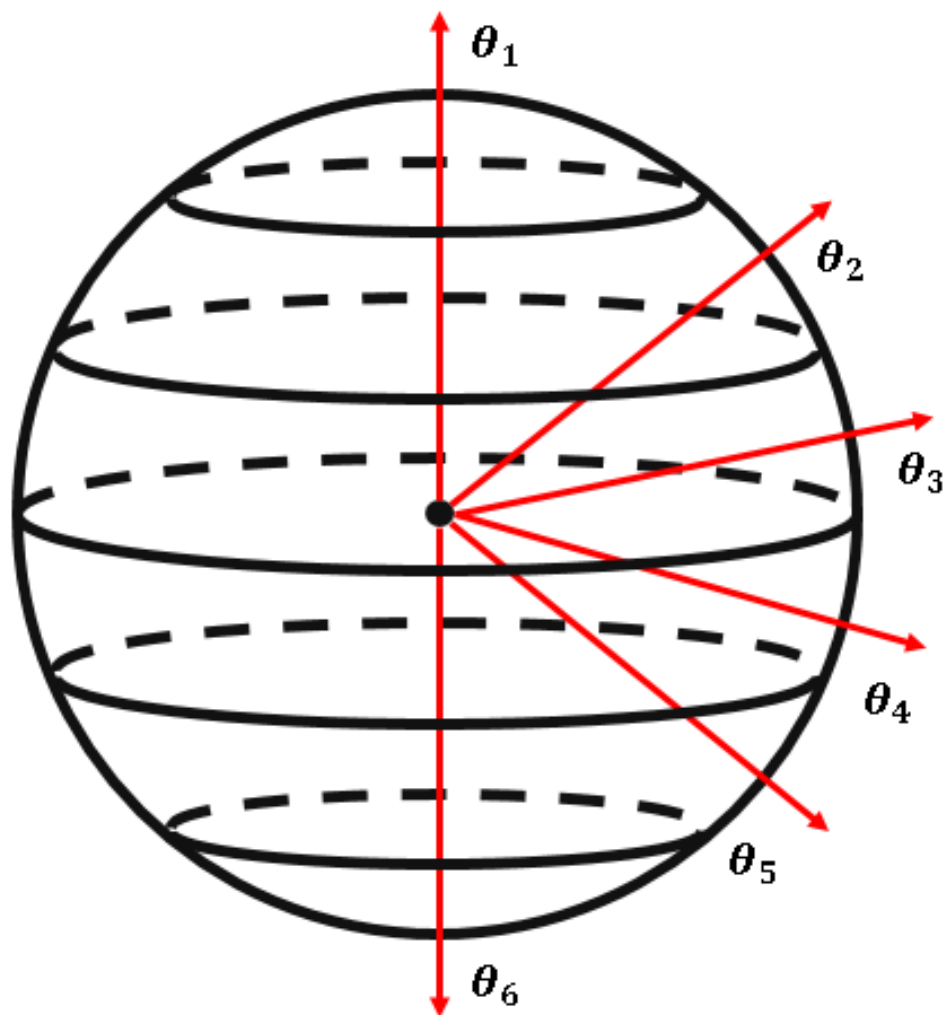


FIGURE 2.27 – Discrétisation des directions de propagations des électrons balistiques effectuée dans le cas d'un maillage cylindrique

2.3. OPTIMISATIONS DU MODÈLE NUMÉRIQUE

On s'assure que chaque direction de propagation transporte la même quantité d'énergie, c'est à dire que l'aire des «bandeaux» est la même, ce qui revient à vérifier les équations suivantes :

$$\int_0^{\frac{\theta_2}{2}} \int_0^{2\pi} \sin(\theta) d\theta d\varphi = \int_{\frac{\theta_i + \theta_{i-1}}{2}}^{\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}} \int_0^{2\pi} \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (2.108)$$

Ou en calculant les primitives respectives :

$$1 - \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) = \cos\left(\frac{\theta_i + \theta_{i-1}}{2}\right) - \cos\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right) \quad (2.109)$$

Il suffit alors de mettre les équations sous formes matricielles et de les résoudre pour obtenir les angles correspondants. L'intérêt principal de ce maillage est de pouvoir simuler des nappes de températures en fonction du temps et de l'espace à grande échelle ($>100 \mu m$) pour des couches planes. Les figures suivantes (figure 2.28) donnent un exemple de simulation de nappes de température pour un film d'or de 200 nm excité par une impulsion d'incidence normale et avec une fluence de 9.5 J.m^{-2} . Afin de représenter la propagation de la chaleur à l'intérieur du film de métal, 3 temps différents ont été sélectionnés au cours desquels on peut voir l'excitation initiale du métal, le couplage entre électrons et l'homogénéisation de la température dans l'épaisseur de la lame d'or. Effectuer cette simulation prend 11 secondes par picoseconde simulée ce qui est bien plus rapide que les 25 minutes par picoseconde que cela aurait pris sans les simplifications.

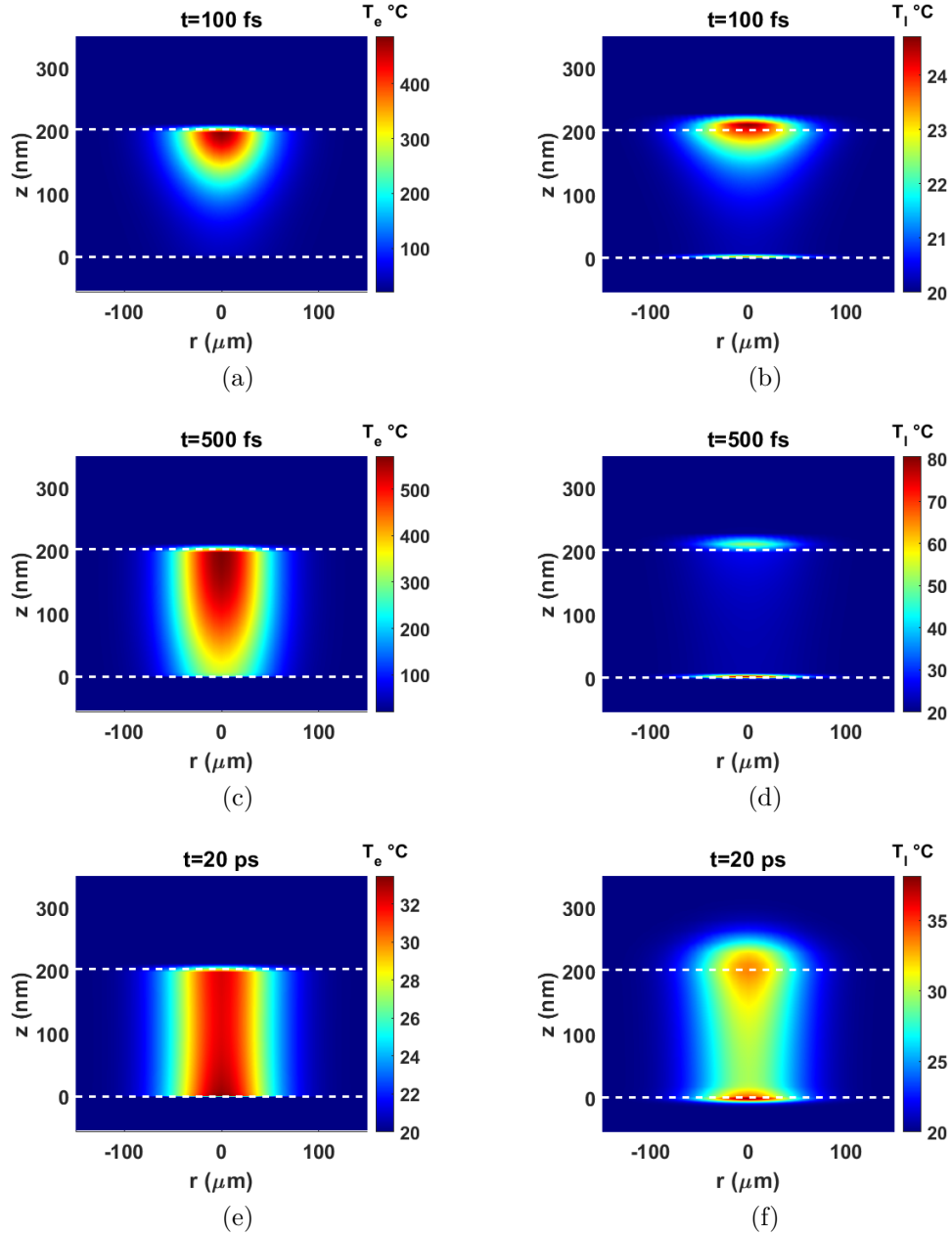


FIGURE 2.28 – Distribution (xz) de la température électronique et de réseau dans un film d'or de 200 nm déposé sur du verre et entouré par de l'air à 3 instants différents

Approximation 1D

La simulation précédente montre que la température ne se propage que très peu dans le plan du film mais en revanche fortement dans la hauteur du film métallique et dans le substrat de verre. Ceci est dû au fait que la pompe s'étend sur une centaines de micromètres tandis que l'épaisseur du film n'est que de quelques centaines de nanomètres. En conséquence, tant que la relation suivante sera vérifiée, il est possible de dire qu'il n'y a pas de conduction thermique dans le plan du film métallique :

$$k_{metal}.2\pi\omega_0.h_{film} < (k_{substrat1} + k_{substrat2}).\pi\omega_0^2 \quad (2.110)$$

Avec ω_0 la taille du waist de la pompe utilisée, h_{film} l'épaisseur du film métallique, k la conductivité thermique et les substrats 1 et 2 étant les milieux semi-infinis entourant le film métallique (air, verre, eau ...). Compte tenu des tailles respectives du film et des waists, cette relation est en général respectée. Si l'étude s'effectue sur des temps courts, on pourra également utiliser l'approximation qui va suivre si :

$$\frac{k_{e,metal}.t_{simu}}{C_{l,metal}} \ll \omega_0 \quad (2.111)$$

Cela nous mène à utiliser un maillage encore plus simple constitué de fines couches métalliques (similaire à celui utilisé pour les calculs des spectres optiques des couches multiples de métal) considérées comme infini dans le plan et ayant une épaisseur qui sera fixée au maximum de la taille de l'épaisseur de peau du métal. Tout comme pour les structures périodiques pour obtenir l'éclairement moyen observé sur l'échantillon on moyennera la pompe par la sonde. On aura donc un système avec un nombre très réduit d'éléments et permettant des calculs très rapides de 600 millisecondes par picoseconde simulée. C'est ce que l'on utilisera lors de l'ajustement des données expérimentales sur les films métalliques.

Chapitre 3

Mesures expérimentales

Nous avons vu au cours des 2 derniers chapitres comment modéliser le comportement des métaux ayant été excités par une source femtoseconde. Au cours de ce chapitre, je vais décrire les expériences que nous avons effectué afin de valider le modèle numérique. Pour ce faire, je décrirai tout d'abord le montage expérimental utilisé, puis la méthode de fabrication des échantillons. Ce modèle a été testé et validé tout d'abord sur des films d'or de différentes épaisseurs et à différentes fluences puis sur des réseaux de nano-bâtonnets d'or.

3.1 Montage pompe-sonde

Afin de mesurer les changements des spectres optiques au cours du temps et en fonction de la longueur d'onde, j'ai pu utiliser un montage pompe-sonde déjà existant au LN2 mais qui a été modifié pour s'adapter à nos mesures. Dans le cadre de la cotutelle de thèse, j'ai ainsi participé avec Paul-Ludovic Karsenti et Jean-François Bryche aux mesures sur échantillons et aux différentes expériences de calibration et de caractérisation du banc nécessaires pour alimenter et confirmer le modèle numérique.

Une expérience pompe-sonde consiste à exciter un échantillon avec un faisceau laser à haute énergie, tandis qu'un faisceau à faible énergie (n'excitant donc pas l'échantillon) vient sonder les propriétés optiques de l'échantillon. La génération d'un délai temporel entre la pompe et la sonde permet d'obtenir une résolution temporelle dans l'expérience tandis que le spectre de la sonde nous permettra d'obtenir une résolution spectrale.

La configuration expérimentale est illustrée à la figure 3.1. Il s'agit d'un montage pompe-sonde non-colinéaire avec la capacité d'acquérir la réponse optique spectro-temporelle d'un échantillon avec une haute résolution temporelle (inférieure à 100 fs). Le faisceau de la pompe utilise une source laser saphir (Sol-

stice, Spectra-Physics, 1kHz, 75fs, 795nm) suivie d'un OPA (OPA-800CF, Spectra-Physics, 330-3000nm) permettant de contrôler la longueur d'onde de la pompe (c'est à dire la longueur d'onde d'excitation) pour s'adapter au spectre d'absorption de l'échantillon. Le faisceau de la sonde est obtenu à partir d'une fenêtre saphir excitée par la pompe et générant un continuum de lumière blanche. Une ligne de retard (VT75-600, micos-USA) permet de contrôler précisément le délai entre la pompe et la sonde avec une précision de 10 fs et un délai maximal de 8 ns. La sonde est polarisée circulairement pour les expériences sur les films et polarisée linéairement pour l'étude des réseaux de nanobâtonnets. Enfin, la réflectivité et la transmission de l'échantillon sont acquises pour les deux polarisations à la sortie d'un spectrographe par une caméra CCD doubles lignes ($2 \times S7030 - 1006$, Spectronic Devices Ltd).

Ce montage permet ainsi d'acquérir une nappe de variations de réflectivité (ou de transmittivité) relative en fonction du temps et de la longueur d'onde et ce pour chaque état de polarisation linéaire de la sonde.

La plage de longueurs d'ondes va typiquement s'étendre de 400 à 700 nm et l'échelle de temps sur quelques picosecondes ou quelques nanosecondes suivant les phénomènes que l'on souhaite observer. Chacune de ces nappes spectro-temporelles est une moyenne de plusieurs acquisitions afin d'obtenir un bruit sur la variation relative du signal optique de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ pour des signaux (en $\frac{\Delta R}{R}$ ou $\frac{\Delta T}{T}$) dont l'amplitude est de 10^{-2} (RSB de 50 au mieux).

Concrètement, comme il s'agit d'un montage assez complexe à aligner, stabiliser et que chaque nappe est acquise ligne par ligne et doit être répétée pour obtenir un bon rapport signal à bruit, un ensemble de mesures sur un unique échantillon à différentes fluences peut prendre deux à trois jours.

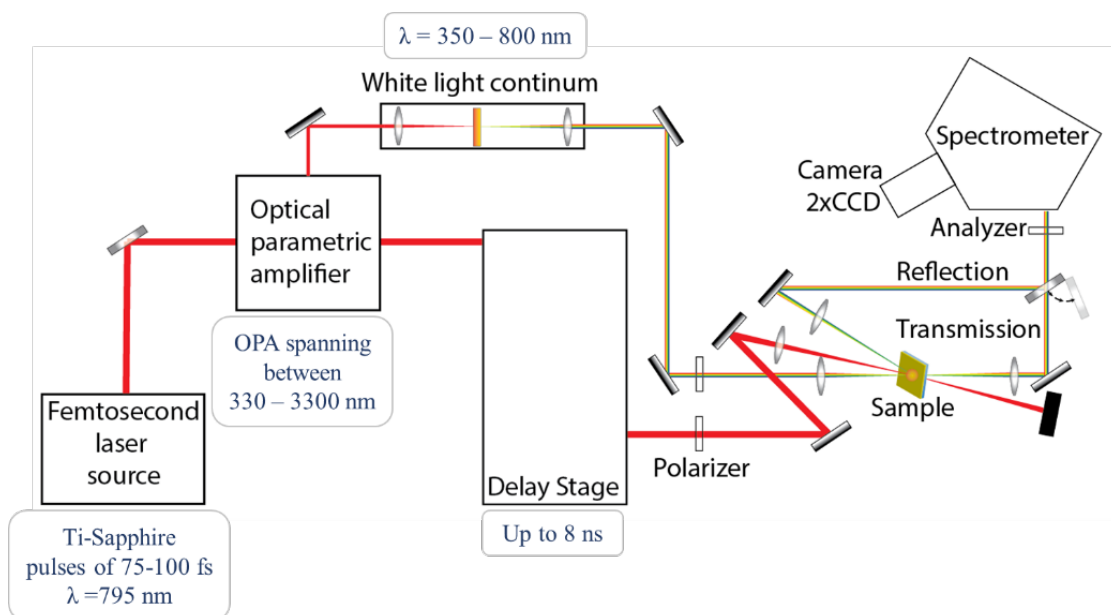


FIGURE 3.1 – Schéma du montage expérimental de la mesure pompe-sonde de la réflectivité/transmittivité relative de l'échantillon.

Avant de pouvoir effectuer des mesures quantitatives avec ce montage et les confronter au modèle, il est important d'avoir mesuré certaines caractéristiques du montage pompe sonde tels que :

- La taille et la forme des largeurs de faisceaux de la pompe et de la sonde
- La stabilité de la taille des largeurs de faisceaux au cours du temps
- Le temps caractéristique de la convolution pompe-sonde

3.1.1 Mesure des largeurs de faisceaux et répétabilité

Pour mesurer la largeur d'un faisceau gaussien, une méthode consiste à mesurer la puissance transmise en déplaçant un cache sur le faisceau et ce suivant plusieurs directions comme on peut le voir sur le schéma suivant [figure 3.2] :

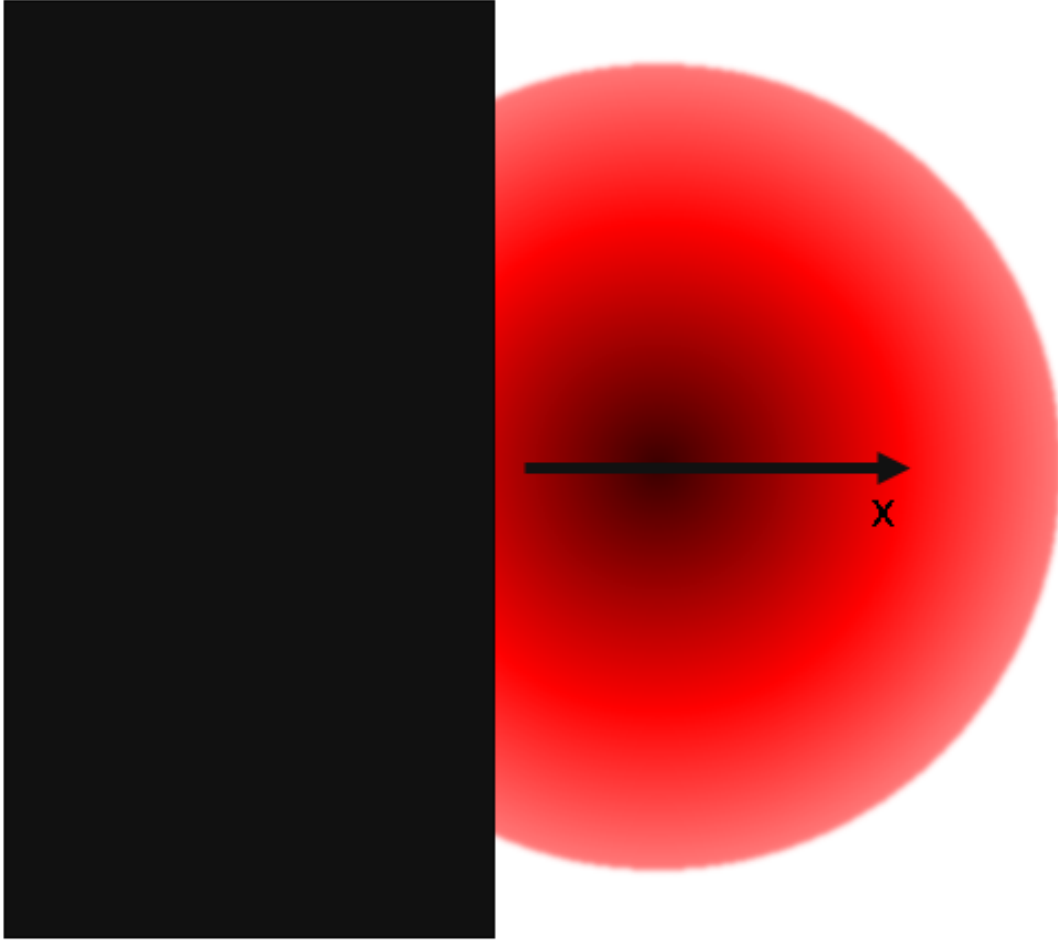


FIGURE 3.2 – Schéma représentant la mesure de la taille d'un waist

Cette mesure permet d'obtenir l'intégrale du faisceau gaussien suivant une direction. On peut ajuster les courbes expérimentales à un modèle analytique en utilisant la primitive d'une gaussienne, la fonction erreur (erf) :

$$f_{\text{théorique}}(x) = A \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2} \cdot x}{\omega_x}\right) + B \quad (3.1)$$

Avec A et B des variables d'ajustements et ω_x la largeur du faisceau suivant la direction x . On peut voir sur les figures suivantes un exemple des mesures que nous avons obtenues sur notre montage :

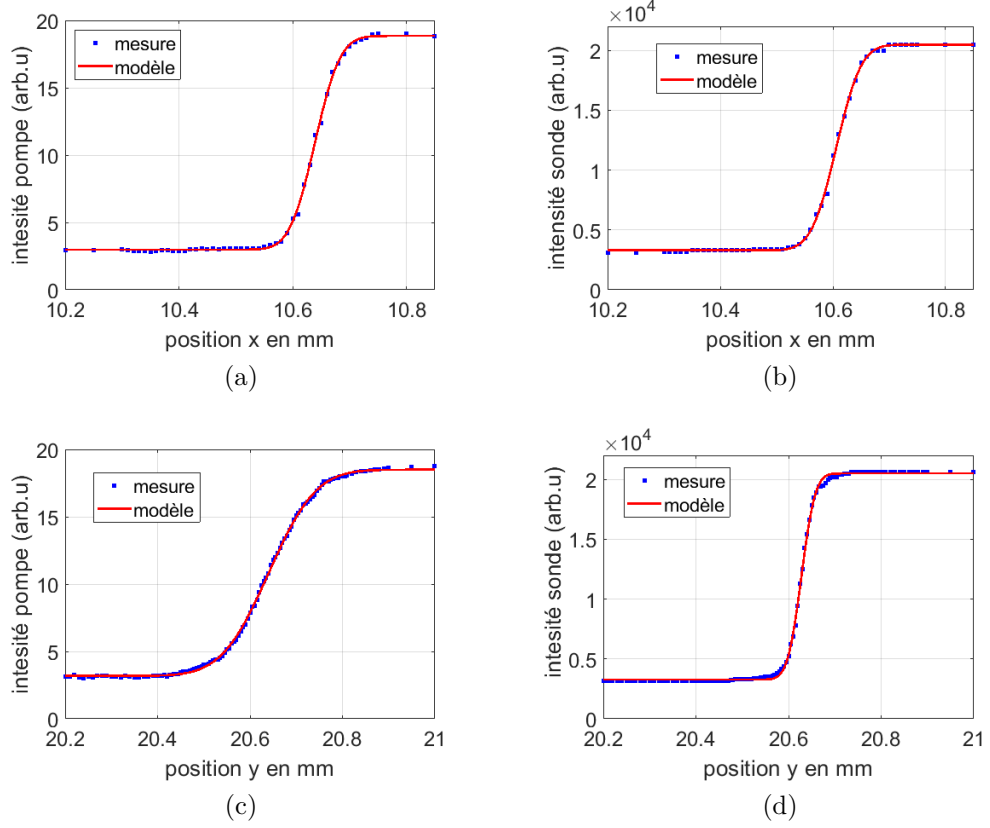


FIGURE 3.3 – Mesure de la taille des largeurs de faisceaux de la pompe et de la sonde suivant les directions x et y du montage expérimental. On trouve les valeurs suivantes : a) largeur de la pompe suivant x : $\omega_{p,x} = 70 \pm 2.5 \mu m$ b) largeur de la sonde suivant x : $\omega_{s,x} = 70 \pm 2.5 \mu m$ c) largeur de la pompe suivant y : $\omega_{p,y} = 161 \pm 2.5 \mu m$ d) largeur de la sonde suivant y : $\omega_{p,x} = 47 \pm 2.5 \mu m$

En ayant répété plusieurs fois les mesures de largeurs au cours du temps nous avons pu noter de légères fluctuations sur la journée (de l'ordre de 10%), ce qui nous permet d'estimer une incertitude sur la largeur des faisceaux utilisées dans notre modèle (figure 3.4) :

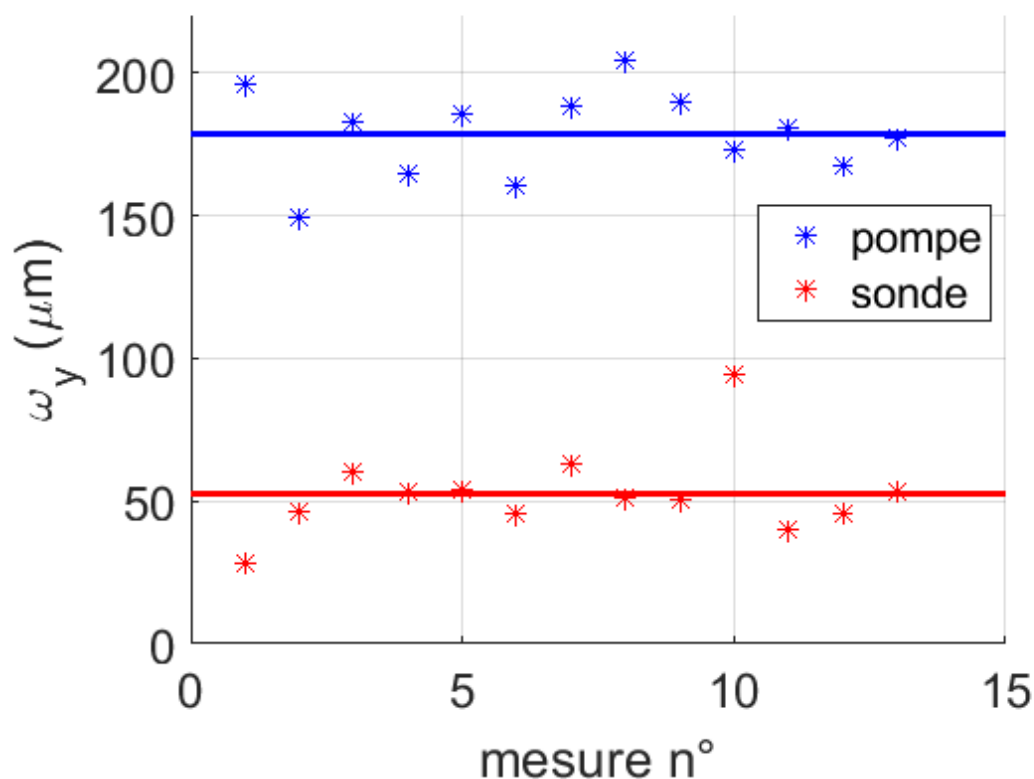


FIGURE 3.4 – Multiples mesures de la largeur des faisceaux de la pompe et de la sonde au cours d’une même journée

On considère finalement une incertitude de 15 micromètres sur la largeur des faisceaux.

3.1.2 Mesure de la résolution temporelle

Une autre mesure nécessaire, est le temps caractéristique de la convolution de la pompe et de la sonde qui va limiter la résolution temporelle de l’expérience (la résolution de la ligne à retard étant plus faible). La meilleure façon de faire serait de procéder à une auto-corrélation de la pompe et de la sonde pour mesurer leurs temps caractéristiques respectifs. Toutefois pour des raisons matérielles, nous avons choisi de faire une mesure plus directe de la convolution entre la pompe et la sonde en effectuant une mesure sur un matériau dont la réponse physique causée par la pompe est bien plus rapide que le temps caractéristique que l’on cherche à mesurer. Une telle mesure peut être effectuée sur du verre comme on peut le voir sur les figures suivantes (figure 3.5) :

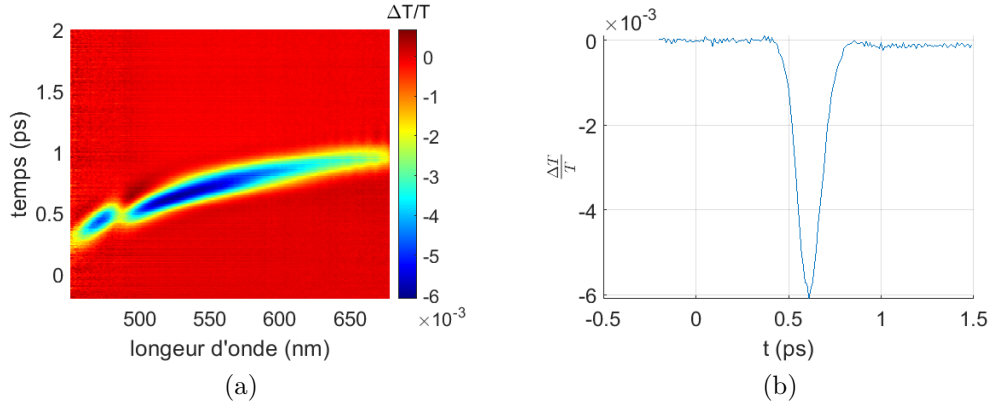


FIGURE 3.5 – a) Nappe spectro-temporelle de la variation de transmission mesurée pour une lame de BK7 b) Coupe temporelle réalisée à 520 nm de la nappe spectro-temporelle

Sachant que la convolution des 2 gaussiennes temporelles de la pompe et de la sonde est une autre gaussienne de temps caractéristique :

$$\tau = \sqrt{\tau_p^2 + \tau_s^2} \quad (3.2)$$

Dans notre cas, on mesure un temps caractéristique de la convolution de 80 fs à demi-hauteur. Sachant que la durée de la pompe a préalablement été mesurée à 75 fs à mi-hauteur, le temps caractéristique de la sonde est donc de 27 fs à mi-hauteur.

On peut noter que cette mesure nous fournit également la dispersion du montage pompe-sonde. En effet, la lumière ne se déplaçant pas à la même vitesse suivant la longueur d'onde dans les optiques du montage et le substrat, on peut observer un décalage temporel entre les temps d'arrivée des diverses longueurs d'onde de la sonde. Ainsi, de la nappe de la figure 3.5 sur l'échantillon de verre on peut également extraire une courbe de dispersion (figure 3.6) qui servira à corriger les nappes obtenues sur les échantillons métalliques pour avoir le même $t=0$ pour toutes les longueurs d'onde :

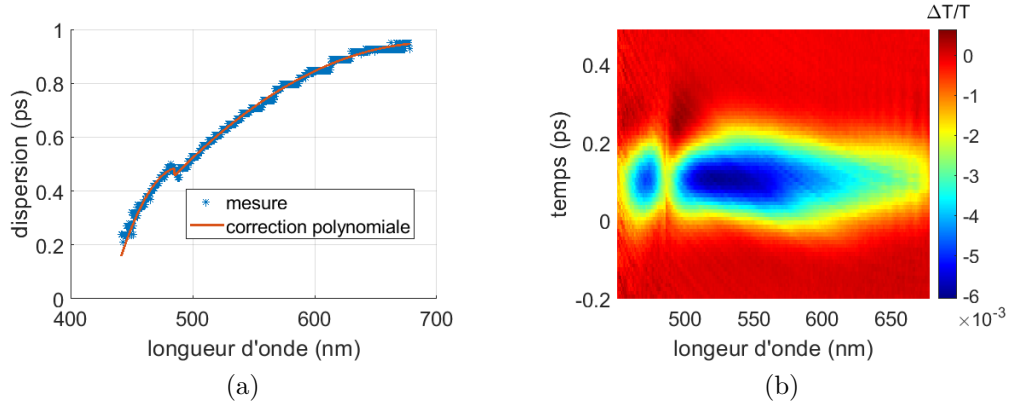


FIGURE 3.6 – a) Mesure de la dispersion du montage pompe-sonde b) Nappe spectro-temporelle de la variation de transmission du BK7 corrigée de la dispersion

3.1.3 Estimation du recouvrement pompe-sonde spatial et temporel

La connaissance de ces paramètres nous permet de modéliser l'éclairement reçu par un échantillon comme décrit dans le premier chapitre. Dans le cadre d'une mesure pompe-sonde, il faudra garder en mémoire que l'on observera ce que voit la sonde : c'est à dire la réponse moyenne de l'échantillon dans la zone de recouvrement pompe-sonde.

Sachant que nous avons des profils elliptiques, on peut calculer l'éclairement vu par la sonde via la formule suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{moy} &= \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} E_p(x, y) E_s(x, y) dx dy}{\iint_{-\infty}^{+\infty} E_s(x, y) dx dy} \\
 &= \frac{E_{0,p} w_{0,x} w_{0,y}}{\sqrt{w_{s,x}^2 + w_{0,x}^2} \sqrt{w_{0,y}^2 + w_{s,y}^2}} \\
 &= \frac{E_p}{\frac{1}{2} \pi \tau_p \sqrt{w_{s,x}^2 + w_{0,x}^2} \sqrt{w_{0,y}^2 + w_{s,y}^2}}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Avec $E_{0,p}$ l'éclairement maximal de la pompe, τ_p le temps caractéristique de la pompe et E_p l'énergie de l'impulsion de la pompe.

D'autre part, pour tenir compte rigoureusement de la largeur temporelle de la sonde il faut de moyenner les données simulées (y_{sim}) par la gaussienne temporelle de la sonde. On a :

$$y_{sim,moy}(t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y_{sim}(t') e^{-\pi \left(\frac{t-t'}{\tau_s}\right)^2} dt'}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi \left(\frac{t-t'}{\tau_s}\right)^2} dt'} \quad (3.4)$$

Sachant que cette équation ne peut pas être résolue algébriquement dû à la nature discrète des données simulées, il faut discrétiser l'équation de la manière suivante :

$$y_{sim,moy}(t_i) = \frac{\sum_{k=1}^{k=N_{point}} y_{sim}(t_k) \cdot e^{-\pi \left(\frac{t_i-t_k}{\tau_s}\right)^2}}{\sum_{k=1}^{k=N_{point}} e^{-\pi \left(\frac{t_i-t_k}{\tau_s}\right)^2}}, \forall i \text{ tel que } 1 \leq i \leq N_{point} \quad (3.5)$$

Avec N_{point} le nombre de points temporels simulés et t_i le temps pour lequel on a simulé la donnée i . Néanmoins, le temps caractéristique de la sonde (27 fs à mi-hauteur) dans le cadre de nos expériences est très faible ce qui rend cette correction superflue.

3.2 Fabrication d'échantillons

La fabrication des échantillons utilisés dans cette thèse a été réalisée par Jean-François Bryche au LN2 à Sherbrooke. Deux méthodes de fabrication ont été utilisées :

- Une méthode d'évaporation pour réaliser des couches métalliques
- La lithographie électronique pour les réseaux de nanostructures métalliques.

Afin d'obtenir des échantillons capables de résister aux conditions d'utilisation, il faut prendre en compte certains facteurs tels que l'adhésion du métal utilisé au substrat ou encore l'oxydation du métal au contact de l'atmosphère. Ainsi pour faire adhérer de l'or à un substrat de BK7, nous utilisons une couche de quelques nanomètres de titane (2 nm). Concernant l'oxydation, l'or n'est pas soumis à ce phénomène ce qui en fait le métal de choix pour nos expériences et plus généralement pour toutes les études plasmoniques. L'argent qui aurait pu être très intéressant pour des échantillons nanostructurés en raison de la finesse des résonances plasmoniques obtenues, s'oxyde vite ce qui provoque de gros dommages sur des échantillons à l'échelle du nanomètre. Il faudrait alors envisager l'usage d'une couche protectrice telle de la silice mais on retombe sur le problème de l'adhésion d'une telle couche sur le métal.

Le dépôt par évaporation est une méthode qui permet de facilement déposer des couches de matériaux sur un substrat avec une précision sur l'épaisseur des

couches de quelques nanomètres. Ce procédé fonctionne grâce à l'évaporation d'un lingot du métal considéré en le chauffant très fortement. Le matériau vaporisé vient alors se déposer sur l'échantillon (figure 3.7). A noter qu'il faudra prendre en compte dans le modèle cette imprécision, même si elle est faible, sur l'épaisseur des couches.

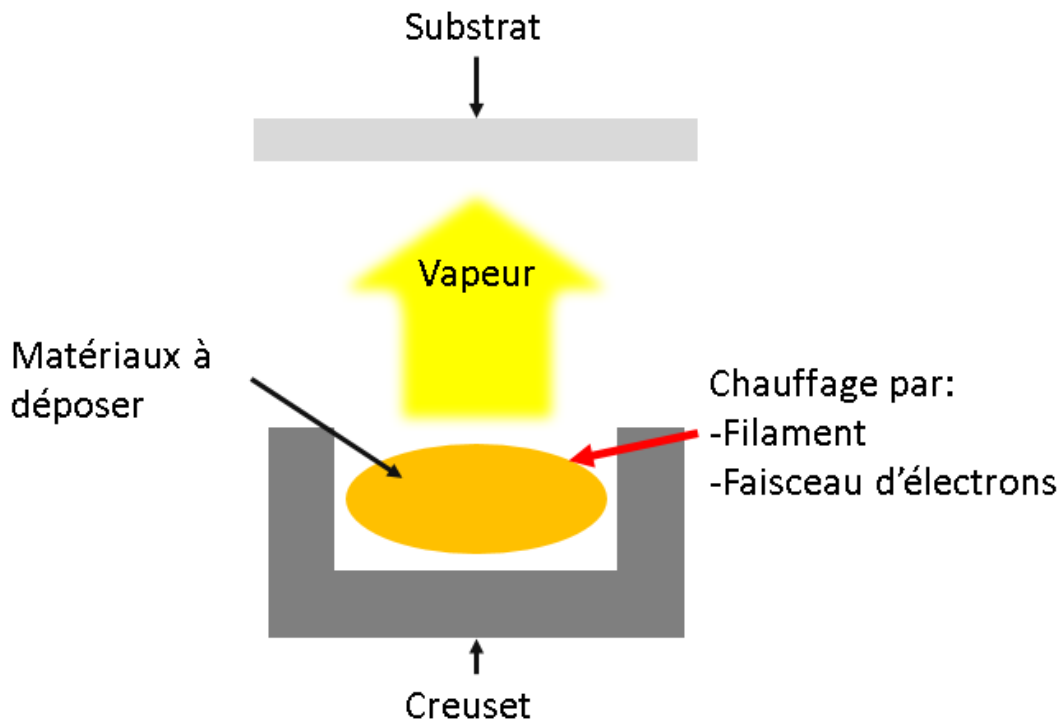


FIGURE 3.7 – Schéma représentant un dépôt par évaporation.

Pour réaliser les nanostructures, on utilise la lithographie électronique. Les étapes de la fabrication sont résumées dans la figure 3.8.

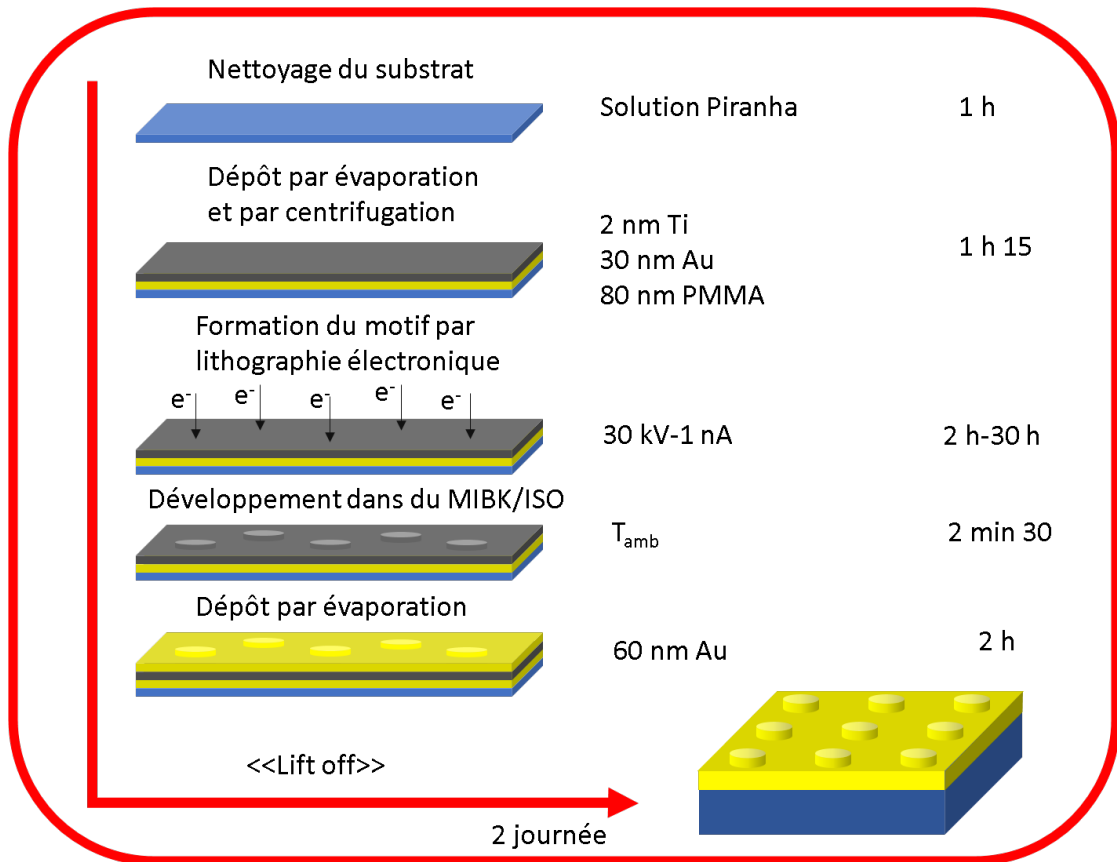


FIGURE 3.8 – Schéma décrivant les étapes nécessaires à la fabrication de réseau de nanostructures

Afin de réaliser un réseau de nanostructures, l'échantillon est préalablement nettoyé dans une solution piranha (d'acide sulfurique H_2SO_4 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2) afin d'enlever les poussières et toutes contaminations. Suivant l'échantillon, une première étape de dépôt de couche mince par évaporation est réalisée. Ensuite, l'échantillon est recouvert d'une résine électrosensible par spin-coating (rotation) (PMMA). Cette résine va être exposée à un faisceau d'électrons afin de réaliser le motif/réseau de nanostructures souhaitées. Après cette exposition, l'échantillon est placé dans une solution de développement (ici IPA-eau) pour révéler les motifs. Une étape d'évaporation du matériau permet d'obtenir les structures. Enfin, un lift-off dans l'acétone est effectué afin de libérer les nanostructures et d'avoir l'échantillon final.

Les difficultés de fabrication spécifiques à ce projet étaient liées principalement à des facteurs de formes élevés (rapport longueur sur largeur des structures) et le fait d'utiliser des structures de tailles nanométriques et donc de pouvoir maintenir

une forme correcte des structures en comparaison à la taille de grain du matériau. De plus pour l'étude de la conduction thermique, un faible écart entre les structures est nécessaire. Enfin la maîtrise des résines, des différents matériaux et des techniques à utiliser sont tout un champ de connaissances complexes nécessaires pour la fabrication des échantillons. Comme je n'ai pas spécifiquement travaillé sur cet aspect du projet lors de cette thèse, je ne rentrerai pas plus dans le détail des procédés de fabrication.

On peut voir ci-dessous les images MEB de quelques séries d'échantillons ayant été réalisés par lithographie électronique :

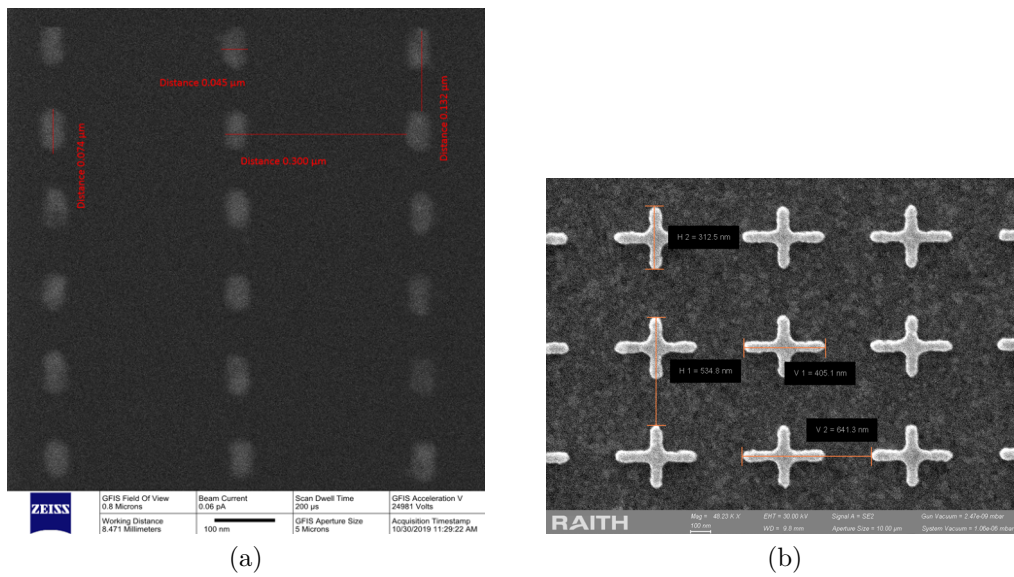


FIGURE 3.9 – Images MEB d'un réseau a) de bâtonnets d'or sur verre b) de croix d'or sur or.

On remarque que si la forme générale des structures est correcte et de bonne qualité, les bords des structures sont légèrement arrondis ce qui modifiera leurs propriétés optiques (en règle générale les résonances optiques se décalent vers le bleu (Chapitre 2.1.2)).

3.3 Mesures sur film d'or

Au cours des précédents chapitres, nous avons vu comment modéliser la réponse optique d'un échantillon suite à une impulsion d'énergie. Nous avons également vu quelles étaient les conditions d'expérimentation et les limitations qui y sont associées. Il nous reste donc à valider notre modèle sur un échantillon dont la

réponse sera facile à interpréter. Nous avons donc décidé de commencer par des films d'or qui possèdent de nombreux avantages :

- Modélisation des réponses optiques et thermiques très rapide numériquement.
- Interprétation simple des résultats en raison de la simplicité de la géométrie (une seule dimension pertinente).
- La constante de couplage électron-phonon de l'or (Tableau 1.1) est faible pour un métal ce qui permettra un temps d'observation plus long de ce couplage.
- La capacité thermique électronique de l'or est également faible ce qui permettra d'atteindre facilement des températures électroniques importantes.
- La bande d'absorption de l'or massif s'étend jusqu'à 500 nm dans la plage de longueur d'onde observable par la sonde

La figure 3.10 illustre une nappe spectro temporelle typique obtenue sur un film d'or épais (150 nm) pour une impulsion pompe autour de 400 nm.

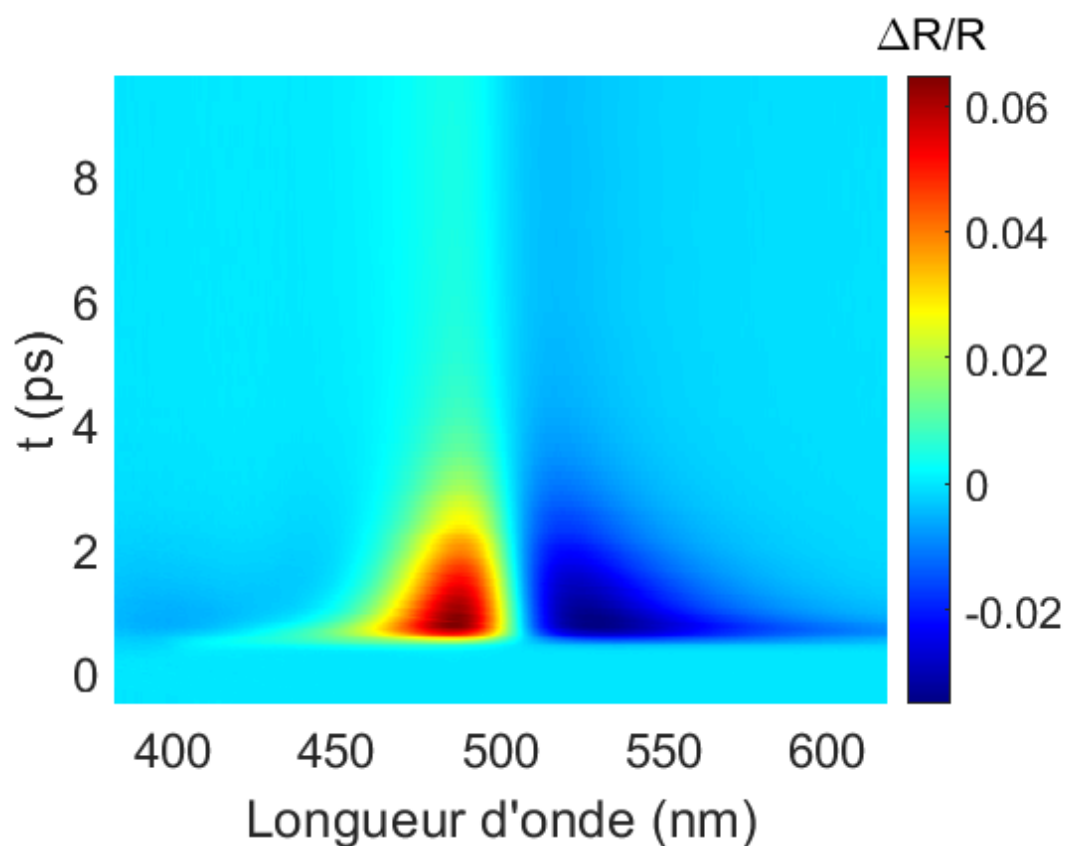


FIGURE 3.10 – Exemple de nappe spectro-temporelle de variation de réflectivité mesurée sur un échantillon d'or plan de 150 nm avec une pompe à 400 nm et une fluence de 3.8 J.m^{-2}

On peut observer ci-dessous des coupes spectrales et temporelles placées au maximum de variation de réflectivité (figure 3.11) :

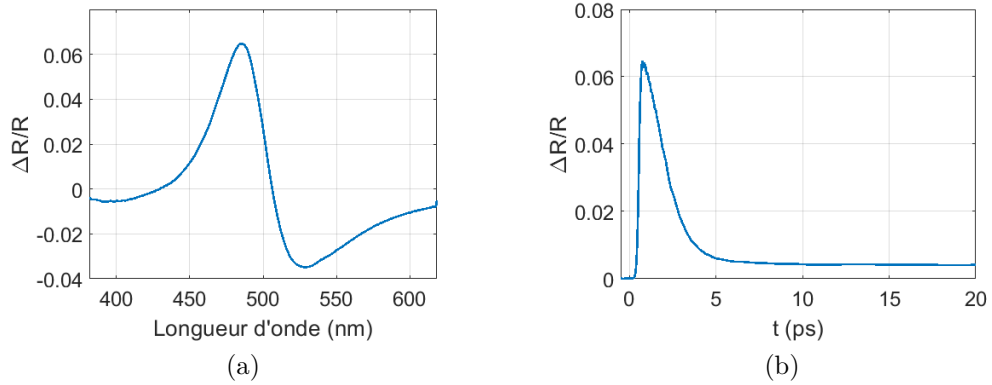


FIGURE 3.11 – (a) Coupe spectrale de la nappe spectro-temporelle d'un film d'or de 150 nm avec une pompe à 400 nm et une fluence de 3.8 J.m^{-2} prise au temps correspondant au maximum de variation de réflectivité (b) Coupe temporelle de la nappe spectro-temporelle du même film, limitée à des temps courts ($t < 20 \text{ ps}$), prise au maximum de variation de réflectivité à 485 nm.

On remarque l'allure semblable de la coupe spectrale aux variations interbandes de la permittivité prédites au chapitre 1.2.2. On reviendra sur ce point plus bas. Concernant l'évolution temporelle de la réflectivité qui est le sujet d'étude principal, on peut observer 3 étapes :

- Étape 1 : Variation très rapide (quelques centaines de femtosecondes) de la réflectivité, correspondant à la montée très rapide de la température électronique. Le temps de montée dépend de la durée de la pompe et du temps de thermalisation des électrons balistiques.
- Étape 2 : Descente beaucoup plus lente (quelques picosecondes) de la variation de réflectivité due au couplage électron-phonon et donc au couplage entre la température électronique et de réseau.
- Étape 3 : La variation de la réflectivité atteint un plateau correspondant à l'équilibre entre la température électronique et de réseau. Le temps qui s'est jusque-là écoulé étant très court, l'influence de la conduction thermique avec le substrat ne se voit pas encore.

Une 4^{ème} étape pourra être observée sur des échelles de temps de l'ordre de plusieurs nanosecondes. Une décroissance de la variation de réflectivité provoquée par la fuite d'énergie par conduction thermique avec le substrat (et l'air dans une moindre mesure) et donc au retour à l'état initial de l'échantillon (figure 3.12).

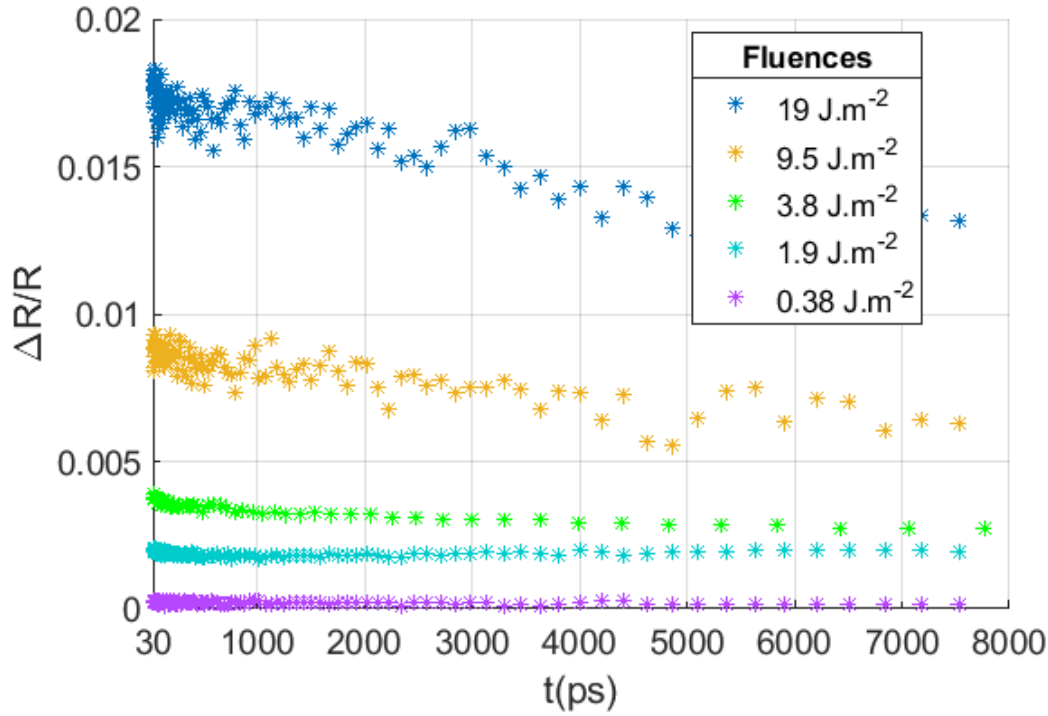


FIGURE 3.12 – Coupes temporelles mesurées à différentes fluences de la nappe spectro-temporelle d'un film d'or de 150 nm avec une pompe à 400 nm sur des temps longs (plusieurs nanosecondes) à 485 nm.

Malgré des variations relatives de réflectivité faibles ($\approx 30\%$) pour ces temps longs, on peut observer sur cette figure 3.12 que le bruit sur le montage est suffisamment faible (sauf à très hautes fluences pour cette expérience) pour permettre d'observer la décroissance du signal liée à la conduction thermique. On distingue aussi de possibles oscillations qui pourraient s'expliquer par des effets mécaniques dans l'échantillon de type génération d'ondes acoustiques par l'impulsion lumineuse [75, 76]. Du fait de sa faible amplitude et du temps disponible, nous n'avons pas creusé plus ce point.

Afin de pouvoir disposer d'un large panel de données expérimentales, nous avons travaillé sur 5 films d'or d'épaisseurs différentes (30 nm, 50 nm, 80 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm). Ces mêmes films d'or étant soumis à différentes fluences de pompe afin d'étudier leur comportement en fonction de la température. On peut voir ci-dessous un exemple de coupes temporelles, à une fluence de pompe donnée, pour toutes les épaisseurs d'or étudiées (figure 3.13).

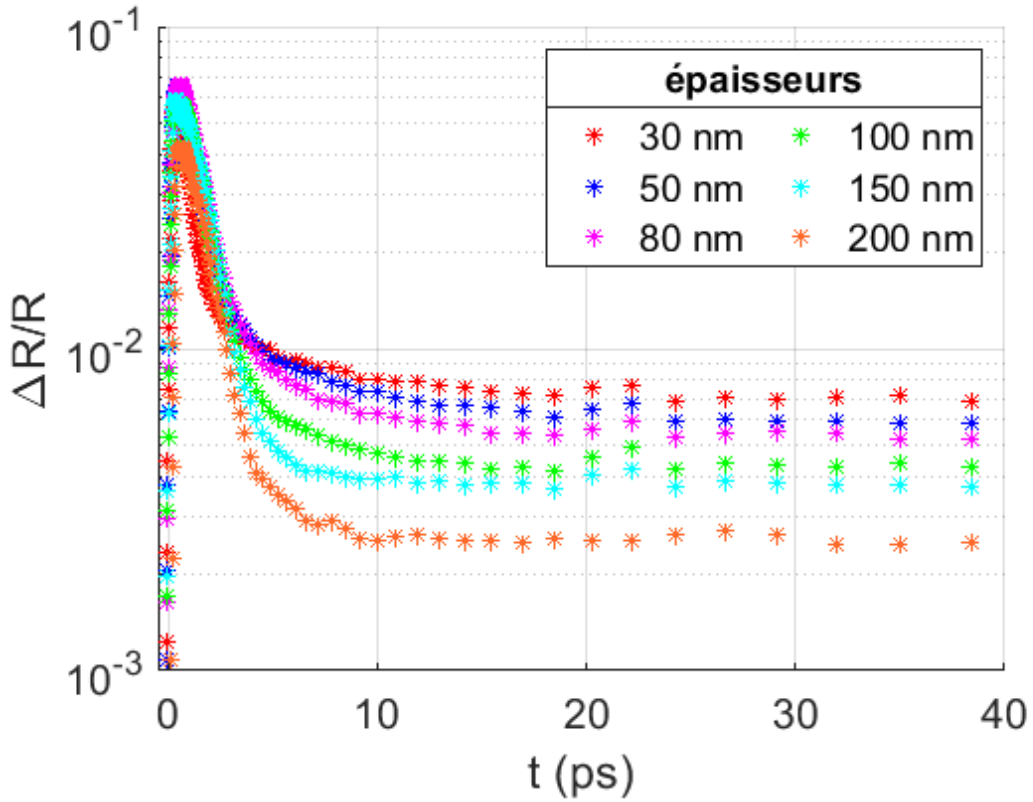


FIGURE 3.13 – Coupes temporelles mesurées au maximum de variation de réflectivité des nappes spectro-temporelles de films d'or de différentes épaisseurs (30 nm, 50 nm, 80 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm) avec une pompe à 400 nm et une fluence de 3.8 J.m^{-2} sur des temps courts.

C'est à ce type de jeux de données que l'on va confronter notre modèle numérique et voir quelles sont les diverses informations que l'on peut extraire de ces données.

3.3.1 Coupes spectrales et transitions interbandes

Au temps correspondant au maximum de variation du signal optique après l'impulsion pompe, on peut observer sur la coupe spectrale de l'or plan un pic positif de variation de réflectivité et un pic négatif plus atténué. De cette mesure permise par notre montage qui est rarement faite dans la littérature, on peut extraire plusieurs informations importantes sur le diagramme de bande de l'or. En effet, ce spectre est directement relié aux variations de la permittivité avec la température électronique, qui à son tour dépend essentiellement des transitions

interbandes(chapitre 1.2.2). Une première remarque est que l'on ne peut pas expliquer le pic négatif dans le spectre si l'on néglige la courbure des bandes de l'or. Plus précisément, la position et l'amplitude de ces deux pics vont dépendre de la constante intervenant dans le modèle de Rosei et surtout du gap entre la bande de valence et la bande de conduction (en plus des paramètres expérimentaux comme la température électronique au moment de la mesure). La méthode de détermination de la constante expérimentale de Rosei sera détaillée dans la sous-section comparant le modèle numérique aux données expérimentales.

Comme on peut le voir sur la figure ci dessous, l'énergie de gap du matériau joue principalement sur la position spectrale des pics de variation de réflectivité (figure 3.14) :

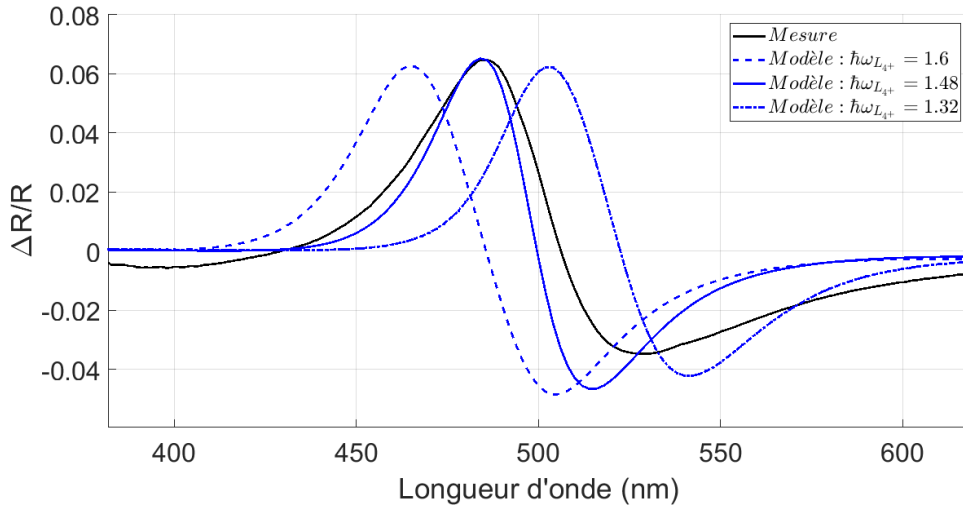


FIGURE 3.14 – Comparaison entre la coupe spectrale de la nappe spectro-temporelle d'une lame d'or de 150 nm, prise à son maximum de variation de réflectivité et les coupes spectrales obtenues via le modèle pour différents gaps entre la bande de valence et la bande de conduction.

En choisissant bien cette valeur de $\hbar\omega_{L_{4+}}$, Il est possible de faire coïncider la résonance expérimentale à celles du modèle numérique. Les écarts étant probablement dus à des différences entre le diagramme de bande mesuré par Christensen et Seraphin [61] que l'on utilise et le diagramme de bande réel de nos échantillons, essentiellement sur les masses effectives ce qui modifie la forme de la variation de réflectivité modélisée. Une étude plus précise du diagramme de bande pourrait en théorie permettre d'adapter les masses effectives pour mieux coller aux expériences.

Si on cherche maintenant à comparer les mesures à la fois au modèle de Rosei décrit dans le chapitre 1 et à sa simplification décrite dans le chapitre 2 (on néglige la courbure des bandes), on remarque que si la forme de la coupe spectrale reste globalement correcte, elle prédit un pic positif beaucoup plus fin sans pic négatif, comme on peut le voir sur la figure suivante :

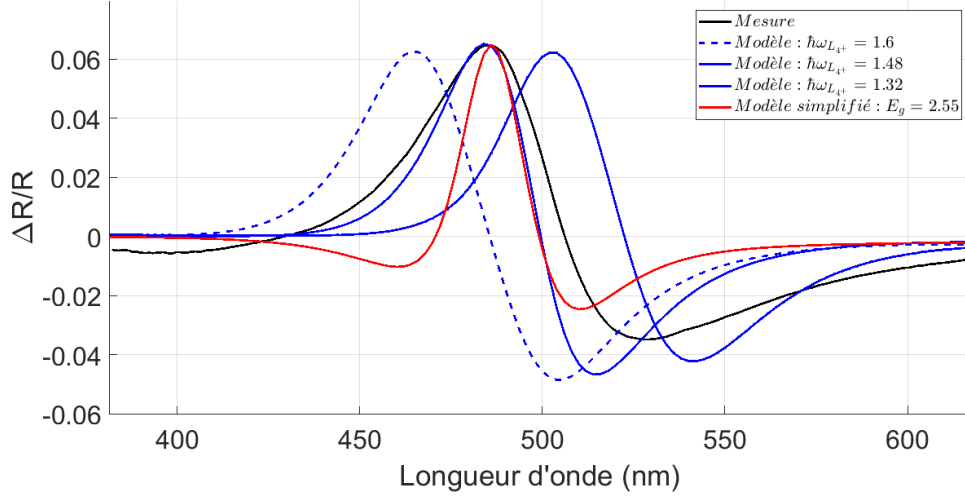


FIGURE 3.15 – Comparaison entre la coupe spectrale de la nappe spectro-temporelle d’une lame d’or de 150 nm prise à son maximum de variation de réflectivité et les coupes spectrales obtenues via le modèle de Rosei complet et sa simplification.

Le modèle simplifié à l’avantage de permettre de faire un lien direct entre l’énergie de gap et la longueur d’onde du pic de réflectivité.

Il devient alors très simple de déterminer le gap entre la bande de conduction et la bande de valence de nos échantillons en effectuant un ajustement sur la position du maximum de variation de réflectivité. Expérimentalement, on trouve une valeur très proche pour toutes les épaisseurs de films que l’on utilise ($E_g = 2.55 \pm 0.01$ eV voir tableau 3.1). On considérera par la suite que cette valeur sera constante pour tous nos échantillons.

épaisseur (nm)	E_g (eV)
30	2.54
50	2.55
80	2.56
100	2.56
150	2.55
200	2.55

TABLE 3.1 – Tableau des énergies de gaps mesurées sur des lames d'or de différentes épaisseurs.

Une remarque importante est que la position spectrale du maximum ne change pas avec la température tout comme on peut l'observer sur la figure suivante (figure 3.16) :

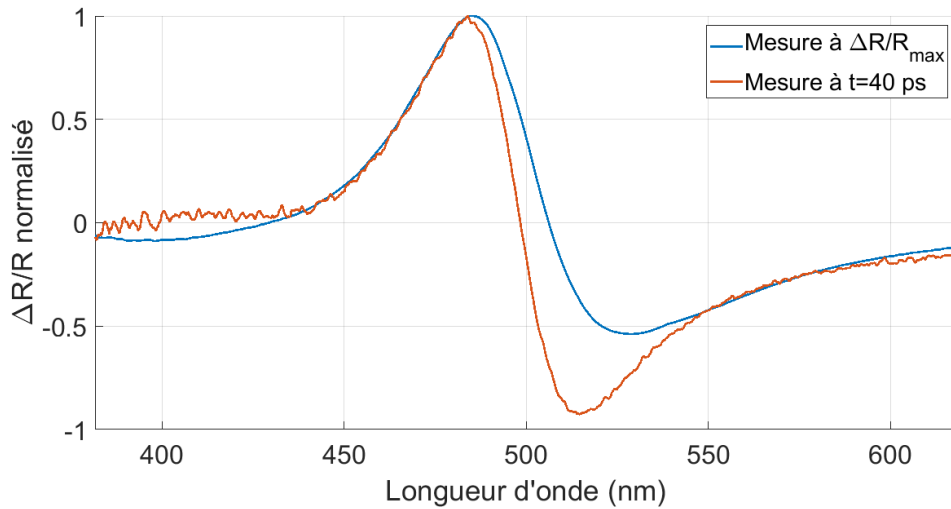


FIGURE 3.16 – Comparaison entre la coupe spectrale de la nappe spectro-temporelle d'une lame d'or de 150 nm au maximum de variation (correspondant à une température électronique estimée de 610 K) et après 40 ps où la température est retombée à 301 K.

La comparaison entre les spectres mesurés au maximum de température électronique (à $t=490$ fs et environ 610 K) et 40 ps après l'impulsion pompe, où la température électronique s'est équilibrée avec la température du réseau autour de 301 K, montre que la position du pic ne bouge pas significativement. On en déduit que l'énergie de gap, dans la gamme de températures considérées, ne dépend

pas de la température. En revanche, on peut constater que le ratio entre le pic maximal et minimal de réflectivité change avec la température. Ceci s'explique par la contribution de la température du réseau à la variation de la permittivité qui devient dominante au fur et à mesure que la température électronique et de réseau s'équilibrent.

Avant d'essayer d'appliquer notre modèle pour ajuster l'ensemble des profils temporels acquis sur les films d'or, il est utile de regarder plus en détail les différentes phases (montée, couplage et plateau) de ces profils temporels et comment ceux ci varient avec les conditions expérimentales, principalement la fluence de la pompe et l'épaisseur du film d'or. Cela va permettre d'illustrer concrètement pourquoi certains phénomènes décrits dans le chapitre 1 doivent absolument être inclus dans le modèle si l'on veut expliquer les mesures (par exemple le rôle significatif des électrons non thermalisés dans les premières 100 fs) et tenir compte de toutes les conditions de fluences ou de géométries de l'échantillon utilisées.

3.3.2 Coupe temporelle : analyse des temps de montée

Lorsque l'on regarde les temps de montée des coupes temporelles, on peut observer un raccourcissement en fonction de la fluence comme on peut le voir sur la figure suivante (figure 3.17) :

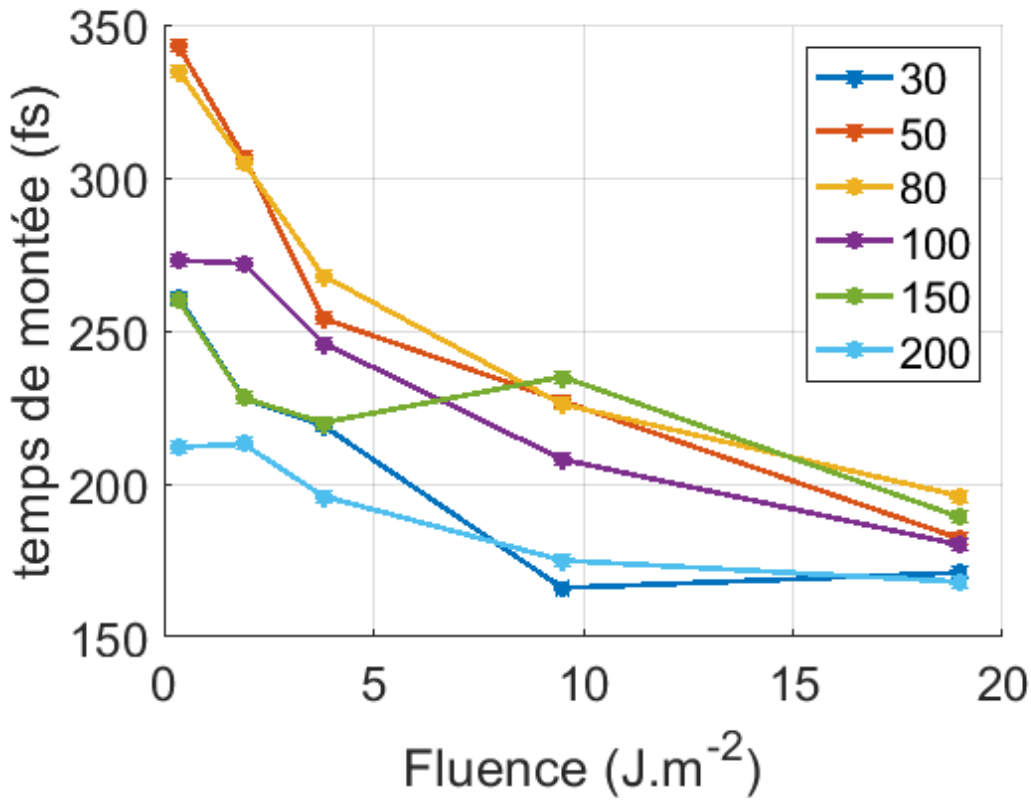


FIGURE 3.17 – Évolutions des temps de montée des coupes temporelles de la nappe spectro-temporelle de lame d'or mesurées pour 5 épaisseurs différentes en fonction des fluences.

La pompe étant une gaussienne temporelle, les temps de montée sont calculés en ajustant une fonction d'erreur "erf" sur le signal de variation de réflectivité.

On observe une diminution des temps caractéristiques de montée avec la fluence et donc de la température électronique. Cela s'explique par une diminution du temps de collision électron-électron avec la température : plus la température électronique est élevée plus vite l'énergie non thermalisée va se thermaliser et ainsi atteindre plus rapidement le maximum de température électronique.

3.3.3 Étude du temps de couplage entre électrons et phonons

Si l'on regarde maintenant la décroissance du signal optique après la thermalisation des électrons, elle correspond à une chute de la température électronique et

une augmentation de la température du réseau par le couplage entre électrons et phonons. On peut constater sur la figure suivante (figure 3.18) que cette décroissance est d'autant plus lente que la fluence augmente :

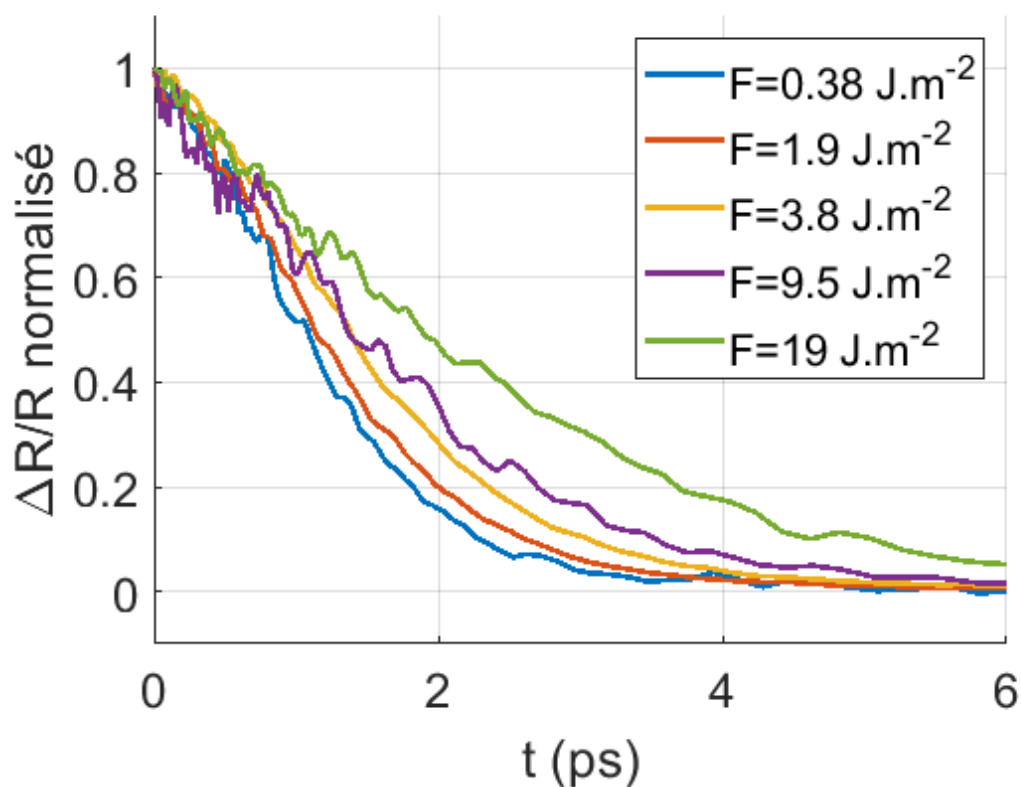


FIGURE 3.18 – Comparaison des décroissances des signaux en réflectivité pour une lame d'or de 150 nm acquises pour 5 fluences différentes.

En utilisant une approximation exponentielle, certes grossière mais qui permet de comparer les temps, on peut mesurer les temps caractéristiques des diverses expériences effectuées (tableau 3.2) :

$e_{or} \backslash F$	0.34 J.m^{-2}	1.9 J.m^{-2}	3.8 J.m^{-2}	9.5 J.m^{-2}	19 J.m^{-2}
30 nm	0.62	0.77	0.79	1.19	1.56
50 nm	0.78	0.96	1.18	1.46	2.23
80 nm	1.12	1.27	1.42	1.68	2.18
100 nm	1.34	1.35	1.52	2.01	2.89
150 nm	1.39	1.57	1.9	1.97	2.66
200 nm	1.26	1.53	1.65	2.13	2.37

TABLE 3.2 – Tableau des valeurs des temps de couplage électron-phonon mesurés en picoseconde sur des échantillons d'or plan de diverses épaisseurs et sous diverses fluences via une approximation exponentielle.

Sachant qu'une augmentation de la fluence induit une augmentation des températures électroniques et de réseau et donc, d'après l'équation 1.5 (page 9), une augmentation du temps caractéristique du couplage électron-phonon, ce qui est bien ce que l'on observe dans ce tableau.

On remarque par ailleurs un très net effet de l'épaisseur du film d'or : plus celle-ci est faible, plus le temps de couplage diminue. Sachant que plus un film est mince plus les températures atteintes sous la même fluence seront élevées, nous devrions donc observer des temps de couplages plus élevés, d'après l'équation 1.5, or nous observons une diminution des temps de couplage ce qui semble indiquer une constante de couplage électron-phonon G plus importante dans les films minces. Ce point sera discuté plus loin lorsqu'on abordera les ajustements des profils temporels par le modèle complet.

3.3.4 Étude du signal à l'équilibre électron-phonon

Après la phase de collisions électron-phonon dans les premières picosecondes, on atteint un équilibre dans le film métallique où la température électronique est égale à la température du réseau. Les pertes par conduction n'étant pas encore significatives à ces temps courts, on observe une période de plusieurs dizaines de picosecondes où la réflectivité reste constante (figure 3.19) :

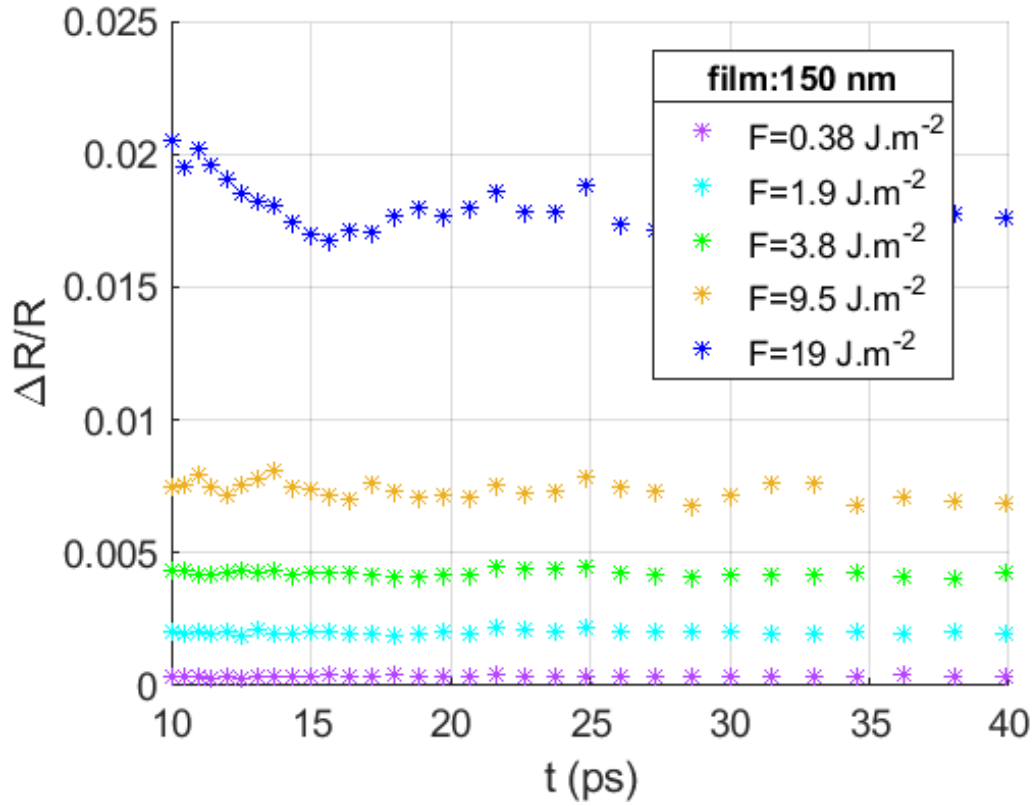


FIGURE 3.19 – Coupes temporelles des nappes spectro-temporelle d'un film d'or de 150 nm d'épaisseur, acquises à 5 fluences différentes sur des temps de quelques dizaines de picoseconde au maximum de variation de réflectivité à 485 nm.

Si l'on trace la valeur de réflectivité sur ce plateau en fonction de la fluence utilisée, on observe un accroissement linéaire en fonction de la fluence. Cette évolution correspond à l'évolution attendue de la température de réseau limite établie dans le chapitre 1 (équation 1.3 page 8) où la température de réseau croît linéairement avec la fluence injectée dans l'échantillon.

Lorsque l'équilibre électron-phonon a été atteint, les variations de la permittivité ne dépendent alors que de la température de réseau et donc, du point de vue du modèle, des mesures ayant été effectuées à l'ellipsomètre (chapitre 1.2.3). On peut alors vérifier la dépendance de la permittivité à la température du réseau en comparant les variations de réflectivité simulées aux variations mesurées à l'équilibre électron-phonon. Chaque point de mesure ayant une incertitude de 24% sur la valeur exacte de sa fluence (incertitude sur la largeur des faisceaux et de mesure de l'énergie de l'impulsion de la pompe) et de 0.2 % sur la valeur de la variation

de réflectivité (figure 3.20) :

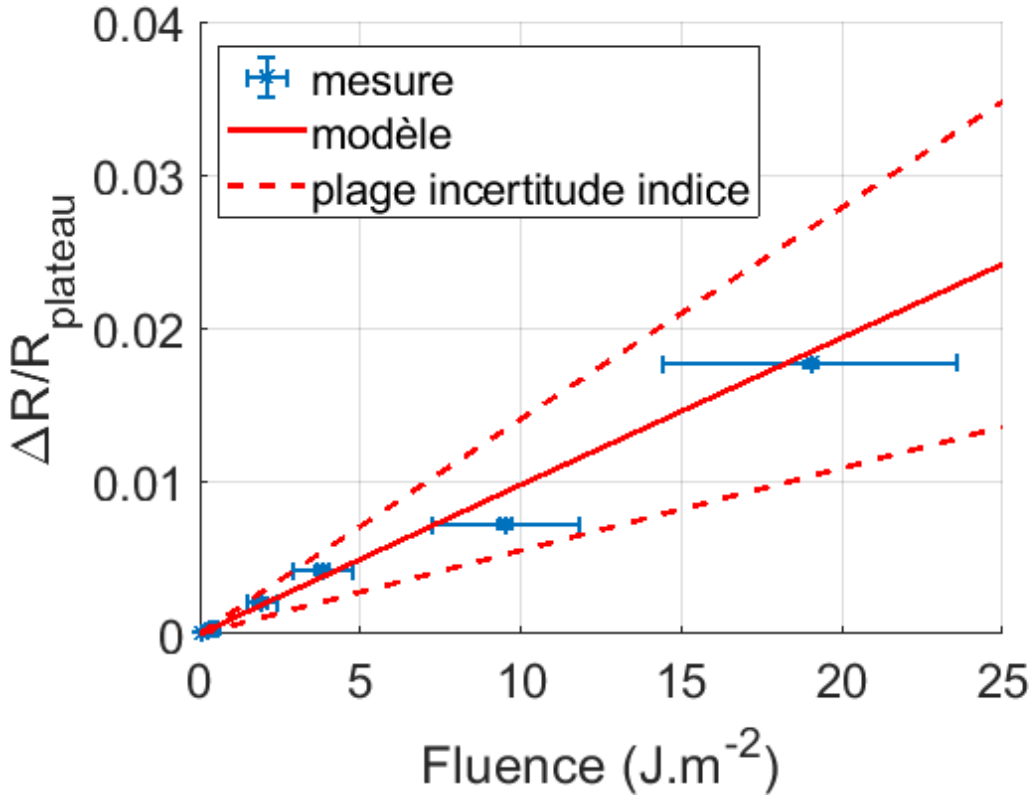


FIGURE 3.20 – Comparaison des variations de réflectivité simulées et mesurées à l'équilibre électron-phonon ($t=40$ ps) en fonction de la fluence de la pompe avec les incertitudes de mesures. En pointillé, on peut voir la plage d'incertitude du modèle numérique causée par l'incertitude sur la mesure ellipsométrique de la variation de l'indice optique avec la température de réseau.

On constate un bon accord entre les mesures expérimentales et le modèle numérique utilisant les mesures de dépendance de l'indice optique avec la température de réseau, le modèle numérique se situant dans les marges d'erreur des points expérimentaux. Cette comparaison a également été effectuée avec succès sur les 5 autres épaisseurs utilisées. On remarque aussi que le modèle prévoit une variation linéaire du signal sur le plateau en fonction de la fluence. Afin de vérifier cette linéarité, nous avons effectué une expérience où le délai pompe-sonde a été fixé à 10 picosecondes. Puis en faisant varier la fluence de la pompe, nous avons mesuré la variation de réflectivité à l'équilibre électron-phonon (figure 3.21).

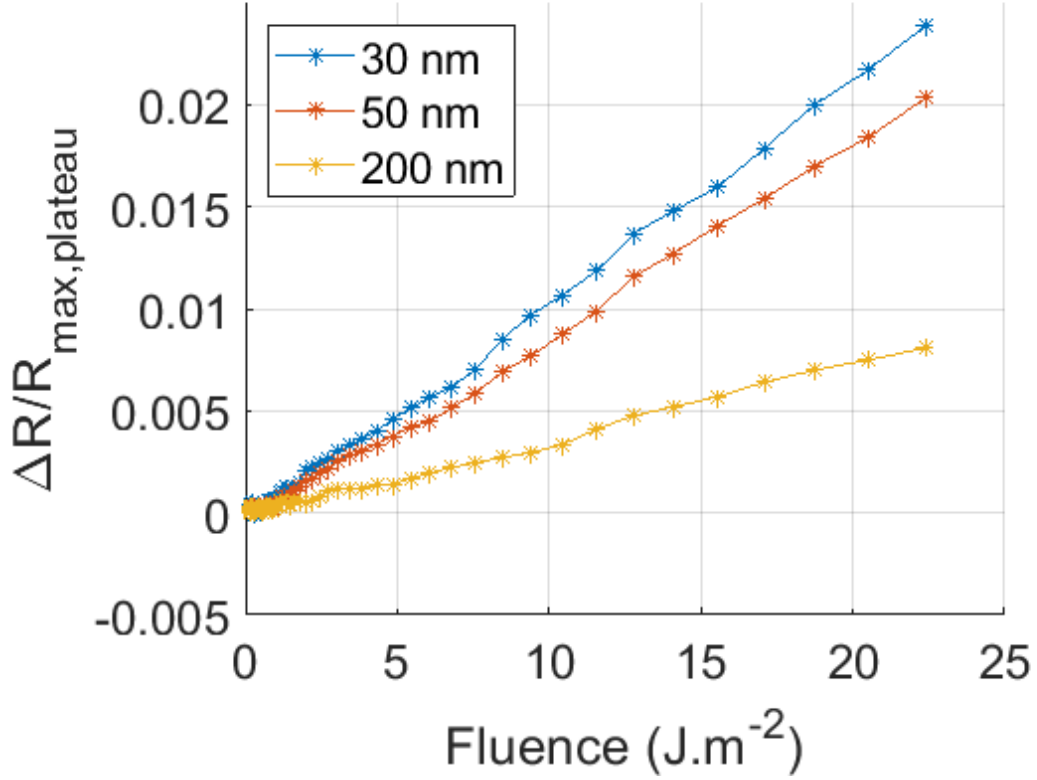


FIGURE 3.21 – Comparaison des signaux à l'équilibre électron-phonon en fonction de la fluence pour 3 épaisseurs différentes, 10 ps après l'envoi de la pompe.

On observe bien l'évolution linéaire de la variation de réflectivité avec la fluence de la pompe attendue. On remarque également que, pour une même fluence, les faibles épaisseurs de films d'or auront une variation de réflectivité plus importante. Cela peut s'expliquer par le fait que plus un film est mince, moins il faudra d'énergie pour le chauffer. En conséquence pour une même fluence, les films minces atteindront des températures de réseaux plus élevées et donc des variations de réflectivité plus grandes.

3.3.5 Étude de l'impact de la couche d'accroche

Un aspect qui n'est jamais traité dans la littérature est la prise en compte de la couche d'accroche de titane utilisée pour maintenir le film d'or sur le substrat de verre (BK7). Un premier impact significatif de la couche d'accroche est l'absorption d'une fraction significative de l'énergie de pompe et ce d'autant plus que le film métallique étudié est fin (figure 3.22).

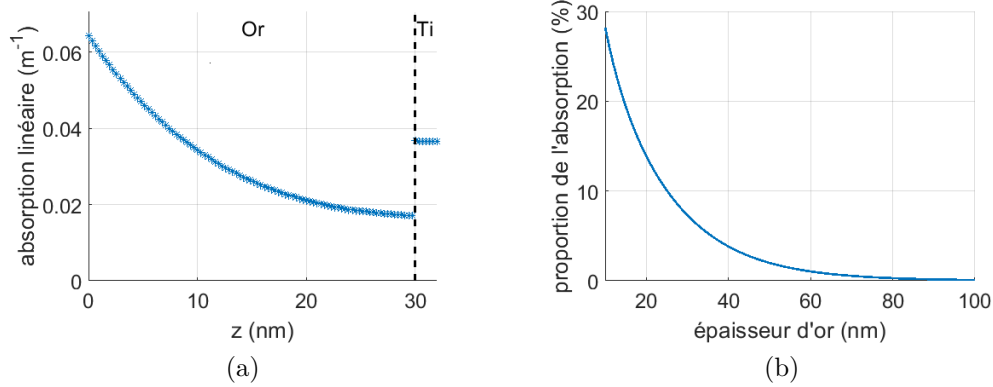


FIGURE 3.22 – a) Simulation de l’absorption en fonction de la profondeur dans le cas d’un film d’or de 30 nm et d’une couche d’accroche de 2 nm de titane à une longueur d’onde de 400 nm b) Proportion de l’énergie de pompe absorbée dans une couche d’accroche de 2 nm de titane à une longueur d’onde de 400 nm, pour différentes épaisseurs d’or.

Cette absorption de la couche de titane a aussi pour effet de légèrement diminuer le contraste optique des résonances plasmoniques et donc le signal mesuré dans ces expériences pompes sondes.

Le titane possède de plus un couplage électron-phonon 100× plus important que l’or ainsi qu’une capacité thermique électronique 30 fois plus élevée ce qui entraîne un effet « éponge » sur la température électronique de l’or qui s’en trouvera significativement diminuée, en particulier pour les faibles épaisseurs de films (figure 3.23) :

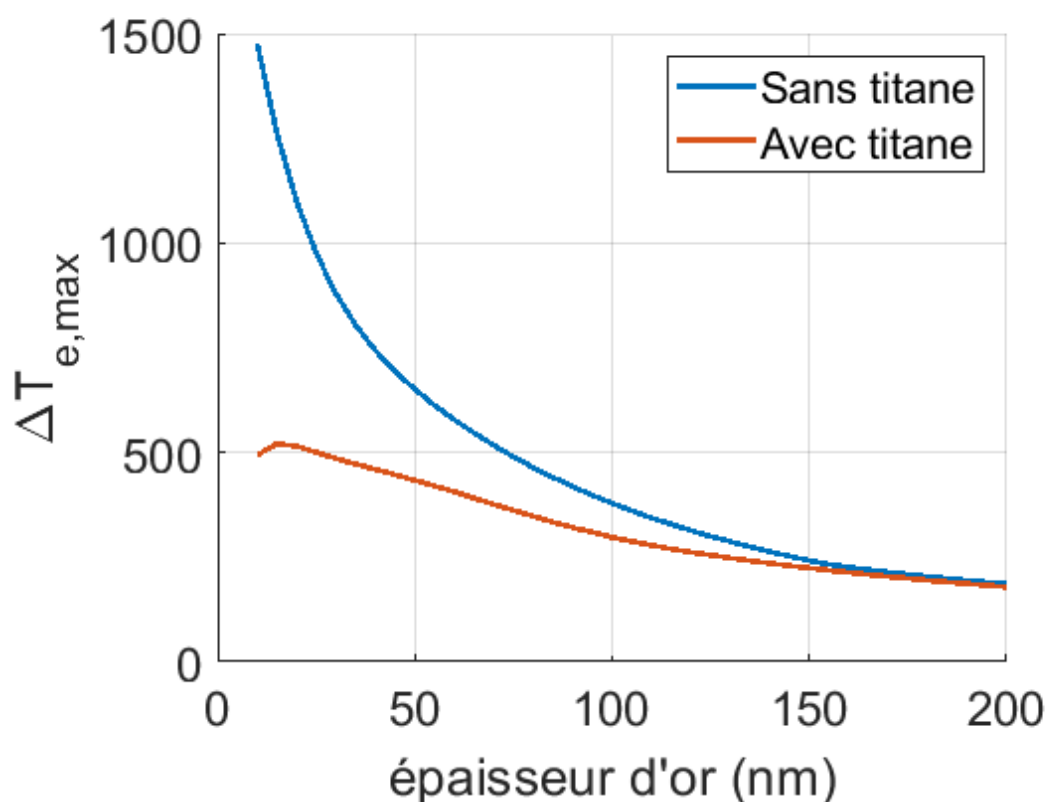


FIGURE 3.23 – Simulation de l'évolution du maximum de température électronique atteinte en fonction de l'épaisseur du film d'or utilisé pour une fluence de 3.8 J.m^{-2} avec et sans titane.

La figure 3.24 montre une simulation de la distribution, en fonction du temps, de la température électronique et de réseau moyenne dans l'épaisseur d'un film d'or de 30 nm et de la couche de titane de 2 nm. On peut remarquer que via le couplage électron-phonon très fort du titane, la température de réseau du titane aura tendance à augmenter bien avant celle de l'or. De plus, la température de réseau du titane atteinte sera bien plus élevée que celle de l'or en raison de l'excès d'énergie absorbé par la partie électronique du titane. En effet l'énergie absorbée par la pompe est confinée dans une couche extrêmement fine (figure 3.24). D'un point de vue expérimental, cela signifie que l'on risque de dégrader, avec une fluence trop importante, cette couche d'accroche avant d'en voir les effets sur le film d'or.

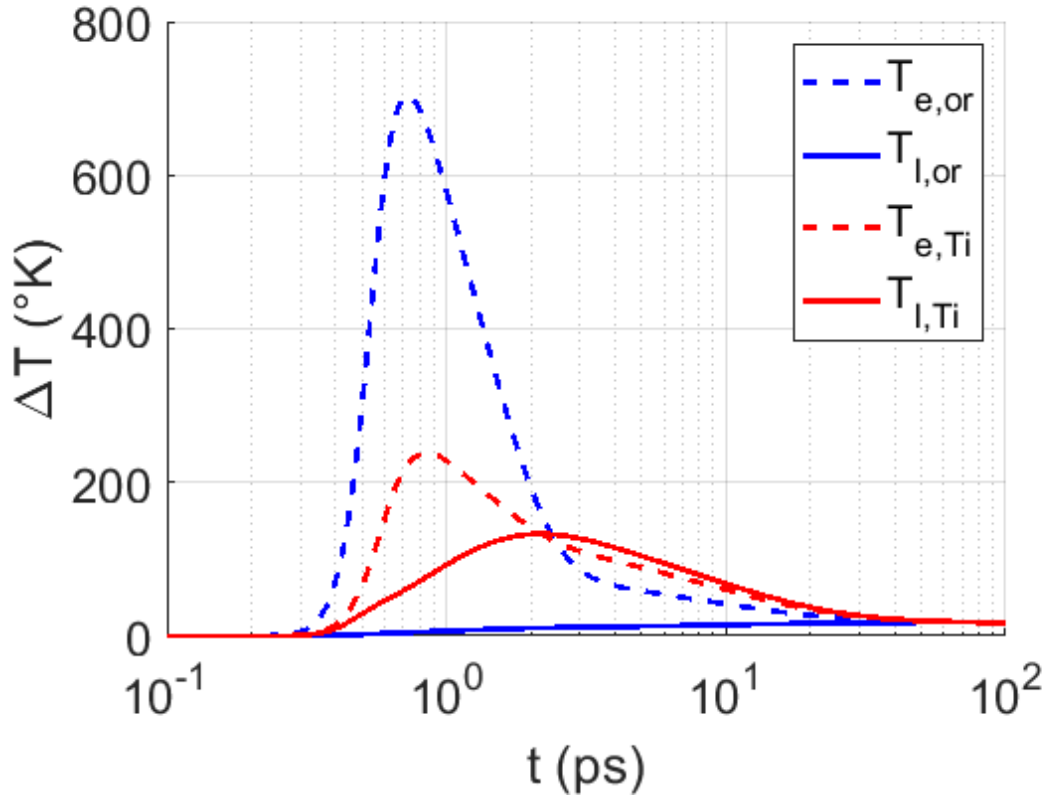


FIGURE 3.24 – Simulation de l'évolution de la température électronique et de réseau de l'or et du titane en fonction du temps d'un échantillon de 30 nm d'or excité par une fluence de 3.8 J.m^{-2} .

En réalité, le titane s'oxyde légèrement au contact du verre lors du dépôt. Rigoureusement, ses propriétés ne sont donc pas strictement égales à celle du métal brut. De plus comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.1.5, la conductivité thermique varie avec l'épaisseur des films étudiés, cette variation reste toutefois minime dans le cas du titane.

Pour valider expérimentalement toutes ces prédictions, nous avons comparé un échantillon avec une couche d'accroche et un échantillon sans couche d'accroche (très fragile mais utilisable tout de même). On obtient alors le résultat suivant (figure 3.25) :

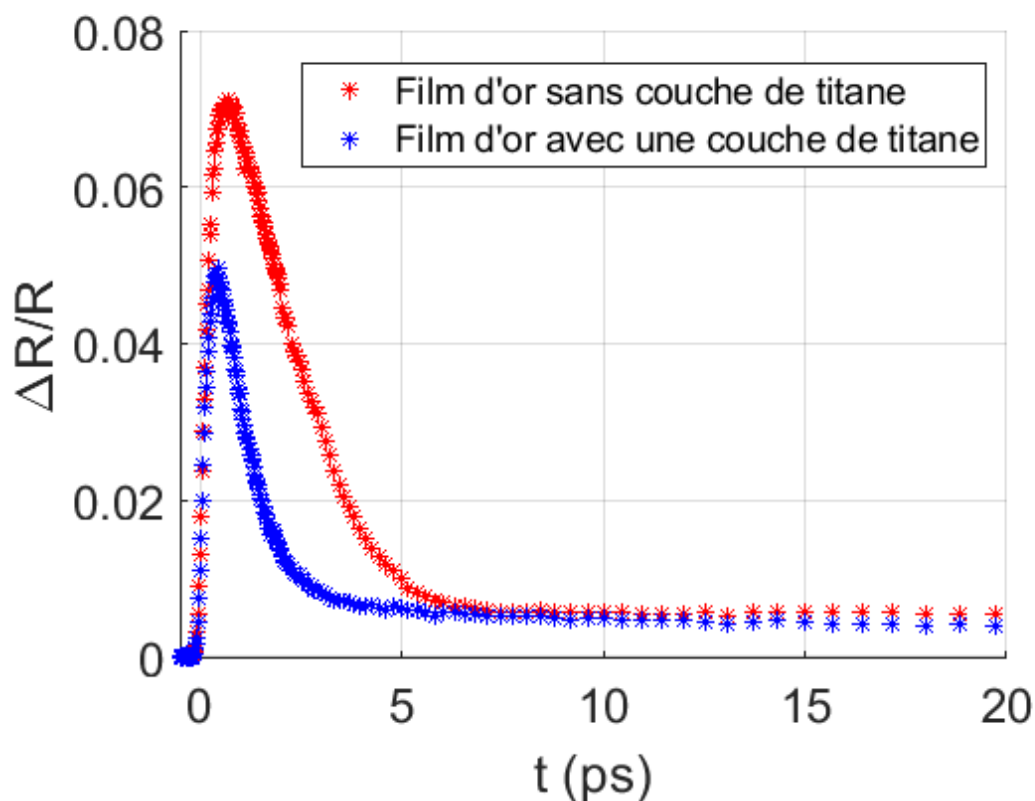


FIGURE 3.25 – Coupes temporelles de la nappe spectro-temporelle mesurées sur un échantillon d’or de 50 nm avec et sans couche d’accroche de titane pour une fluence de 3.8 J.m^{-2} .

On retrouve bien dans cette expérience une température électronique de l’or plus importante sans le titane, pour une même fluence de pompe, comme prédit précédemment. Il est donc indispensable d’inclure cette couche d’accroche dans les modèles si l’on veut expliquer quantitativement ces expériences pompe-sonde.

3.3.6 Paramètres d’ajustements du modèle

Afin d’ajuster le modèle numérique aux données expérimentales, il faut tout d’abord déterminer quels sont les paramètres du modèle que nous ferons varier. Pour ce faire, on peut distinguer plusieurs types de paramètres :

- Les paramètres liés aux conditions expérimentales
- Les paramètres décrivant les propriétés des matériaux

Paramètres expérimentaux

Les paramètres reliés aux conditions expérimentales sont la largeur des faisceaux de la pompe et de la sonde, l'énergie de l'impulsion de la pompe, la durée caractéristiques de la pompe ainsi que l'épaisseur des échantillons utilisés. On peut voir l'impact de ces paramètres sur la variation de réflectivité simulée dans le tableau suivants (tableau 3.3) où l'on étudie l'impact d'une variation arbitraire de 10 % des paramètres sur la variation de réflectivité à deux temps différents (au pic de variation de réflectivité et sur le plateau de variation de réflectivité) :

Paramètres utilisés dans le modèle				$\frac{\Delta R(p \pm 10\%, t) - \Delta R(p, t)}{\Delta R(p, t)}$	
Symbole	Paramètre	Unité	Valeur centrale	$t = \frac{\Delta R}{R}_{max}$	$t = \frac{\Delta R}{R}_{plateau}$
τ_p	Temps caractéristique de l'impulsion de la pompe	fs	170	0.26 %	$4.3 \cdot 10^{-3}$ %
$\omega_{p,x}$	Largeur de la pompe suivant x	μm	70	5.1 %	5.0 %
$\omega_{p,x}$	Largeur de la sonde suivant x	μm	70	5.1 %	5.0 %
$\omega_{p,y}$	Largeur de la pompe suivant y	μm	160	9.5 %	9.3 %
$\omega_{p,y}$	Largeur de la sonde suivant y	μm	70	8.4 %	7.9 %
E_p	Énergie de l'impulsion de la pompe	nJ	10 à 250	10-7 %	10 %
e_{or}	Épaisseur de la couche d'or	nm	150	6.1 %	7.3 %
e_{tit}	Épaisseur de la couche de titane	nm	2	$4.1 \cdot 10^{-2}$ %	$5.8 \cdot 10^{-3}$ %

TABLE 3.3 – Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres expérimentaux du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).

On peut remarquer que tous les paramètres impactant la fluence reçue par

l'échantillon (Largeur de la pompe et de la sonde ainsi que l'énergie de l'impulsion de la pompe) ont un impact de quasiment un pour un : une modification de 10% du paramètre entraîne une variation de 5 à 10 % de la réflectivité prévue. Il est souhaitable de transférer l'incertitude sur la largeur des faisceaux à l'incertitude sur l'énergie de l'impulsion de la pompe, ces 2 paramètres n'intervenant que dans le calcul de la fluence, afin de limiter le nombre de paramètres libres utilisés. On observe également que le temps caractéristique de la pompe à un impact assez faible sur le modèle numérique.

On a discuté dans le paragraphe précédant qu'il est important de tenir compte de la couche d'accroche. Mais ce que montre ce tableau c'est qu'il n'est pas indispensable de connaître l'épaisseur de cette couche d'accroche à la fraction de nanomètre près. Enfin, l'épaisseur d'or étant connu lors du dépôt à quelques nanomètres près (± 5 nm), il n'est pas utile de le faire varier lors de l'ajustement.

A ces paramètres expérimentaux, on ajoute un paramètre numérique qui est le temps de début de l'impulsion pompe, ce paramètre permettant d'effectuer la superposition entre les courbes modélisées et les courbes expérimentales (à noter que ce paramètre devra être calculé pour chaque courbe expérimentale). On a finalement 2 paramètres d'ajustements expérimentaux :

- L'énergie de l'impulsion de la pompe (± 15 %)
- Le temps de départ de la pompe

Paramètres électroniques

De la même manière, on va ensuite quantifier l'impact des paramètres décrivant les propriétés thermiques, électroniques et optiques des matériaux ayant été décrits au cours du chapitre 1, sur la variation de réflectivité du matériau.

Tout d'abord si l'on simule l'impact des paramètres jouant un rôle dans le modèle de permittivité, on obtient les résultats suivants (tableau 3.4) :

Paramètres utilisés dans le modèle				$\frac{\Delta R(p \pm 10\%, t) - \Delta R(p, t)}{\Delta R(p, t)}$	
Symbole	Paramètre	Unité	Valeur centrale	$t = \frac{\Delta R}{R}_{max}$	$t = \frac{\Delta R}{R}_{plateau}$
C	Facteur proportionnel	eV.m	$2.12 \cdot 10^{-9}$	9.6 %	0.32 %
$\hbar\omega_{L_{4+}}$	Gap zone L	eV	1.48	2.2 %	0.33 %
$\hbar\omega_{X_{7+}}$	Gap zone X	eV	1.69	$2.0 \cdot 10^{-2}$ %	$5.5 \cdot 10^{-4}$ %
$\frac{ \delta\varepsilon/\delta T }{ \delta\varepsilon/\delta T _{150nm}}$	correction de la variation de la permittivité		1	0.28 %	10 %

TABLE 3.4 – Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres du modèle de la permittivité pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).

Avec $\frac{|\delta\varepsilon/\delta T|}{|\delta\varepsilon/\delta T|_{150nm}}$ un facteur correctif sur la norme de la dépendance de la permittivité avec la température du réseau, pour des épaisseurs de film d'or différentes de 150 nm. Cette épaisseur étant la seule mesurée à l'ellipsomètre.

On peut constater que les facteurs de proportionnalité du modèle de Rosei (C) et la correction de la pente de la permittivité en fonction de la température de réseau ont un impact significatif sur le modèle numérique et que, comme on l'avait précisé dans la chapitre 2, les transitions de la zone L ont un impact bien plus important que les transitions de la zone X. Nous avons pu identifier une méthode pour déterminer le gap de la zone L (chapitre 3.3.1) à 0.02 eV près, en conséquence il ne reste plus que le paramètre C et la correction de la variation de la permittivité en fonction de la température de réseau qui seront considérés des paramètres libres du modèle dans un premier temps.

Paramètres de couplage

Nous allons maintenant voir l'impact du couplage électron-phonon de l'or et de la couche d'accroche de titane : (tableau 3.5) :

Paramètres de couplage électron phonon G utilisés dans le modèle			$\frac{\Delta R(p \pm 10\%, t) - \Delta R(p, t)}{\Delta R(p, t)}$	
Symbole	Unité	Valeur centrale	à $t = \frac{\Delta R}{R}_{max}$	à $t = \frac{\Delta R}{R}_{plateau}$
G_{or}	$\text{W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$	$2.26 \cdot 10^{16}$	3.6 %	0.24 %
G_{tit}	$\text{W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$	$1.44 \cdot 10^{18}$	0.15 %	$2.0 \cdot 10^{-2}$ %

TABLE 3.5 – Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres de couplage électron-phonon du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).

Sans surprise, le paramètre de couplage électron-phonon de l'or a le plus gros impact sur le modèle numérique. En conséquence nous utiliserons le couplage électron-phonons comme paramètre libre du modèle, ce qui se justifie également par le manque de formule analytique donnant des résultats cohérents avec les résultats expérimentaux dans la littérature. On fixera par contre dans le modèle le paramètre de couplage dans le titane G_{tit} celui-ci jouant un rôle mineur. Nous prendrons également en tant que paramètre libre, la dépendance en température électronique du couplage électron-phonons de l'or pour pouvoir traiter le cas des hautes fluences.

Paramètres thermiques

On regarde ensuite l'impact sur le modèle numérique de la conductivité thermiques des différents milieux en présence (or, titane, air et BK7) (tableau 3.6) :

Paramètres de conductivité thermique k en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ utilisés dans le modèle			$\frac{\Delta R(p \pm 10\%, t) - \Delta R(p, t)}{\Delta R(p, t)}$	
Symbole	Paramètre	Valeur centrale	à $t = \frac{\Delta R}{R}_{max}$	à $t = \frac{\Delta R}{R}_{plateau}$
$k_{e,or}$	conductivité thermique électronique de l'or	318	$9.7 \cdot 10^{-6} \%$	$1.7 \cdot 10^{-2} \%$
$k_{l,or}$	conductivité thermique de réseau de l'or	2.6	$1.1 \cdot 10^{-2} \%$	$1.9 \cdot 10^{-3} \%$
k_{air}	conductivité thermique de l'air	0.024	$5.6 \cdot 10^{-2} \%$	$4.99 \cdot 10^{-2} \%$
k_{BK7}	conductivité thermique du BK7	1.05	$1.0 \cdot 10^{-2} \%$	0.19%
$k_{e,tit}$	conductivité thermique électronique du titane	20.9	0.15%	$5.6 \cdot 10^{-2} \%$

TABLE 3.6 – Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres de conduction thermique du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).

CHAPITRE 3. MESURES EXPÉRIMENTALES

On voit qu'une incertitude sur les conductions thermiques des différents matériaux a un impact très faible sur les résultats pendant les premières dizaines de picosecondes. De plus, les valeurs de la conductivité thermique des divers matériaux ayant été déterminées dans la littérature avec une grande précision, nous garderons les valeurs de la littérature dans notre modèle.

De la même manière, le tableau 3.7 montre les effets d'une incertitude sur les capacités thermiques des matériaux :

Paramètres de la capacité thermique volumique en $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ utilisés dans le modèle			$\frac{\Delta R(p \pm 10\%, t) - \Delta R(p, t)}{\Delta R(p, t)}$	
Symbole	Paramètre	Valeur centrale	à $t = \frac{\Delta R}{R}_{max}$	à $t = \frac{\Delta R}{R}_{plateau}$
$C_{l,or}$	capacité thermique de l'or	$2.49 \cdot 10^6$	0.16 %	9.5 %
C_{air}	capacité thermique de l'air	$1.18 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^{-3}$ %	$9.9 \cdot 10^{-3}$ %
C_{BK7}	capacité thermique du BK7	$2.0 \cdot 10^6$	$7.0 \cdot 10^{-3}$ %	0.17 %
C_{tit}	capacité thermique du titane	$2.4 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^{-2}$ %	$4.1 \cdot 10^{-2}$ %
γ_{or}	dérivé de la capacité thermique électronique de l'or	67.96	5.3 %	0.32 %
γ_{tit}	dérivé de la capacité thermique électronique du titane	234	0.10 %	$1.5 \cdot 10^{-2}$ %

TABLE 3.7 – Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres de capacité thermique des matériaux du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).

La capacité thermique ayant le plus d'impact sur le modèle numérique est celle de l'or ce qui est normal étant donné que l'or est le matériau majoritaire. Toutefois, la capacité thermique d'un matériau est mesurée dans la littérature avec une précision de 1%, ce qui amène donc une incertitude maximale de 1% sur la variation de réflectivité sur le plateau, ce qu'on peut considérer comme étant

suffisamment faible pour être négligeable. On utilisera donc également les valeurs de la littérature pour les capacités thermiques.

Paramètres balistiques des électrons

Pour finir, on regarde l'impact sur le modèle numérique de la vitesse des électrons balistiques et de leur temps caractéristique de collisions (tableau 3.8) :

Paramètres utilisés dans le modèle				$\frac{\Delta R(p \pm 10\%, t) - \Delta R(p, t)}{\Delta R(p, t)}$	
Symbole	Paramètre	Unité	Valeur centrale	$t = \frac{\Delta R}{R}_{max}$	$t = \frac{\Delta R}{R}_{plateau}$
A_{or}	facteurs de proportionnalité reliant τ_{e-e} et $\frac{1}{T_e^2}$	$s^{-1}.K^{-2}$	$1.2 \cdot 10^7$	6 %	$7.8 \cdot 10^{-2}$ %
A_{tit}	facteurs de proportionnalité reliant τ_{e-e} et $\frac{1}{T_e^2}$	$s^{-1}.K^{-2}$	$1.2 \cdot 10^7$	$1.48 \cdot 10^{-3}$ %	$4.6 \cdot 10^{-4}$ %
V_e	vitesse des électrons balistiques	$m.s^{-1}$	$1.5 \cdot 10^6$	2.6 %	0.74 %

TABLE 3.8 – Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres balistiques des électrons des matériaux du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).

Ces paramètres jouent essentiellement sur les temps courts ce qui est cohérent avec le fait que les électrons balistiques disparaissent en quelques picosecondes. Sachant que la précision sur ces paramètres dépend de la précision que l'on a sur la densité d'électrons libres, qui elle même dépend de la précision sur la masse volumique et le poids atomique du matériau, on aura une précision bien supérieure à 1% sur ces valeurs. On fixera donc ces paramètres dans le modèle numérique à leur valeur dans la littérature.

Bilan des paramètres utilisés

Nous avons vu que les paramètres ayant le plus d'impact sur le modèle numérique sont les paramètres électroniques et thermiques du métal, ici l'or. Le substrat ayant un effet plus mineur. Un point important à souligner est qu'aucun des paramètres utilisés dans notre modèle numérique ne fait varier drastiquement le système, ce qui permet de valider la stabilité du modèle numérique.

De plus la grande majorité de ces paramètres a des valeurs bien connues dans littérature. Ainsi, pour la plupart des paramètres, nous utiliserons la valeur de la littérature ou calculée via les formules analytiques du chapitre 1. On ne gardera que les paramètres libres suivants pour les films métalliques :

- La valeur de la constante expérimentale du modèle de Rosei (influence la variation maximale de réflectivité)
- Le couplage électrons phonon et sa dépendance en fonction de la température électronique (influence la décroissance de la réflectivité juste après le pic)
- Une correction sur la variation de l'indice de l'or en fonction de la température pour les épaisseurs différentes de 150 nm (influence essentiellement le plateau)
- Pour les réseaux de nanostructures, on ajoutera également l'énergie de gap $\hbar\omega_{L_4+}$

Auxquels s'ajoutent les deux paramètres expérimentaux identifiés précédemment : l'énergie de pompe et le temps de début de l'impulsion.

Ces paramètres seront utilisés pour ajuster le modèle numérique aux données expérimentales. Un point important est que nous utiliserons les mêmes valeurs de paramètres pour toutes les expériences réalisées sur un même échantillon. Ainsi, les valeurs des paramètres seront ajustés pour toutes les fluences utilisées sur un même échantillon.

Ajustement du modèle numérique : méthode utilisée

Sachant que les données expérimentales étudiées ne sont pas très bruitées (le signal est nettement distinguable) et qu'elles sont relativement continues sans aucune variation brusque de valeur il n'y a pas de contrainte particulière sur l'algorithme d'optimisation à utiliser. En conséquence la programmation s'effectuant sur Matlab, j'utilise les algorithmes recommandés par Matlab. Les algorithmes d'optimisations se basent sur l'optimisation d'une fonction erreur que l'on cherche à minimiser. Dans notre cas, Matlab utilise la méthode des moindres carrés qui est une fonction d'erreur classique :

$$f(p) = |M(p) - y_{mes}|^2 \quad (3.6)$$

avec $M(p)$ les points simulés avec les paramètres du modèle numérique qui sont comparées aux mesures expérimentales y_{mes} . Pour ce qui est de l'algorithme d'optimisation, Matlab utilise un algorithme à région de confiance. Cet algorithme est conçu de manière à effectuer des déplacements dans l'espace des paramètres en modélisant la fonction d'optimisation d'une manière simple (souvent quadratique), sur une région de confiance dans l'ensemble des paramètres, de manière à minimiser la fonction d'erreur. Une fois le déplacement effectué, la région de confiance diminue. Ce processus se répète alors jusqu'à ce que l'on atteigne l'une des conditions d'arrêts du modèle.

Pour ce qui est des données expérimentales à utiliser, il est conseillé d'éviter les premiers points de la montée fortement sujette au bruit et de ne chercher à effectuer une optimisation que sur une plage temporelle allant de la moitié de la montée aux 40 premières picosecondes. Il faudra éviter d'aller sur des échelles de temps plus grandes afin d'éviter des temps de calculs trop importants et de donner trop de poids au plateau à l'algorithme d'ajustements au détriment des premières picosecondes.

Afin d'éviter l'usage d'un trop grand nombre de paramètres libres et de gagner en temps de calculs, il est souhaitable de calculer préalablement le temps de début de la pompe nécessaire pour centrer le modèle numérique sur les données expérimentales, ainsi que l'énergie de pompe utilisée.

Pour calculer ce temps de début de la pompe, il suffit de calculer la montée prédite par le modèle numérique puis de décaler le temps de début de la pompe afin que le temps pour lequel on atteint la moitié de la montée soit le même pour le modèle numérique et pour les données expérimentales. Il faudra éviter d'utiliser le pic maximal de réflectivité comme repère à cause des fluctuations relativement élevées des données expérimentales autour de ces valeurs.

Pour calculer l'énergie de l'impulsion de la pompe on utilise le fait que la variation de réflectivité est proportionnelle à la fluence sur le plateau des données expérimentales. Il suffit donc de faire le rapport entre la variation de réflectivité prévue par la fluence nominale et la variation de réflectivité mesurée pour obtenir le correctif à appliquer à l'énergie de l'impulsion initialement prévue (correctif qui devra rester dans la marge d'erreur connue par ailleurs de l'énergie de l'impulsion).

Après ces estimations initiales, il ne nous reste donc plus que 4 paramètres d'ajustements. Nous allons maintenant voir l'application de ce modèle aux résultats expérimentaux.

3.3.7 Comparaison modèle/expérience

Dans un premier temps, nous avons ajusté le modèle numérique sur un film d'or d'épaisseur de 150 nm pour 5 fluences différentes et nous avons pu obtenir un excellent accord avec les données expérimentales comme on peut le voir sur la figure suivante (figure 3.26) :

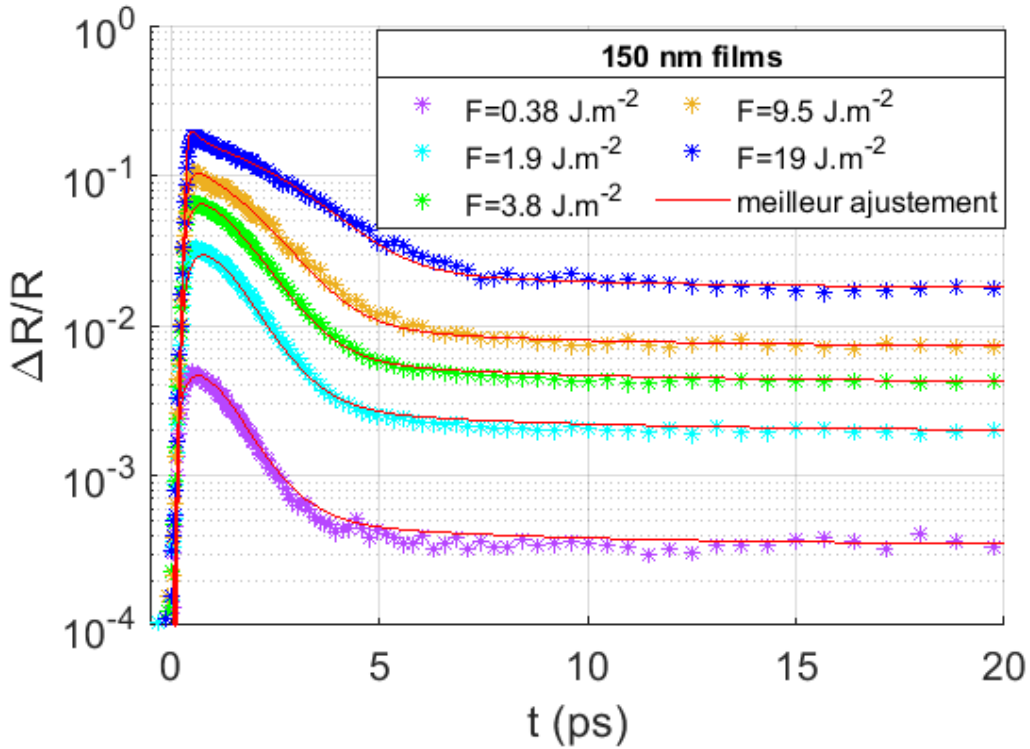


FIGURE 3.26 – Évolutions temporelles extraites d'une nappe spectro-temporelle pour un film d'or de 150 nm au maximum de variation (~ 490 nm), acquises à différentes fluences de pompe et meilleur ajustement obtenu.

Seuls 3 paramètres libres sont nécessaires ici car $\frac{|\delta\varepsilon/\delta T|}{|\delta\varepsilon/\delta T|_{150nm}} = 1$ par définition. Les paramètres du matériau obtenus pour cette optimisation sont donc $G=2.44\pm0.04 \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, en accord avec les valeurs mesurées ou prédites dans la littérature, une dépendance de G en fonction de la température proche de 0 car la température électronique atteinte n'est pas assez élevée pour que l'on observe un impact significatif sur le modèle numérique ($\frac{\delta G}{\delta T_e}=4\pm2 \cdot 10^{12} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$) et la constante du modèle de Rosei égale à $2.19\pm0.02 \cdot 10^{-19} \text{ eV.m}$. En gardant ces mêmes paramètres et en comparant le modèle numérique aux données expérimentales sur des temps plus longs on peut remarquer que l'accord reste très bon (figure

3.27). L'écart rmse (Root Mean Square Error) normalisé entre l'ajustement numérique et les données expérimentales est de 0.04 sur les 20 premières picosecondes (normalisé par le pic de variation) et de 0.11 (normalisé par le plateau) sur les temps long.

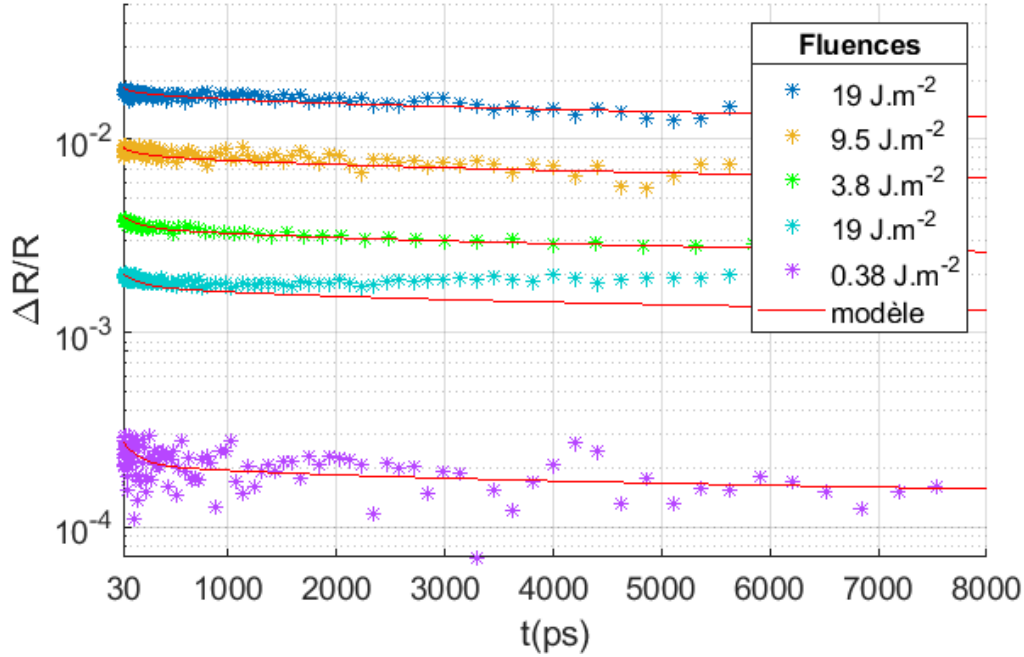


FIGURE 3.27 – Évolutions temporelles sur 8 ns extraites d'une nappe spectro-temporelle au maximum de variation (~ 490 nm), acquises à différentes fluences de pompe et meilleur ajustement obtenu pour un film d'or de 150 nm.

Si on utilise exactement les mêmes paramètres pour les autres épaisseurs, la qualité de l'optimisation se dégrade avec un écart rmse de 0.08 (figure 3.28). Sachant que cette erreur est beaucoup plus forte sur le plateau ($t > 5$ ps) mais que comme cet écart rmse est calculé sur l'ensemble des points (et donc sur le pic initial qui est correctement ajusté), l'écart final reste limité.

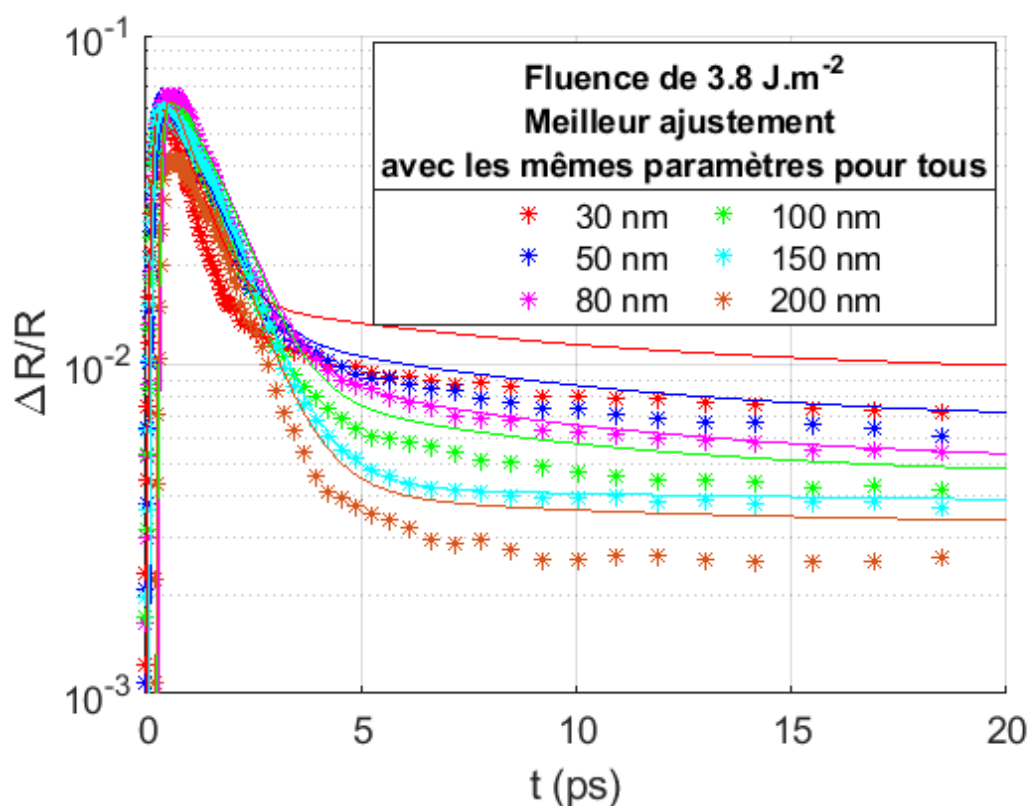


FIGURE 3.28 – Exemple d'évolutions temporelles extraites de nappes spectro-temporelle mesurées au maximum de variation (~ 490 nm) pour différentes épaisseurs de films d'or à une fluence de 3.8 J.m^{-2} . La ligne solide correspond au modèle numérique utilisant les paramètres du film de 150 nm pour toutes les épaisseurs

Il apparaît qu'il n'est pas possible d'ajuster tous les films d'or à toutes les fluences avec strictement le même jeu de paramètres libres. En particulier lors du couplage électron phonon et sur le plateau. De plus, G_0 semble varier avec l'épaisseur du film.

En conséquence nous avons effectué une optimisation séparée du modèle pour chacune des 6 épaisseurs d'or utilisées, on obtient alors les résultats suivants (tableau 3.9) :

	G_0 en 10^{16} $W.m^{-3}.K^{-1}$	$\frac{\delta G}{\delta T_e}$ en 10^{13} $W.m^{-3}.K^{-2}$	C en 10^{-9} eV.m	$\frac{ \delta \varepsilon / \delta T }{ \delta \varepsilon / \delta T _{150nm}}$	RMSE
30 nm	3.21 [3.09;3.32]	1.9 [1.5;2.3]	1.79 [1.76;2.08]	0.69 [0.64;0.74]	0.048
50 nm	3.02 [2.94;3.09]	1.1 [1.0;1.31]	1.95 [1.93;1.97]	0.70 [0.67;0.72]	0.037
80 nm	2.47 [2.42;2.52]	0.8 [0.7;1.0]	2.12 [2.10;2.14]	1.05 [1.02;1.09]	0.03
100 nm	2.22 [2.17;2.27]	1.1 [0.9;1.3]	2.22 [2.20;2.23]	1.15 [1.12;1.19]	0.037
150 nm	2.44 [2.40;2.48]	0.4 [0.3;0.6]	2.19 [2.17;2.20]	1.0 [0.96;1.11]	0.04
200 nm	2.61 [2.50;2.71]	$3 \cdot 10^{-16}$ [0;10 $^{-4}$]	2.08 [2.06;2.12]	1 [0.95;1.1]	0.063

TABLE 3.9 – Valeurs des paramètres d'ajustements avec l'incertitude estimée pour différentes épaisseurs de films d'or. Pour chaque film d'or, un jeu d'expériences effectuées à différentes fluences a été utilisé en leur imposant les mêmes paramètres d'ajustement.

On observe immédiatement un écart rmse bien meilleur, à toutes les épaisseurs. Pour diminuer encore le nombre de paramètres libres, on a choisi de fixer la valeur de la constante de Rosei à sa valeur moyenne ($C=2.12 \cdot 10^{-9}$ eV.m), celle-ci variant peu avec l'épaisseur et étant le paramètre libre le moins interprétable physiquement.

CHAPITRE 3. MESURES EXPÉRIMENTALES

Nous avons à nouveau effectué le processus d'optimisation sur toutes les épaisseurs, on obtient alors les résultats suivants (tableau 3.10) :

	G_0 en 10^{16} $W.m^{-3}.K^{-1}$	$\frac{\delta G}{\delta T_e}$ en 10^{13} $W.m^{-3}.K^{-2}$	$\frac{ \delta \varepsilon / \delta T }{ \delta \varepsilon / \delta T _{150nm}}$	RMSE
30 nm	3.24 [2.43 ; 4.04]	2.9 [2.0 ; 3.8]	0.82 [0.62 ; 1.02]	0.14
50 nm	2.68 [2.6 ; 2.49]	2.2 [1.9 ; 2.5]	1 [0.97 ; 1.03]	0.028
80 nm	2.45 [2.41 ; 2.44]	1.1 [1.0 ; 1.2]	1.08 [1.07 ; 1.09]	0.036
100 nm	2.32 [2.28 ; 2.36]	1.6 [1.4 ; 1.8]	0.96 [0.87 ; 1.04]	0.055
150 nm	2.26 [2.19 ; 2.32]	0.1 [0.0 ; 0.3]	0.92 [0.81 ; 1.03]	0.045
200 nm	2.7 [2.57 ; 2.83]	$3 \cdot 10^{-16}$ [0 ; 0.3]	0.98 [0.82 ; 1.14]	0.07

TABLE 3.10 – Valeurs des paramètres d'ajustements avec l'incertitude estimée pour différentes épaisseurs de films d'or avec une constante C fixée à $2.12 \cdot 10^{-9}$ eV.m. Pour chaque film d'or, un jeu d'expériences effectuées à 5 fluences différentes a été utilisé en leur imposant les mêmes paramètres d'ajustement.

G_0 est légèrement dépendant de l'épaisseur du film d'or avec une tendance à augmenter à des épaisseurs faibles. La correction de température du premier ordre à G_0 , $\frac{\delta G}{\delta T_e}$, est également de plus en plus importante à mesure que l'épaisseur du film est réduite et que la température électronique maximale atteint une valeur plus élevée à l'absorption maximale. Enfin, la variation de la perméabilité de l'or avec la température est identique, dans les barres d'erreur, pour tous les films. Les valeurs de G_0 et $\frac{\delta G}{\delta T_e}$ pour le film d'or de 30 nm, qui sont plus élevées que pour les autres épaisseurs, ainsi que le rmse supérieur (0,14), peuvent révéler les effets aux interfaces des films très minces et le besoin d'une plus grande précision sur l'état de surface du film, son épaisseur et la couche d'adhésion.

On peut voir ci-dessous les ajustements résultants des paramètres utilisés (figure 3.29) :

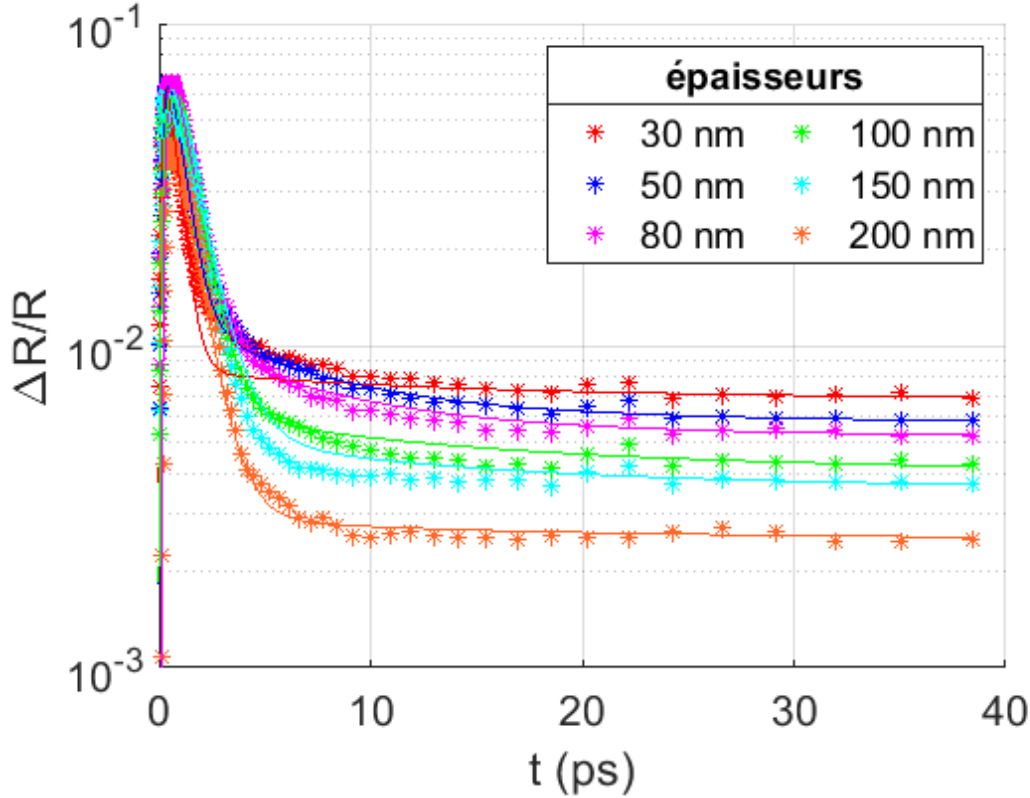


FIGURE 3.29 – Exemple d'évolutions temporelles extraites de nappes spectro-temporelle mesurées au maximum de variation (~ 490 nm) pour différentes épaisseurs de films d'or à une fluence de 3.8 J.m^{-2} . Les lignes solides correspondent au meilleur ajustement.

On constate que les ajustements permettent de modéliser correctement les courbes expérimentales sauf aux très faibles épaisseurs sur les temps courts. Ce résultat est obtenu avec seulement 3 paramètres libres matériaux et 2 paramètres expérimentaux (énergie de pompe et le temps de départ de la pompe) fixés au début de la procédure d'ajustement autour des valeurs prévues par l'expérience. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [77].

3.4 Réseau de nanostructures

Nous avons pu tester la validité du modèle numérique sur les films plans. Nous allons maintenant l'appliquer sur des réseaux de nanostructures. Au cours de ma thèse, plusieurs types de réseaux de nanostructures ont été considérés avec une étude plus ou moins poussée sur chacun d'entre eux, le confinement ayant considérablement réduit le temps d'expérience possible sur ces échantillons.

3.4.1 Réseaux de bâtonnets d'or sur verre

Pour commencer nos travaux sur les nanostructures, nous sommes partis des nanostructures utilisées dans l'article suivant [78] où des réseaux de bâtonnets d'or sur verre étaient utilisés. Nous avons alors repris des géométries similaires et avons fabriqué divers réseaux de périodes différentes avec des bâtonnets de taille $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$). On peut voir ci-dessous un exemple de spectres simulés d'absorption, de réflexion et de transmission de ces géométries (figure 3.30) pour les deux polarisations :

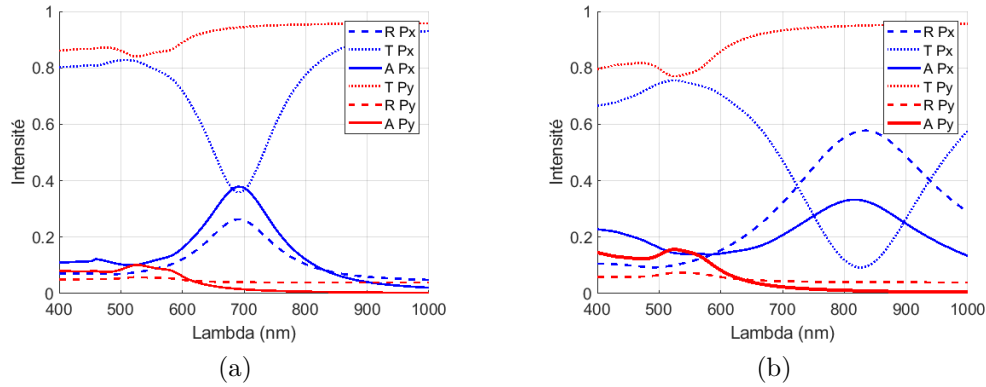


FIGURE 3.30 – Spectres optique simulés de réseaux de bâtonnets a) de taille $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et de période $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ b) de taille $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et de période $240 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$.

Comme attendu, en allongeant la forme des bâtonnets, les résonances du réseau de bâtonnets se décale vers le rouge. On peut identifier plusieurs avantages à utiliser ce type de structures :

- On observe 2 résonances dépendant de la polarisation
- Il est facile de contrôler la longueur d'onde de résonance de ce type de structures en contrôlant la taille des bâtonnets

- On conserve les avantages de l'or plan en réalisant des structures elles-mêmes en or

Par la suite, nous avons réalisé des expériences pompe-sonde sur ces échantillons où nous avons mesuré la variation de transmission (meilleur rapport signal à bruit que les mesures faites en réflexion pour cette géométrie). Les faisceaux de pompe et de sonde étaient linéairement polarisés, avec une polarisation du faisceau de pompe orientée suivant le grand axe des bâtonnets et la polarisation du faisceau de sonde fixée à un angle de 45 degrés de la pompe [figure 3.31]. En détection, un analyseur permet la mesure des 2 composantes orthogonales de polarisations du faisceau de sonde transmis ($P_{\parallel}$ et $P_{\perp}$) :

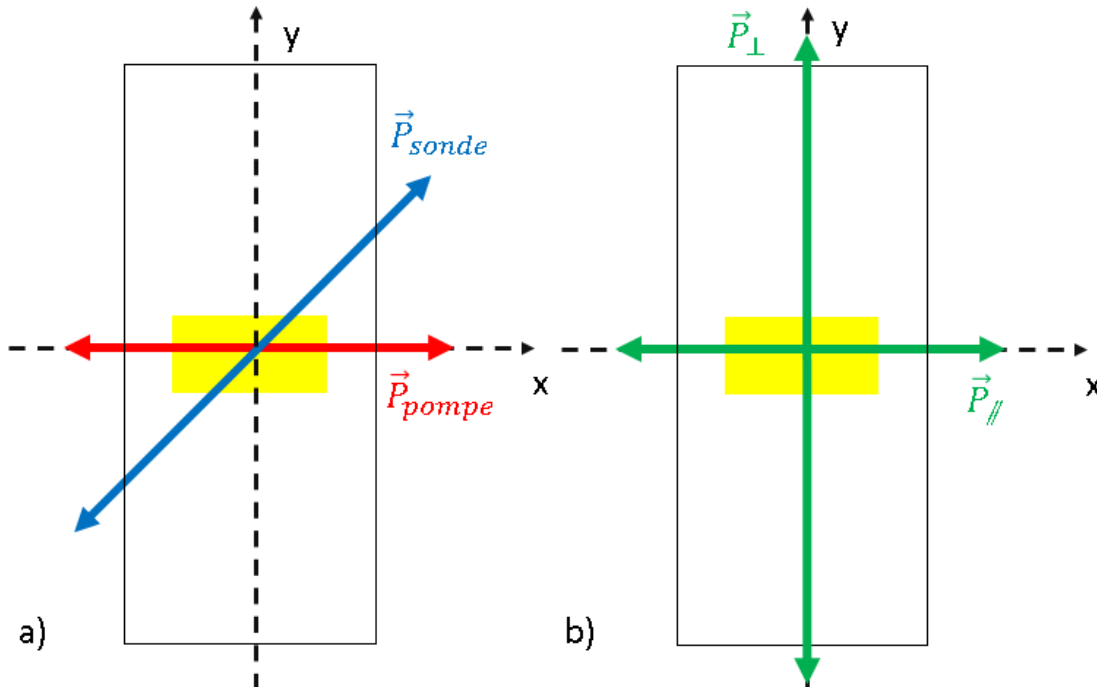


FIGURE 3.31 – a) Configuration des polarisations de pompe et de sonde utilisées sur le réseau de bâtonnets b) Configuration des polarisations mesurées sur le réseau de bâtonnets via un analyseur placé dans le faisceau de la sonde.

On peut voir les résultats de l'expérience pompe-sonde obtenus sur les 2 réseaux de bâtonnets sur les figures ci-dessous [figure 3.32] :

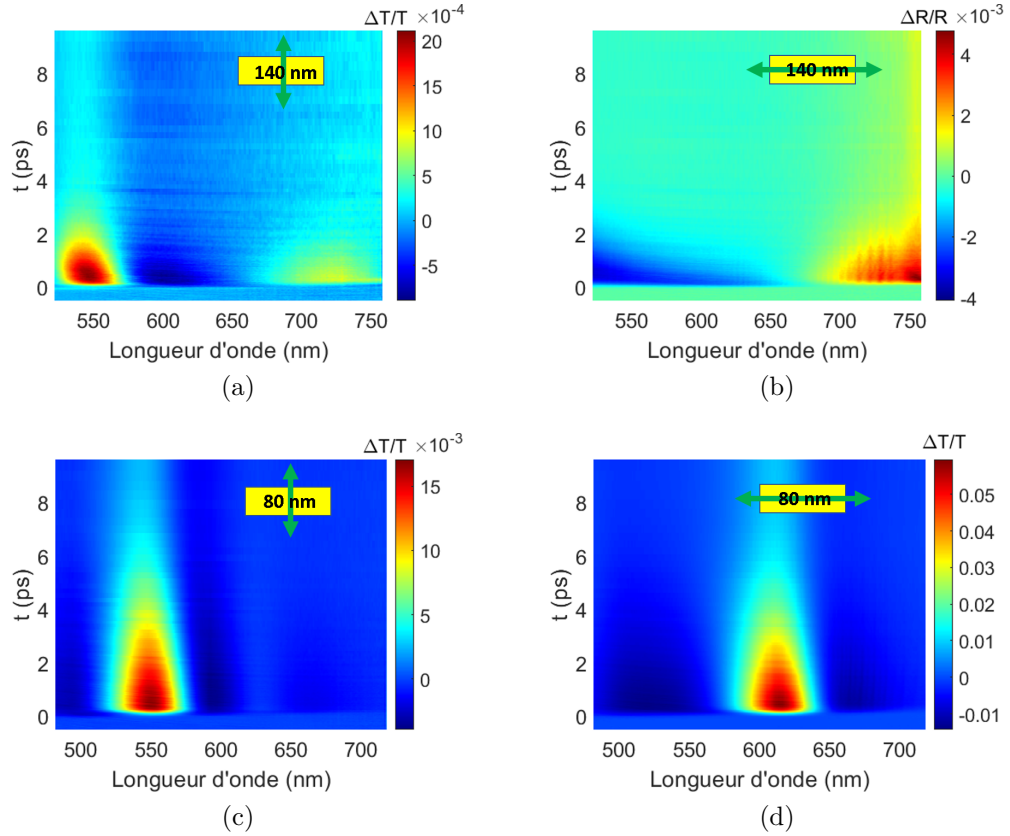


FIGURE 3.32 – a) Nappe spectro-angulaire d'un réseau de bâtonnets de taille 140 nm × 40 nm × 30 nm polarisé suivant la largeur des bâtonnets b) réseau de bâtonnets de taille 140 nm × 40 nm × 30 nm polarisé suivant la longueur des bâtonnets c) réseau de bâtonnets de taille 80 nm × 40 nm × 30 nm polarisé suivant la largeur des bâtonnets d) réseau de bâtonnets de taille 80 nm × 40 nm × 30 nm polarisé suivant la longueur des bâtonnets.

On observe pour chacune des géométries, 2 pics de variation de transmission, dont l'un correspond à la variation du spectre de transmission suivant la largeur et l'autre suivant la longueur. Ces pics de variation du spectre de transmission correspondent à la position des résonances plasmoniques des réseaux de structures. La résonance du bâtonnet d'or est atténuée et décalée par les variations de température dans l'échantillon. Pour la plus grande des 2 géométries, on constate que sa résonance se situe en bord du spectre optique de la sonde, ce qui nous contraindra

à restreindre notre étude expérimentale sur les réseaux de structures $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$).

Comme nous l'avons vu précédemment, la forme des structures expérimentales réelles est bien plus arrondie que celle prévue initialement [figure 3.9 page 147]. En conséquence nous avons décidé de modéliser nos bâtonnets comme des cylindres elliptiques de tailles $80 \times 52 \times 30 \text{ nm}$, conservant le volume théorique des bâtonnets et nous permettant d'obtenir les spectres suivants [figure 3.33] et dont la résonance est bien plus proche de la résonance expérimentale :

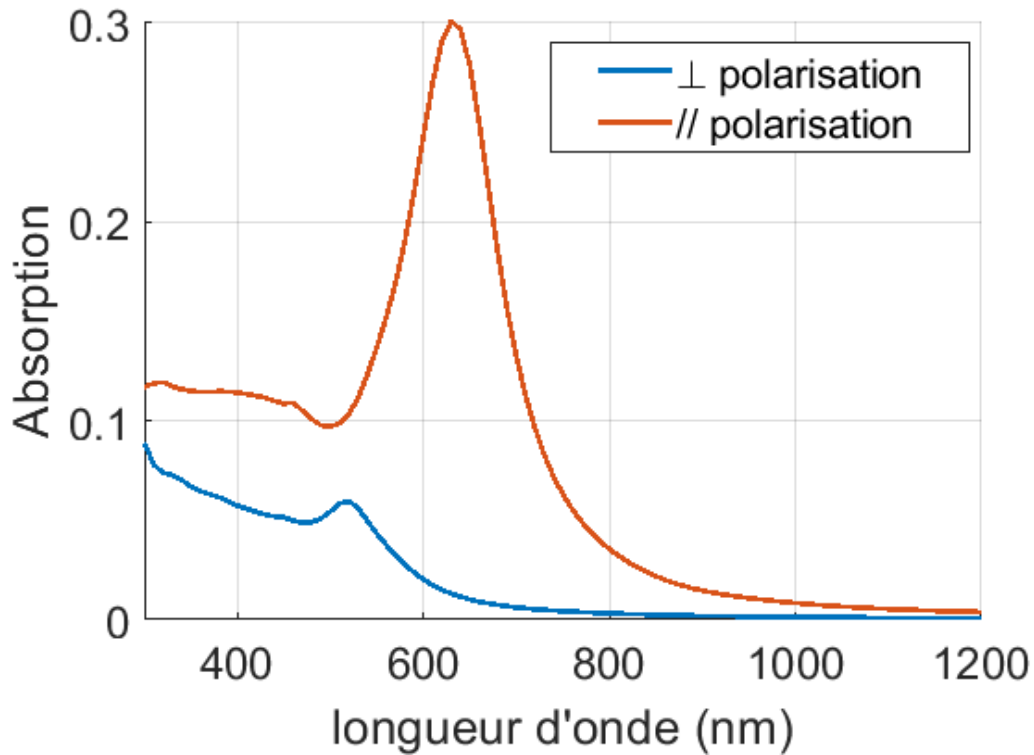


FIGURE 3.33 – Spectre d'absorption simulé d'un cylindre elliptique de taille de $80 \text{ nm} \times 52 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et de période $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$.

On va chercher maintenant à modéliser avec notre modèle numérique les coupes temporelles de variation de la transmission des réseaux de bâtonnets d'or. Les nanostructures possédant des résonances à des longueurs d'onde supérieures à 600 nm , la mesure de la variation de l'indice en fonction de la température que nous avons effectué par ellipsométrie devient bien trop imprécise. En conséquence, nous n'utiliserons que le modèle de Drude et le modèle interbande de Rosei pour modéliser les variations de la permittivité. Aussi, afin de prendre en compte les variations

des bandes électroniques lors de l'utilisation de nanostructures nous ajouterons le gap entre la bande d et le niveau de Fermi de l'or comme paramètre libre de notre modèle (sa valeur n'étant plus aussi évidente que pour l'or plan).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les dimensions des bâtonnets sont suffisamment petites pour pouvoir supposer que la température est toujours à l'équilibre dans la structure étudiée, ce qui permet de faire les simplifications dans le maillage utilisé.

La figure 3.34 montre les courbes de transmission relative mesurées à la longueur d'onde de résonance des structures, pour les 2 configurations de polarisation et pour 5 fluences de pompes. Les ajustements du modèle sont montrées en ligne continue, avec les mêmes paramètres utilisés pour toutes les fluences. Ces paramètres sont également identiques pour les deux polarisations. Pour ces nanobâtonnets, l'expression de la variation de la permittivité avec la température du réseau est basée sur un modèle de Drude adapté aux nanostructures [79], avec $\frac{\delta\epsilon}{\delta T} = 0.8 \times 10^{-3} + i2.4 \times 10^{-3} K^{-1}$ à 523 nm et $\frac{\delta\epsilon}{\delta T} = 0.4 \times 10^{-3} + i1.3 \times 10^{-3} K^{-1}$ à 618 nm. Les meilleurs courbes d'ajustements sont obtenues pour les paramètres suivants : $G_0 = 0.68[0.61; 0.74] \times 10^{16} W.m^{-3}$, $\frac{\delta G}{\delta T_e} = 0[0; 0.005] \times 10^{13} W.m^{-3}.K^{-1}$ et $C = 1.63 [1.6; 1.66] \times 10^{-9} eV.m$. On note un couplage plus faible entre les électrons et les phonons qui peut s'expliquer par une densité électronique plus faible pour les nanostructures en comparaison avec l'or plan [80, 81]. Le gap entre la bande d et le niveau de Fermi de l'or est trouvé égal à $\hbar\omega_{L_{4+}} = 1.25$ eV (1.47 eV pour l'or plan). Les écarts rmse pour tous ces ajustements sont entre 0.03 et 0.05. Cela confirme que le modèle numérique développé est bien capable de traiter des géométries complexes et d'obtenir des résultats quantitatifs comme sur l'or plan.

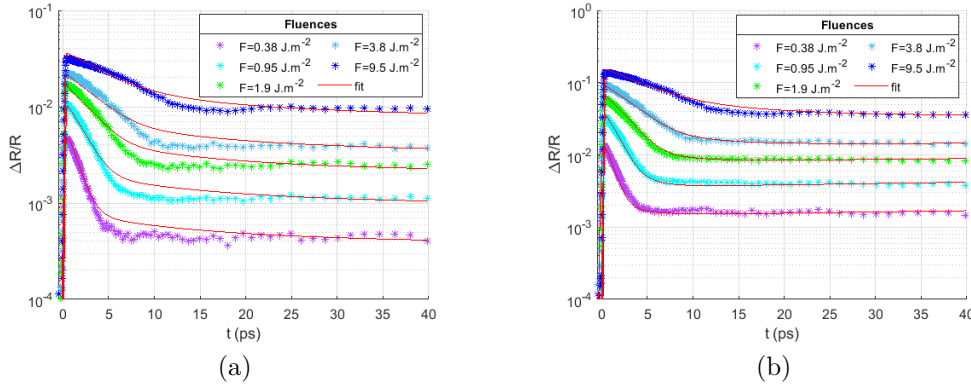


FIGURE 3.34 – Meilleure ajustement du maximum de la variation de transmission en fonction du temps pour un réseau de bâtonnets d'or ($40 \times 80 \times 30$ nm) sur un substrat de verre avec une pompe à $\lambda = 400$ nm à différentes fluences de pompe a) faisceau de sonde polarisé suivant la largeur des bâtonnets b) faisceau de sonde polarisé suivant la longueur des bâtonnets.

Il est également intéressant, en utilisant ces paramètres déterminés par ajustement, de comparer les variations de transmission spectrale prédites par le modèle et mesurées sur les nappes expérimentales, ici pour une fluence de 3.8 J.m^{-2} (figure 3.35) :

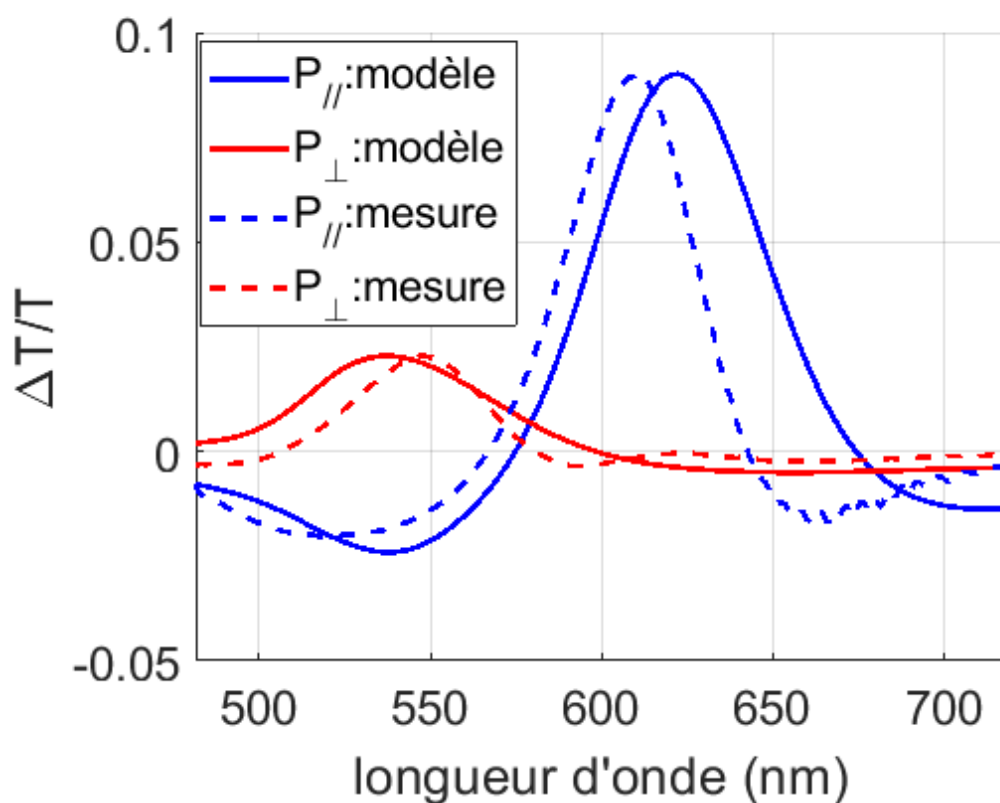


FIGURE 3.35 – Comparaison des résultats du modèle et des données expérimentales sur les variations du spectre de transmission d'un réseau de bâtonnets de taille $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ et de périodes $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$, polarisé suivant la longueur du bâtonnet et excité à 400 nm avec une fluence de 3.8 J.m^{-2} .

On voit que le modèle de permittivité permet de reproduire correctement les spectres expérimentaux, l'écart résiduel étant probablement dû à d'une part les défauts géométriques et d'autre part les valeurs de la partie réelle de la permittivité utilisées dans le modèle.

3.4.2 Réseaux de bâtonnets alternés d'or sur verre

En s'inspirant des géométries des réseaux de bâtonnets utilisés, nous avons également réalisé des échantillons de réseaux de bâtonnets alternés d'or sur verre comme on peut le voir sur la figure suivante [figure 3.36] :

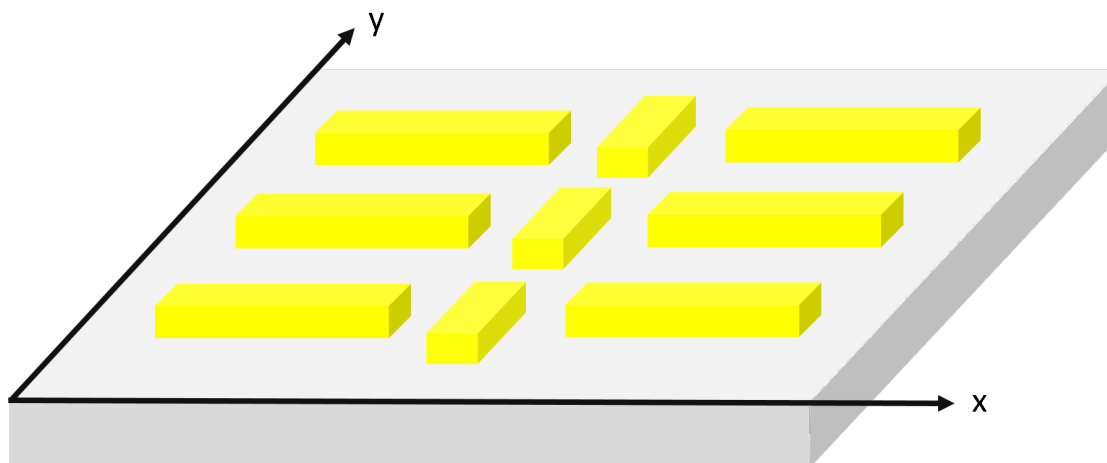


FIGURE 3.36 – Schéma de la configuration de bâtonnets alternés d'or sur verre.

Ce type de réseaux de structures permet de pouvoir sélectionner spatialement les structures qui seront chauffées par la pompe via la longueur d'onde d'excitation utilisée. L'objectif était de pouvoir visualiser la propagation de la chaleur d'un bâtonnet à l'autre, c'est à dire sur des échelles de quelques centaines de nanomètres.

On peut voir sur la figure suivante le spectre d'absorption de ce réseau de structures [figure 3.37] :

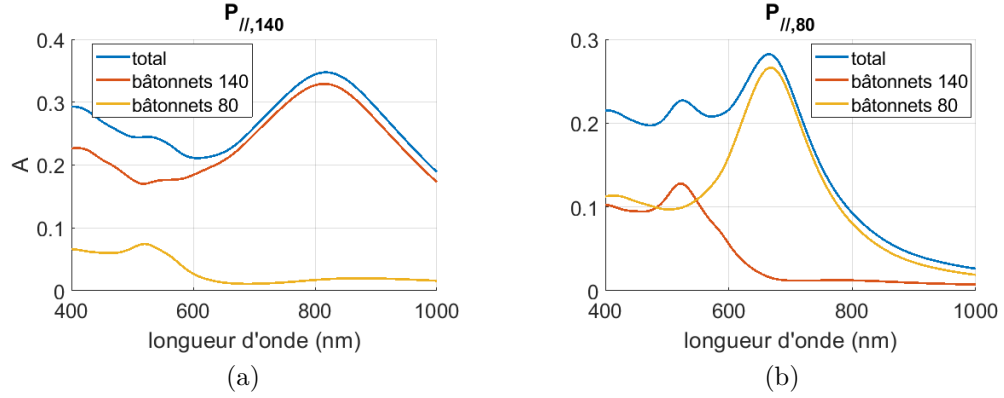


FIGURE 3.37 – Spectres d'absorption simulés d'un réseaux de bâtonnets alternés de tailles $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ et $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ avec des périodes de $240 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ a) polarisé suivant la longueur du bâtonnets de tailles $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ b) polarisé suivant la longueur du bâtonnets de tailles $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$

On constate qu'il est facile d'exciter un type de bâtonnets sans chauffer l'autre en contrôlant la polarisation et la longueur d'onde de la pompe utilisée. Chaque bâtonnet peut résonner suivant sa largeur ou sa longueur ce qui nous donne 4 résonances au total même si les résonances en longueur sont bien plus contrastées.

En réalisant une expérience pompe sonde sur cet échantillon, nous avons bien observé la présence de ces multiples résonances [figure 3.38] :

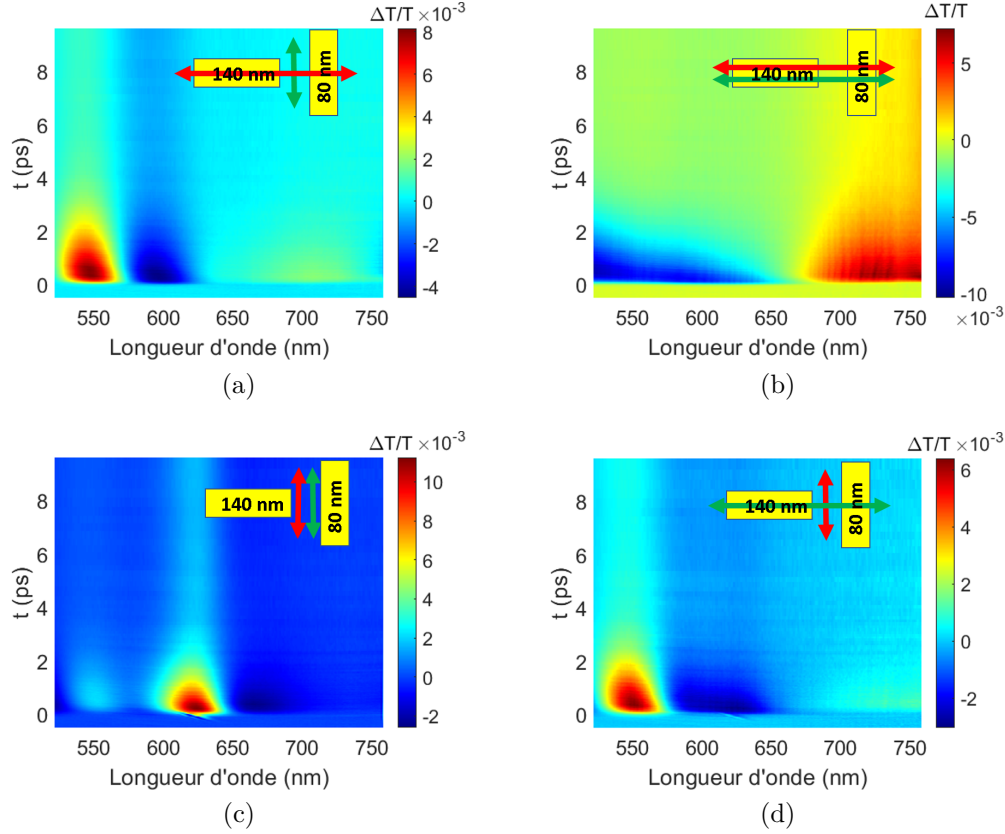


FIGURE 3.38 – Nappe spectro-temporelle de variation de transmission mesurée sur un réseau de bâtonnets alternés de taille $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ et $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ avec des périodes de $240 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ avec la polarisation de la pompe en rouge et la polarisation de la sonde en vert.

On obtient des résultats similaires à ceux obtenus avec les réseaux de bâtonnets précédents, où la résonance des bâtonnets $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ est trop haute en longueur d'onde pour notre sonde. On peut également vérifier que nous arrivons à exciter indépendamment un type de bâtonnets par rapport à l'autre.

On espérait pouvoir observer l'effet de la conduction thermique entre les 2 types de bâtonnets. Malheureusement, comme nous l'avons plus tard simulé, le temps que met la température à se propager d'une structure à l'autre est plus grande que le délai temporel maximal que l'on peut utiliser dans notre montage expérimental. La figure suivante montre des simulations d'évolution de la température du réseau

en fonction du temps, lorsque l'on chauffe une orientation de bâtonnet (figure 3.39) :

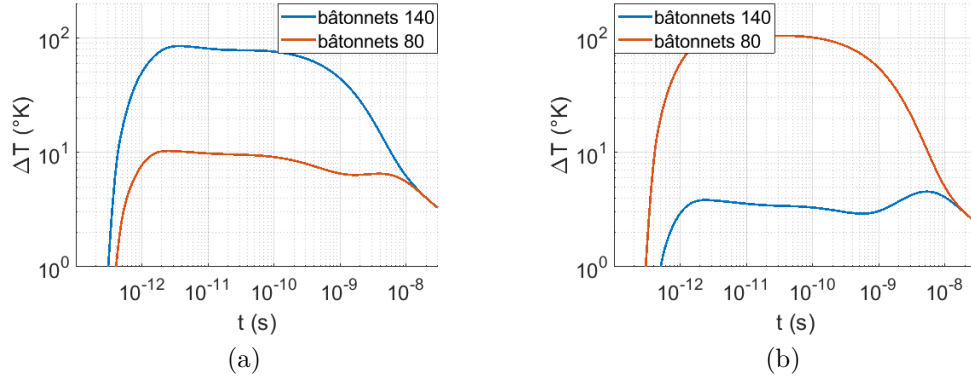


FIGURE 3.39 – Évolution de la température de réseau des bâtonnets de tailles 140 nm $\times$ 40 nm $\times$ 30 nm et 80 nm $\times$ 40 nm $\times$ 30 nm avec des périodes de 240 nm $\times$ 150 nm a) pompe suivant la résonance des bâtonnets de taille 140 nm $\times$ 40 nm $\times$ 30 nm b) pompe suivant la résonance des bâtonnets de taille 80 nm $\times$ 40 nm $\times$ 30 nm.

On peut constater que même si l'absorption résiduelle des bâtonnets non excités est très faible, elle suffit à réduire drastiquement le contraste de l'effet apporté par la conduction thermique ce qui rend sa mesure très difficile. L'effet de la conduction thermique sur la température du réseau des bâtonnets non excités n'apparaît pas avant 5 nanosecondes, ce qui se situe en bout de notre ligne de retard entre la pompe et la sonde compliquant encore plus la mesure.

Nous avons alors essayé de réduire les gaps entre les structures utilisées mais les simulations des spectres optiques utilisés nous donnait un effondrement du contraste des résonances des structures lorsque les gaps devenaient trop faibles (< 100 nm dans notre cas). Nous avons également essayé de rajouter une couche d'or plan en dessous des structures pour accélérer la conduction, mais cet ajout provoque également un très fort décalage vers le rouge des résonances. Nous avons donc dû abandonner l'étude de ce type de structures.

3.4.3 Réseaux de croix d'or sur or

S'il n'était pas possible d'observer l'effet de la conduction thermique entre deux structures, nous avons décidé d'essayer de l'observer à l'intérieur d'une seule et même structure. Pour ce faire il nous fallait une structure relativement grande pouvant posséder 2 zones d'absorption excitables indépendamment et séparées par une distance suffisamment grande. Nous avons réussi à trouver une configuration répondant à ces critères en utilisant un réseau de croix d'or sur or, comme on peut le voir sur le schéma suivants [figure 3.40] :

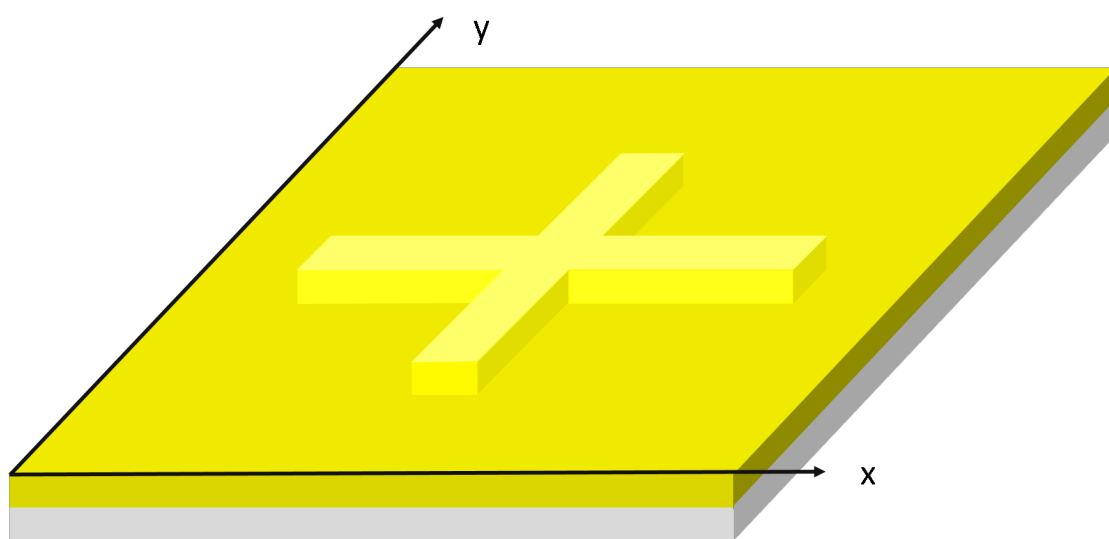


FIGURE 3.40 – Schéma de la configuration du réseau de croix d'or sur film d'or

On peut alors simuler les spectres optiques de ces structures [figure 3.41] :

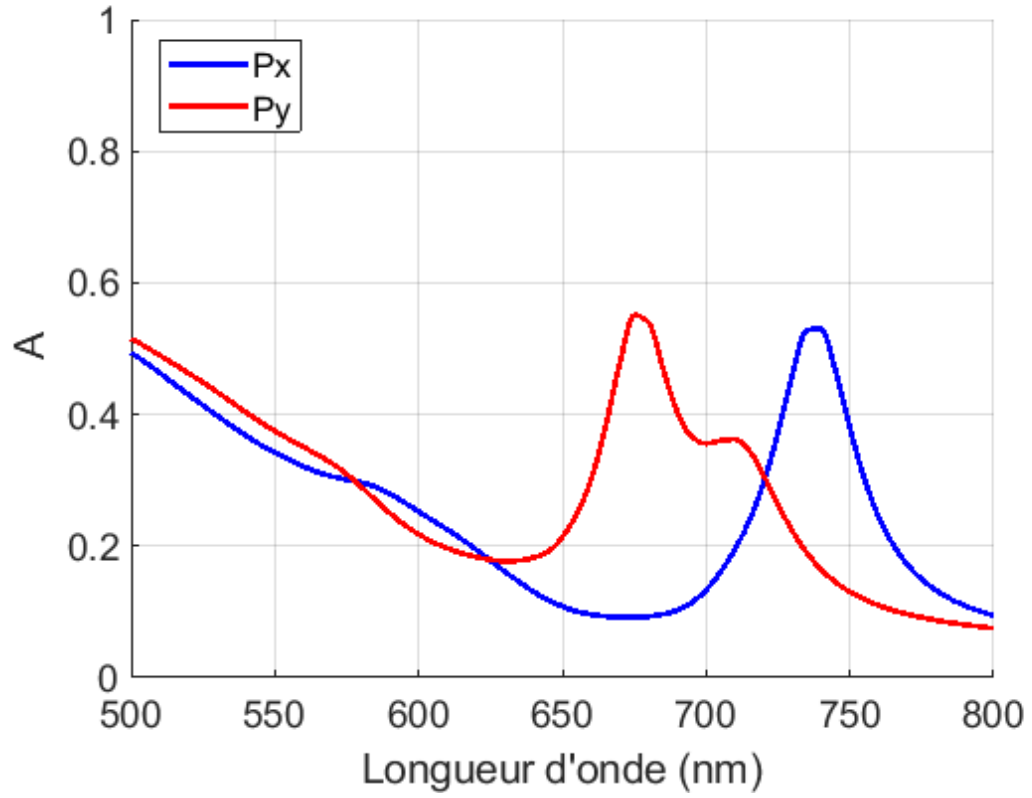
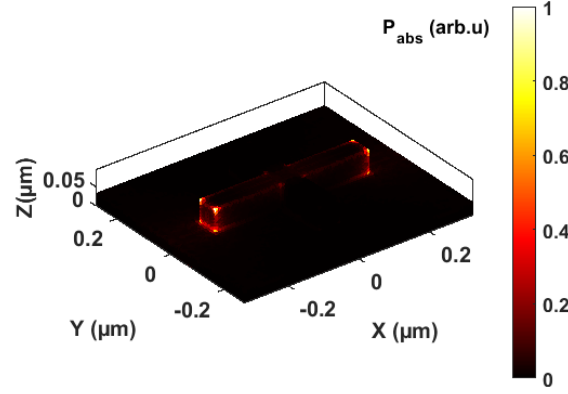


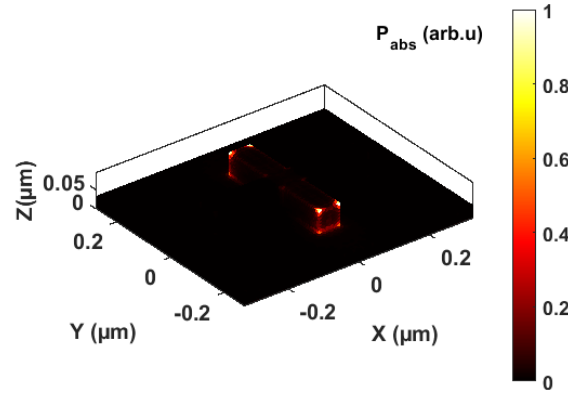
FIGURE 3.41 – Spectres d’absorption simulés d’un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d’or de 30 nm .

Ces spectres nous permettent de confirmer la présence de 2 résonances distinctes en longueur d’onde et en polarisation.

De plus, via le calcul des zones d'absorption de la structure, on peut constater qu'en jouant sur la polarisation de la pompe et sa longueur d'onde, on pourra contrôler la zone de l'échantillon qui sera chauffée par la pompe [figure 3.42] :



(a)



(b)

FIGURE 3.42 – Répartition de la puissance absorbée dans la croix a) pompe polarisée suivant y à 670 nm b) pompe polarisée suivant x à 735 nm

A noter que les électrons balistiques vont très rapidement transporter la chaleur et que, en pratique, la zone chauffée après quelques centaines de femtosecondes sera plus étendue que celle représentée ci dessus (figure 2.19).

En utilisant notre modèle thermique, on peut alors simuler l'évolution de la température des branches de la croix en fonction du temps et mesurer le décalage

temporel entre les maxima de température électronique atteinte par les 2 branches constituant la croix (figure 3.43) :

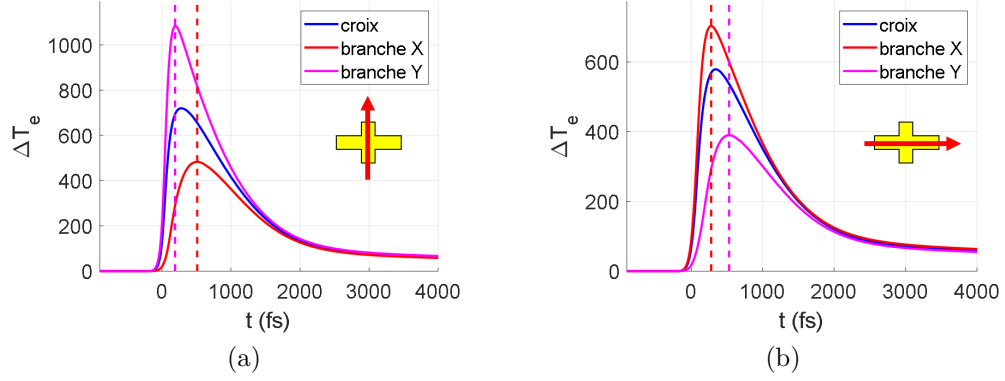


FIGURE 3.43 – Simulation thermique d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm a) évolution temporelle de la température moyenne de la croix et de ses 2 branches pour une pompe polarisée suivant y à 670 nm avec une fluence de 3.8 J.m^{-2} b) pour une pompe polarisée suivant x à 735 nm avec une fluence de 3.8 J.m^{-2} .

On prédit un écart temporel de température électronique d'environ 300 fs entre les 2 branches de la croix ce qui est en théorie mesurable par notre montage pompe-sonde.

En réinjectant les données thermiques de chacun des éléments du maillage de la croix dans le code électromagnétique nous avons pu simuler les écarts temporels entre les signaux optiques de chacune des résonances (figure 3.44) :

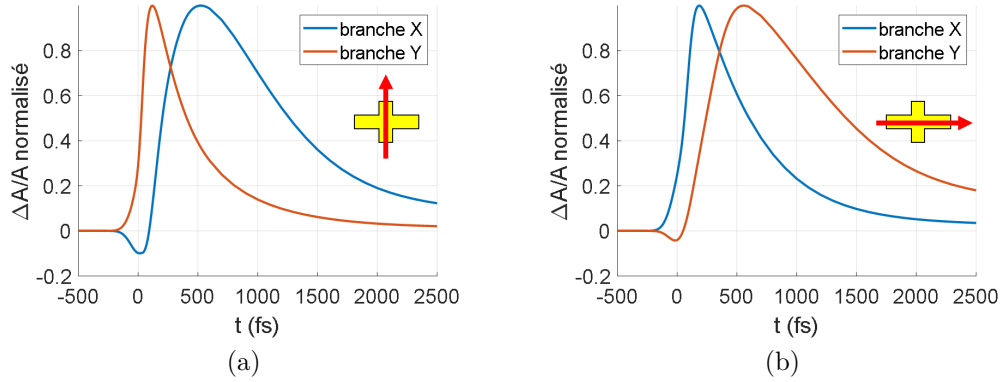


FIGURE 3.44 – Simulation de l'évolution des variations de spectres d'absorption d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm a) excitation de la croix avec une polarisation suivant y et une longueur d'onde de 670 nm b) excitation de la croix avec une polarisation suivant x et une longueur d'onde de 735 nm .

On prédit un écart temporel de 390 fs entre les deux maximums de variation d'absorption des branches de la croix, similaire à l'écart temporel de température électronique entre les 2 branches de la croix. En conséquence, un écart temporel en température se traduit bien directement par un écart temporel sur les spectres optiques.

Une première série d'expériences a été réalisée sur un réseau de croix par Marlo Vega et Jean-Francois Bryche. À l'instar des réseaux de bâtonnets, on observe deux résonances correspondant aux deux branches de la croix (figure 3.45).

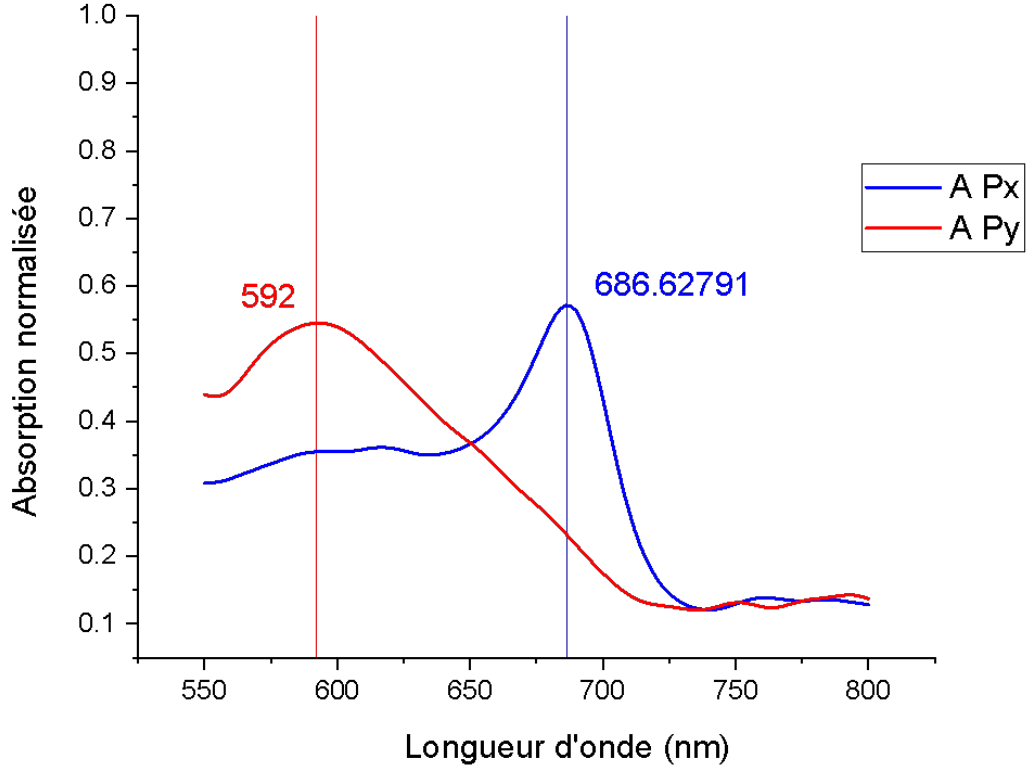


FIGURE 3.45 – Spectres d'absorptions expérimentaux d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm

Par rapport aux spectres calculés (figure 3.41), toutes les résonances sont décalées vers le bleu et cela s'explique probablement, d'une part par la géométrie imparfaite des échantillons réels et d'autre part, peut-être, en raison d'une différence entre la permittivité réelle de l'échantillon et celle utilisée dans les simulations.

On utilisera les longueurs d'ondes correspondantes dans l'expérience pompe-sonde. On peut voir sur la figure 3.46 les nappes spectro-temporelles mesurées. Afin d'observer sur la même mesure les signaux des 2 branches de la croix, la polarisation de la sonde a été réglée à 45° de la croix.

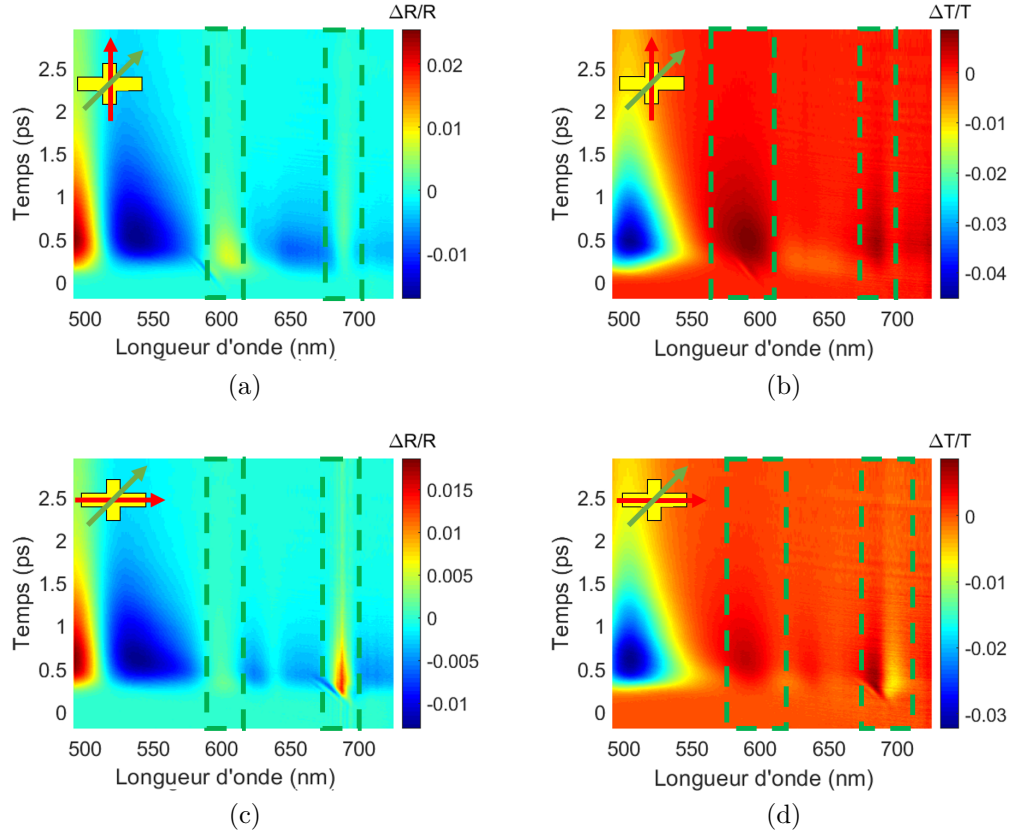


FIGURE 3.46 – Nappes spectro-temporelles mesurées sur un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm . En pointillé on a entouré les 2 résonances des branches de la croix. a) Variation en réflectivité avec une pompe polarisée suivant l'axe y b) Variation en transmission avec une pompe polarisée suivant l'axe y à 590 nm c) Variation en réflectivité avec une pompe polarisée suivant l'axe x d) Variation en transmission avec une pompe polarisée suivant l'axe x à 690 nm .

On observe 3 zones d'intérêts sur ces nappes qui correspondent aux variations causées par l'or plan et par les 2 axes de la croix. En utilisant le spectre d'absorption des différentes zones, on peut attribuer les pics de variations à l'or plan ou à la croix :

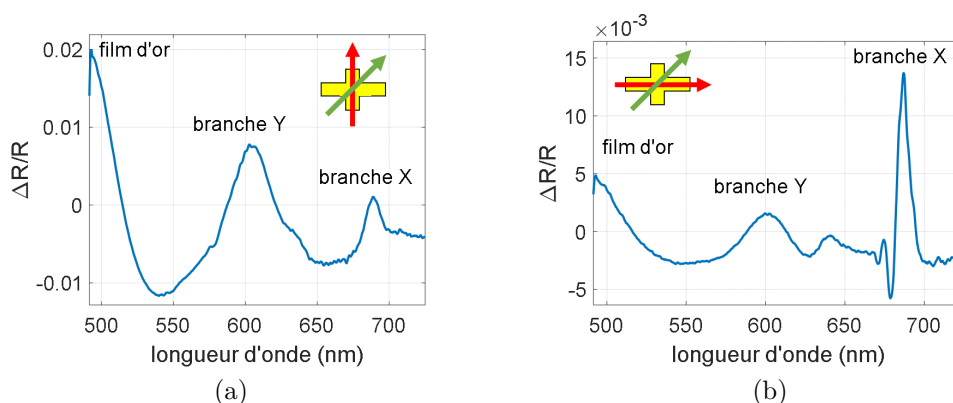


FIGURE 3.47 – Coupes spectrales de réflectivité mesurées au maximum de variation d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm avec une pompe a) polarisée suivant l'axe y à 590 nm b) polarisée suivant l'axe x à 690 nm .

Comme prévu, suivant la polarisation de l'excitation, on arrive à exciter une des résonances de la croix au détriment de l'autre.

Si l'on regarde les coupes temporelles de ces résonances, on peut mesurer un écart temporel entre les pics de variations d'absorptions des 2 résonances (figure 3.48) :

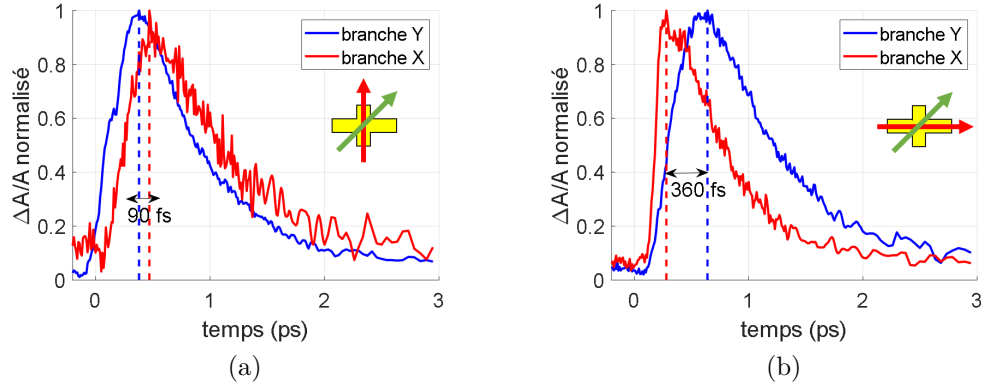


FIGURE 3.48 – Coupes temporelles mesurées de l'absorption à 600 et 690 nm, d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm, a) avec une pompe polarisée suivant l'axe y à 590 nm b) avec une pompe polarisée suivant l'axe x à 690 nm.

On constate que le premier pic de variation mesuré correspond bien à la branche de la croix qui est excitée. On mesure un écart temporel de 360 fs, lorsque l'on excite la branche X de la croix, très proche de l'écart prédit par la simulation (390 fs) mais seulement de 90 fs dans l'autre configuration.

Nous avons également mesuré les écarts temporels obtenus en réflexion et en transmission comme on peut le voir sur les figures suivantes (figure 3.49) :

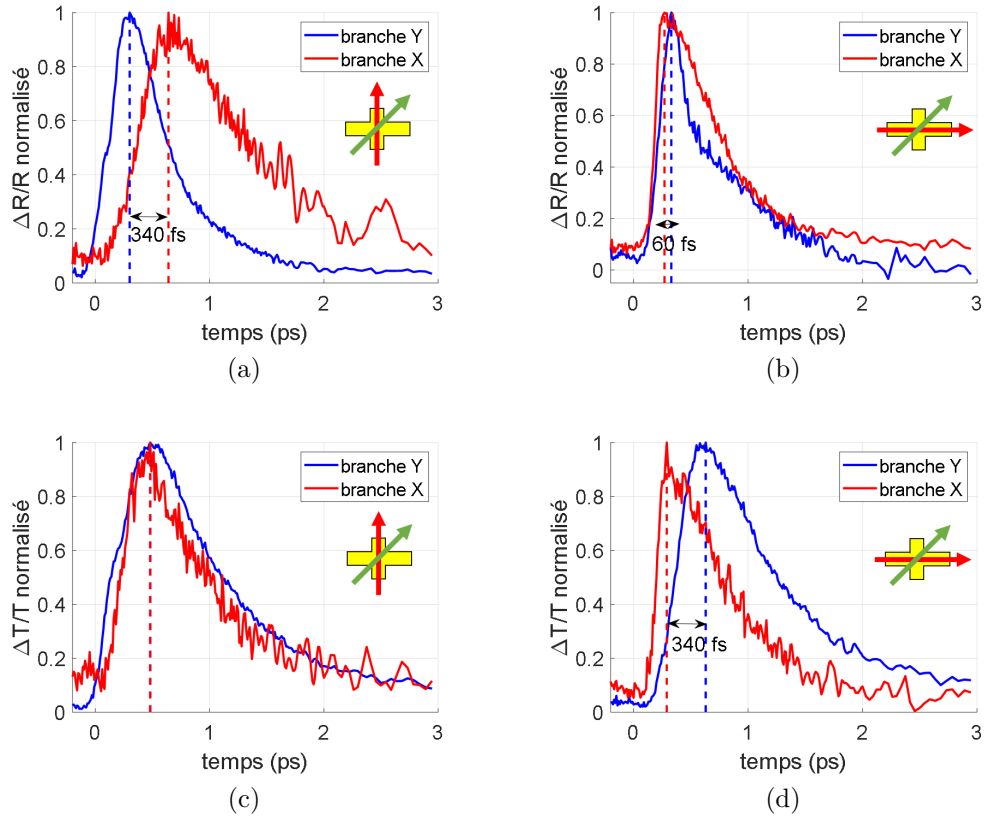


FIGURE 3.49 – Coupes temporelles mesurées à 600 et 680 nm, d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm, a) de la réflectivité avec une pompe polarisée suivant l'axe y à 610 nm b) de la réflectivité avec une pompe polarisée suivant l'axe x à 690 nm c) de la transmission avec une pompe polarisée suivant l'axe y à 610 nm d) de la transmission avec une pompe polarisée suivant l'axe x à 690 nm.

On observe un comportement différent en transmission et en réflexion, ce qui n'est pas étonnant car la sonde ne voit pas la même zone de l'échantillon dans ces deux configurations. En particulier, on s'attend à voir ce décalage temporel surtout en réflexion alors qu'en transmission la sonde va intégrer toute l'épaisseur de la croix et du film d'or où il n'y a pas d'asymétrie de températures. C'est bien ce que l'on observe lorsque la pompe est polarisée suivant y (figure 3.49.a) mais on observe l'inverse lorsque la branche x de la croix est excitée (figure 3.49.b). Cette

différence entre les écarts temporels des différents spectres expérimentaux requiert une étude plus approfondie, tant expérimentalement que numériquement, afin de vérifier et expliquer ces résultats.

Conclusion

L'objectif de cette thèse était d'étudier et de combiner dans un même modèle numérique les différentes approches théoriques dans la modélisation du chauffage ultra-rapide d'échantillons plasmoniques et de le confronter quantitativement à des données expérimentales issues d'expériences pompe-sonde. Nous avons développé un modèle numérique avec une composante électromagnétique et une composante thermique capable de s'adapter à différents matériaux plasmoniques et à toutes formes de nanostructures grâce à un maillage 3D. Ce modèle permet de relier des mesures optiques en champ lointain à une distribution spatio-temporelle de la température à très petite échelle spatiale et temporelle.

Ce travail a été réalisé en cotutelle entre l'Université de Sherbrooke au 3IT et au département de physique où les expériences pompe-sonde ont été réalisées et les échantillons fabriqués; et le laboratoire Charles Fabry où a été développé le modèle numérique en utilisant le savoir-faire dans le domaine de la modélisation plasmonique et thermique.

Un premier chapitre du manuscrit décrit la partie théorique du travail en commençant par un état de l'art de la modélisation du couplage entre électrons et phonons dans un échantillon métallique. Les divers mécanismes de transmissions de la chaleur (conduction thermique, convection et rayonnement thermique) sont également décrits et comparés. On observe que pour des études thermiques à temps courts (ps à ns) et des structures plasmoniques petites (quelques centaines de nm), seule la conduction thermique a une importance. On introduit le concept d'électrons non thermalisés et du transport balistique de l'énergie, qui a pour effet d'agrandir significativement la zone de chauffage par rapport à la zone d'absorption optique initiale. La conduction thermique et les électrons non-thermalisés ont ensuite été incorporés dans un modèle théorique permettant de décrire complètement l'évolution de la température électronique et de réseau dans un échantillon en fonction du temps et de l'espace. Dans la suite, les très nombreux paramètres de ce modèle et leur description dans la littérature sont détaillés, en insistant sur leurs dépendances vis à vis de la température électronique ou de réseau. Enfin, une large partie de ce premier chapitre est consacré à la modélisation de la dépendance thermique de la permittivité du métal constituant l'échantillon. Cette modélisa-

tion doit prendre en compte les transitions interbandes, décrites par un modèle de Drude, et les transitions intrabandes des électrons, décrites par le modèle de Rosei qui s'appuie sur une description détaillée des bandes d'énergie électronique du matériau. Pour prendre en compte la dépendance de la permittivité en fonction de la température de réseau, des mesures ellipsométriques de l'indice optique en fonction de la température de réseau ont été effectuées pour l'or.

Un deuxième chapitre est consacré à l'implémentation numérique du modèle. Pour commencer, les méthodes de modélisation des spectres optiques d'un échantillon suivant sa géométrie (film plan ou réseau de nanostructures) sont décrites. Afin de calculer les spectres optiques d'un film métallique plan en fonction de la distribution spatiale de la température et donc de la permittivité, on décompose le film en plusieurs couches virtuelles d'épaisseur proche de l'épaisseur de peau du métal. On utilise ensuite un algorithme inspiré de l'algorithme de Rouard pour calculer les champs à chaque interface et ainsi remonter aux spectres ainsi qu'à la distribution spatiale de l'absorption dans le film. Pour le cas d'un réseau de structures, un maillage 3D du réseau est réalisé et utilisé dans un code hybride combinant éléments finis (FEM ou MEF) et méthode modale de Fourier (FMM ou MMF). Dans la suite du chapitre, est décrit comment implémenter la modélisation de l'évolution de la température dans le maillage de l'échantillon et la discrétisation spatiale et temporelle des formules théoriques du premier chapitre. Pour finir, les diverses optimisations indispensables à appliquer au code numérique afin de réduire les temps de calculs sont décrites.

Le troisième chapitre est consacré à l'aspect expérimental de cette thèse. Nous avons commencé par décrire le montage pompe-sonde utilisé pour nos expériences ainsi que les caractérisations faites de la résolution temporelle et spatiale du montage. Nous avons ensuite décrit les méthodes de fabrication utilisées : lithographie électronique pour les réseaux de nanostructures et dépôt par évaporation pour les films métalliques. Par la suite, sont décrits une série d'expériences réalisées sur des films d'or d'épaisseurs différentes soumis à de multiples fluences. Les mesures sont ajustées par le modèle numérique en utilisant un minimum de paramètres libres, confirmant ainsi que ce modèle permet de décrire quantitativement les principaux phénomènes se produisant dans ces expériences pompe-sonde. L'impact de l'épaisseur du film sur la valeur de la constante de couplage électron-phonon ainsi que l'importance de tenir compte de la couche d'accroche sous le film d'or sont mis en évidence. De façon similaire, nous montrons que des mesures sur des réseaux de bâtonnets d'or pour une large gamme de fluences peuvent également être ajustées par le modèle à condition de tenir compte de la géométrie réelle des nanostructures. Enfin, ce chapitre se termine sur diverses expériences et simulations ayant été réalisées sur des réseaux de nanostructures afin de mettre en évidence la propagation de la chaleur sur des échelles de quelques centaines de nanomètres.

Par la suite, ce modèle numérique pourra être utilisé pour concevoir et optimiser des réseaux de nanostructures métalliques pour l'étude des phénomènes thermiques ultra-rapides. En particulier, ce modèle peut permettre de résoudre le problème inverse qui est d'extraire la distribution spatio-temporelle de température électronique et de réseau à l'intérieur d'un échantillon à partir des mesures pompe-sonde en champ lointain. L'application et la validation à d'autres matériaux que l'or serait également très intéressante pour élargir les applications possibles. La mise à disposition du code numérique à la communauté est aussi envisagée à moyen terme.

Bibliographie

- [1] Guillaume Baffou, Christian Girard, and Romain Quidant. Mapping Heat Origin in Plasmonic Structures. *Physical Review Letters*, 104(13) :136805, April 2010.
- [2] Philippe Ben-Abdallah, Riccardo Messina, Svend-Age Biehs, Maria Tschikin, Karl Joulain, and Carsten Henkel. Heat Superdiffusion in Plasmonic Nanostructure Networks. *Physical Review Letters*, 111(17) :174301, October 2013.
- [3] Alexander O. Govorov and Hugh H. Richardson. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today*, 2(1) :30–38, February 2007.
- [4] G. Han, P. Ghosh, M. De, and V. M. Rotello. Drug and gene delivery using gold nanoparticles. *NanoBiotechnology*, 3(1) :40–45, March 2007.
- [5] Barry C. Stipe, Timothy C. Strand, Chie C. Poon, Hamid Balamane, Thomas D. Boone, Jordan A. Katine, Jui-Lung Li, Vijay Rawat, Hiroaki Nemoto, Akemi Hirotsune, Olav Hellwig, Ricardo Ruiz, Elizabeth Dobisz, Dan S. Kereker, Neil Robertson, Thomas R. Albrecht, and Bruce D. Terris. Magnetic recording at 1.5 Pb m^{-2} using an integrated plasmonic antenna. *Nature Photonics*, 4(7) :484–488, July 2010.
- [6] Phillip Christopher, Hongliang Xin, and Suljo Linic. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature Chemistry*, 3(6) :467–472, June 2011.
- [7] Nianbei Li, Jie Ren, Lei Wang, Gang Zhang, Peter Hänggi, and Baowen Li. *Colloquium : Phononics : Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond*. *Reviews of Modern Physics*, 84(3) :1045–1066, July 2012.
- [8] P. Ben-Abdallah. Photon Thermal Hall Effect. *Physical Review Letters*, 116(8) :084301, February 2016.
- [9] R. S. DiMatteo, P. Greiff, S. L. Finberg, K. A. Young-Waithe, H. K. H. Choy, M. M. Masaki, and C. G. Fonstad. Enhanced photogeneration of carriers in a semiconductor via coupling across a nonisothermal nanoscale vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 79(12) :1894–1896, September 2001.
- [10] S. Preuss, A. Demchuk, and M. Stuke. Sub-picosecond UV laser ablation of metals. *Applied Physics A*, 61(1) :33–37, July 1995.

- [11] David J. Elliott, Ernhard P. Piwczyk, David J. Elliott, and Bernhard P. Piwczyk. Multiple pulse ablation of polymeric and high density materials with excimer laser radiation at 193nm and 248nm. *MRS Proceedings*, 129 :627, 1988.
- [12] A. Y. Vorobyev and Chunlei Guo. Femtosecond laser blackening of platinum. *Journal of Applied Physics*, 104(5) :053516, 2008.
- [13] J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich, M. M. T. Loy, and J. H. Glowina. Desorption induced by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1537–1540, Mar 1990.
- [14] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :454–457, Feb 1983.
- [15] Harry A. Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9(3) :205–213, March 2010.
- [16] Étienne Boulais, R mi Lachaine, and Michel Meunier. Plasma-mediated nanocavitation and photothermal effects in ultrafast laser irradiation of gold nanorods in water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(18) :9386–9396, 2013.
- [17] S I Anisimov, B L Kapeliovich, and T.L Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 39(2) :375, 1974.
- [18] T JY Derrien, T Sarnet, M Sentis, and T E Itina. Application of a two-temperature model for the investigation of the periodic structure formation on Si surface in femtosecond laser interactions. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, page 6, 2010.
- [19] Taeho Shin, Samuel W. Teitelbaum, Johanna Wolfson, Maria Kandyla, and Keith A. Nelson. Extended two-temperature model for ultrafast thermal response of band gap materials upon impulsive optical excitation. *The Journal of Chemical Physics*, 143(19) :194705, November 2015.
- [20] Lan Jiang and Hai-Lung Tsai. Improved Two-Temperature Model and Its Application in Ultrashort Laser Heating of Metal Films. *Journal of Heat Transfer*, 127(10) :1167, 2005.
- [21] Timoth e Labouret and Bruno Palpant. Nonthermal model for ultrafast laser-induced plasma generation around a plasmonic nanorod. *Physical Review B*, 94(24), December 2016.
- [22] Lynda Haas. Two Temperature Model for Metals : A New "Radical" Approach. *Review of Education, Pedagogy, and Cultural Studies*, 17(1) :1–6, January 1995.

- [23] P. C. Verburg, G. R. B. E. Römer, and A. J. Huis in't Veld. Two-temperature model for pulsed-laser-induced subsurface modifications in Si. *Applied Physics A*, 114(4) :1135–1143, March 2014.
- [24] Navinder Singh. Two-Temperature Model of non-equilibrium electron relaxation : A Review. *arXiv :cond-mat/0702331*, February 2007. arXiv : cond-mat/0702331.
- [25] E. Carpene. Ultrafast laser irradiation of metals : Beyond the two-temperature model. *Physical Review B*, 74(2), July 2006.
- [26] Department of Strength of Materials and Computational Mechanics, Silesian University of Technology, Poland, Ewa Majchrzak, Department of Strength of Materials and Computational Mechanics, Silesian University of Technology, Poland, and Jolanta Dziatkiewicz. Application of the two-temperature model for a numerical study of multiple laser pulses interactions with thin metal films. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science*, 11(2) :63–70, June 2012.
- [27] C.-K. Sun, F. Vallee, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Physical Review B*, 50(20) :15337–15348, November 1994.
- [28] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, 65(21) :214303, May 2002.
- [29] G. Della Valle, M. Conforti, S. Longhi, G. Cerullo, and D. Brida. Real-time optical mapping of the dynamics of nonthermal electrons in thin gold films. *Physical Review B*, 86(15) :155139, October 2012.
- [30] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor. Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films. *Physical Review Letters*, 68(18) :2834–2837, May 1992.
- [31] A. Nakamura, T. Shimojima, M. Nakano, Y. Iwasa, and K. Ishizaka. Electron and lattice dynamics of transition metal thin films observed by ultrafast electron diffraction and transient optical measurements. *Structural Dynamics*, 3(6) :064501, November 2016.
- [32] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(40) :8410–8426, October 1999.
- [33] Zhibin Lin, Leonid V. Zhigilei, and Vittorio Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B*, 77(7) :075133, February 2008.

- [34] T Q Qiu and C L Tien. short-pulse laser heating on metals. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, page 8, 1992.
- [35] Ewa Majchrzak and Jolanta Poteralska. Two-temperature microscale heat transfer model. Part II : Determination of lattice parameters. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science*, 9 :11, 2010.
- [36] Ankit Jain and Alan J. H. McGaughey. Thermal transport by phonons and electrons in aluminum, silver, and gold from first principles. *Physical Review B*, 93(8) :081206, February 2016.
- [37] John L. Hostetler, Andrew N. Smith, Daniel M. Czajkowsky, and Pamela M. Norris. Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in Au, Cr, and Al. *Applied Optics*, 38(16) :3614, June 1999.
- [38] J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Gdde, U. Conrad, V. Jhnke, and E. Matthias. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics*, 251(1-3) :237–258, January 2000.
- [39] Mischa Bonn, Daniel N. Denzler, Stephan Funk, Martin Wolf, S.-Svante Wellershoff, and Julius Hohlfeld. Ultrafast electron dynamics at metal surfaces : Competition between electron-phonon coupling and hot-electron transport. *Physical Review B*, 61(2) :1101–1105, January 2000.
- [40] Y. Ezzahri and A. Shakouri. Ballistic and diffusive transport of energy and heat in metals. *Physical Review B*, 79(18) :184303, May 2009.
- [41] Patrick E. Hopkins and Pamela M. Norris. Contribution of Ballistic Electron Transport to Energy Transfer During Electron-Phonon Nonequilibrium in Thin Metal Films. *Journal of Heat Transfer*, 131(4) :043208, April 2009.
- [42] Anastassiya Suslova and Ahmed Hassanein. Numerical simulation of ballistic electron dynamics and heat transport in metallic targets exposed to ultrashort laser pulse. *Journal of Applied Physics*, 124(6) :065108, August 2018.
- [43] A. Suslova and A. Hassanein. Simulation of femtosecond laser absorption by metallic targets and their thermal evolution. *Laser and Particle Beams*, 35(3) :415–428, September 2017.
- [44] S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Gdde, and E. Matthias. The role of electron phonon coupling in femtosecond laser damage of metals :. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 69(S1) :S99–S107, December 1999.
- [45] Ashley Harrison Walter. *Electronic Structure and the Properties of Solids : the physics of the chemical bond*. Dover Publications, New York, 1989.
- [46] F.M. White. *Heat and Mass Transfer*. (Series in Mechanical Engineering). Addison-Wesley, 1988.

- [47] Anastassiya Suslova and Ahmed Hassanein. Femtosecond laser absorption, heat propagation, and damage threshold analysis for Au coating on metallic substrates. *Applied Surface Science*, 422 :295–303, November 2017.
- [48] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid States Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [49] Michele Ortolani, Andrea Mancini, Arne Budweg, Denis Garoli, Daniele Brida, and Francesco de Angelis. Pump-probe spectroscopy study of ultrafast temperature dynamics in nanoporous gold. *Physical Review B*, 99(3), January 2019.
- [50] Aaron J. Schmidt, Ramez Cheaito, and Matteo Chiesa. Characterization of thin metal films via frequency-domain thermorefectance. *Journal of Applied Physics*, 107(2) :024908, January 2010.
- [51] L. H. Liang and Baowen Li. Size-dependent thermal conductivity of nanoscale semiconducting systems. *Physical Review B*, 73(15) :153303, April 2006.
- [52] M.I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. v. Tanatarov. Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice. *Soviet Physics JETP*, 4(2) :173–178, March 1957.
- [53] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee, and M. C. Downer. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission. *Physical Review B*, 50(11) :8016–8019, September 1994.
- [54] W. L. McMillan. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Physical Review*, 167(2) :331–344, March 1968.
- [55] Philip B. Allen. Empirical electron-phonon λ values from resistivity of cubic metallic elements. *Physical Review B*, 36(5) :2920–2923, August 1987.
- [56] X F Wang, K P Chen, M Zhao, and D D Nolte. Refractive index and dielectric constant evolution of ultra-thin gold from clusters to films. *Optics Express*, page 10, 2010.
- [57] R. Rosei and D. W. Lynch. Thermomodulation Spectra of Al, Au, and Cu. *Physical Review B*, 5(10) :3883–3894, May 1972.
- [58] R. Rosei, F. Antonangeli, and U.M. Grassano. d bands position and width in gold from very low temperature thermomodulation measurements. *Surface Science*, 37 :689–699, June 1973.
- [59] R. Rosei. Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : Theory. *Physical Review B*, 10(2) :474–483, July 1974.
- [60] R. Rosei, C. H. Culp, and J. H. Weaver. Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : Experimental. *Physical Review B*, 10(2) :484–489, July 1974.

- [61] N. Egede Christensen and B. O. Seraphin. Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold. *Physical Review B*, 4(10) :3321–3344, November 1971.
- [62] M. Guerrisi, R. Rosei, and P. Winsemius. Splitting of the interband absorption edge in Au. *Physical Review B*, 12(2) :557–563, July 1975.
- [63] Frederick Wooten. Optical Properties of Solids. *Academic Press*, page 270, 1972.
- [64] Harsha Reddy, Urcan Guler, Alexander V. Kildishev, Alexandra Boltasseva, and Vladimir M. Shalaev. Temperature-dependent optical properties of gold thin films. *Optical Materials Express*, 6(9) :2776, September 2016.
- [65] A. Block, M. Liebel, R. Yu, M. Spector, Y. Sivan, F. J. García de Abajo, and N. F. van Hulst. Tracking ultrafast hot-electron diffusion in space and time by ultrafast thermomodulation microscopy. *Science Advances*, 5(5) :eaav8965, May 2019.
- [66] Romain Rouxel, Michele Diego, Fabio Medeghini, Paolo Maioli, Francesco Rossella, Fabrice Vallée, Francesco Banfi, Aurélien Crut, and Natalia Del Fatti. Ultrafast Thermo-Optical Dynamics of a Single Metal Nano-Object. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(28) :15625–15633, July 2020.
- [67] J. P. Hugonin, M. Besbes, and P. Lalanne. Hybridization of electromagnetic numerical methods through the G-matrix algorithm. *Optics Letters*, 33(14) :1590, July 2008.
- [68] Pierre Lecaruyer, Emmanuel Maillart, Michael Canva, and Jannick Rolland. Generalization of the Rouard method to an absorbing thin-film stack and application to surface plasmon resonance. *Applied Optics*, 45(33) :8419, November 2006.
- [69] M. G. Moharam and T.K.Gaylord. Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction. *J. Opt. Soc. Am.*, 71(7) :811–818, July 1981.
- [70] M. Besbes J. P. Hugonin and P. Lalanne. Hybridization of electromagnetic numerical methods through the g-matrix algorithm. *Opt. Lett.*, 33(14) :1590–1592, July 2008.
- [71] P. Lalanne, M. Besbes, J.P. Hugonin, S. van Haver, O.T.A. Janssen, M. Xu A.M. Nugrowati, S.F. Pereira, HP Urbach, A.S. van de Nes, P. Bienstman, G. Granet, A Moreau, S. Helfert, M. Sukharev, T Seideman, F. Baida, B. Guizal, and D. van Labeke. Numerical analysis of a slit-groove diffraction problem. *Journal of the European Optical Society - Rapid publications*, 2(0), July 2007.
- [72] Maha Chamtouri. Exhaustive study of the sensitivity of plasmonic structured biochip incorporating a rectangular 1d array : Effect of the transition from

- the localized plasmons to the propagating plasmons. *Theses, Université Paris Sud - Paris XI*, May 2013.
- [73] Mitradeep Sarkar. Modes plasmoniques hybrides de surface dans des nanostructures métalliques : Théorie, analyse numérique rigoureuse et leur application à la bio-détection par des expériences de résonance des plasmons de surface. *Theses, Université Paris-Saclay*, December 2015.
- [74] Lifeng Li. Formulation and comparison of two recursive matrix algorithms for modeling layered diffraction gratings. *J. Opt. Soc. Am. A*, 13(5) :1024–1035, May 1996.
- [75] Fabio Medeghini, Romain Rouxel, Aurélien Crut, Paolo Maioli, Francesco Rossella, Francesco Banfi, Fabrice Vallée, and Natalia Del Fatti. Signatures of small morphological anisotropies in the plasmonic and vibrational responses of individual nano-objects. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(18) :5372–5380, 2019. PMID : 31449419.
- [76] Christophe Voisin, Natalia Del Fatti, Dimitris Christofilos, and Fabrice Vallée. Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 105 :2264, 2001.
- [77] P Bresson, J-F Bryche, M Besbes, J Moreau, P-L Karsenti, P.G Charette, D Morris, and M Canva. Improved two-temperature modeling of ultrafast thermal and optical phenomena in continuous and nanostructured metal films (en cours de publication). *Physical Review B*, 2020.
- [78] Emilie Sakat, Ilaria Bargigia, Michele Celebrano, Andrea Cattoni, Stéphane Collin, Daniele Brida, Marco Finazzi, Cosimo D’Andrea, and Paolo Biagioni. Time-Resolved Photoluminescence in Gold Nanoantennas. *ACS Photonics*, 3(8) :1489–1493, August 2016.
- [79] O.A. Yeshchenko, I.S. Bondarchuk, V.S. Gurin, I.M. Dmitruk, and A.V. Kotko. Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles. *Surface Science*, 608 :275–281, February 2013.
- [80] Rainer Dick. Dimensional Effects on Densities of States and Interactions in Nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 5(10) :1546–1554, October 2010.
- [81] Gili Bisker and Dvir Yelin. Noble-metal nanoparticles and short pulses for nanomanipulations : theoretical analysis. *Journal of the Optical Society of America B*, 29(6) :1383, June 2012.

Table des figures

1.1	Schéma de principe des différentes problématiques : modèle à 2 températures, estimation de la permittivité du métal et modélisation des propriétés optiques qui seront confrontées à l'expérience.	5
1.2	Exemple de variation de la température électronique (T_e) et de réseau (T_l) avec les paramètres d'une couche d'or plan de 200 nm avec une fluence de 3.8 J.m^{-2} . L'énergie incidente est ici modélisée par une impulsion gaussienne ultra courte (170 fs) à $t=400 \text{ fs}$	8
1.3	Illustration de la conduction thermique dans un barreau 1D	14
1.4	Illustration de la conduction thermique en régime statique pour un problème 1D, 2D ou 3D	17
1.5	Illustration de la convection thermique (wikipedia.org)	18
1.6	Illustration du flux thermique résultant d'un échange de matière	19
1.7	Comparaison des flux thermiques surfaciques pour les 3 modes de transport de la chaleur à la surface d'une lame d'or maintenue à 100°C	23
1.8	Effet de la conduction thermique sur la variation de la température électronique d'une couche d'or plan de 200 nm sous une fluence de 3.8 J.m^{-2} . En rouge le modèle à 2 T sans conduction thermique et en bleu avec. En vert, le modèle d'Anisimov où l'on ne prend pas en compte l'épaisseur du film.	26
1.9	Répartition normalisée de la température électronique à son maximum pour une lame d'or de 200 nm d'épaisseur	27
1.10	Schéma des principales voies d'échange d'énergie dans le métal et leurs temps caractéristiques	28
1.11	Schéma représentant la diffusion des électrons balistiques au delà de la zone de chauffage optique et leur thermalisation par collision avec le réseau.	29
1.12	Évolution temporelle typique de l'énergie de la pompe, l'énergie contenue dans les électrons non thermalisés (N), la température électronique et la température de réseau	31

1.13	Effet des électrons balistiques sur la variation de la température électronique à différentes profondeurs d'une couche d'or plan de 200 nm soumis à une fluence de 3.8 J.m^{-2}	32
1.14	Répartition normalisée de la température électronique à son maximum pour une lame d'or de 200 nm d'épaisseur	33
1.15	Modèle simplifié des bandes électroniques des métaux	35
1.16	Distribution de Fermi-Dirac donnant la probabilité de trouver un électron à une énergie donnée	36
1.17	Densité d'états électroniques de l'or total et des électrons libres extrait de https://faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling/ . Cette densité d'états est donnée dans les calculs de VASP en $\text{eV}^{-1}.\text{atome}^{-1}$. Pour revenir en m^{-3} , il suffit de multiplier par la densité atomique.	37
1.18	Évolution du potentiel chimique de l'or en fonction de la température électronique avec la densité d'états électroniques calculée par le VASP et la densité d'états électroniques des électrons libres . . .	39
1.19	Variation de la capacité thermique de réseau pour l'or en fonction de la température de réseau.	41
1.20	Variation de la capacité thermique de l'air en fonction de la température	43
1.21	Évolution de la proportion des électrons participant aux collisions en fonction de la température électronique pour l'or.	45
1.22	Variation du temps caractéristique de collision électron-électron dans l'or en fonction de la température électronique (en bleu) à comparer avec le temps caractéristique de l'impulsion de la pompe (en rouge)	46
1.23	Évolution de la vitesse des électrons en fonction de la température électronique pour l'or	48
1.24	Variation de la capacité thermique électronique de l'or en fonction de la température électronique donnée par l'équation 1.47 et en tenant compte de la densité électronique complète	50
1.25	Comparaison des 2 formules permettant de calculer la conductivité thermique pour l'or.	53
1.26	Évolution de la conductivité thermique de l'or en fonction de sa taille caractéristique, les points de mesures ont été effectués par Schmidt, Cheaito et Chiesa [50].	54
1.27	Variation de la constante G de couplage électron-phonon pour l'or en fonction de la température électronique	57
1.28	Exemple de variations spectrales de la permittivité réelle et imaginaire avec le modèle de Drude appliqué à l'or pour différentes températures électroniques.	59

TABLE DES FIGURES

1.29	Bandes d'énergies de l'or calculées par Christensen et Seraphin [61]	60
1.30	Transitions des bandes L et X de l'or où les écarts d'énergies sont exprimés en eV et les masses effectives en fraction de la masse électronique. Le vecteur d'onde k est exprimé en unité de $\frac{\pi}{4a}$ où a est le paramètre de réseau de l'or (407 pm).	61
1.31	Positionnement de l'énergie E_{max} et E_{min} pour la transition de la zone L	63
1.32	JDOS de la zone L de l'or à différentes températures électroniques	64
1.33	(a) Exemple pour de l'or massif, de la contribution des transitions interbandes sur la variation de la partie réelle de la permittivité (b) contribution des transitions interbandes sur la variation de la partie imaginaire de la permittivité.	65
1.34	(a) Exemple pour de l'or massif, de la contribution des transitions interbandes X et L sur la variation de la partie réelle de la permittivité (b) contribution des transitions interbandes X et L sur la variation de la partie imaginaire de la permittivité.	66
1.35	Exemple de distribution électronique hors équilibre thermique et à l'équilibre thermique à $T_e=1000$ K. L'amplitude de la variation hors équilibre à été amplifiée afin d'améliorer la visibilité de la figure	68
1.36	Evolution du facteur de proportionnalité A_{NT} en fonction de $T_{e,NT}$.	69
1.37	Comparaison de l'impact de la transition interbande L avant et après thermalisation (a) sur la variation de la partie réelle de la permittivité (b) contribution sur la variation de la partie imaginaire de la permittivité.	70
1.38	Principe de l'ellipsométrie (source : www.wikipedia.org)	71
1.39	Parties réelle et imaginaire de l'indice optique mesurées sur un film de 150 nm d'or en utilisant un ellipsomètre. Évolution en fonction de la température à 486 nm.	73
2.1	Diagramme des différentes étapes de l'algorithme utilisé pour ajuster le modèle à un ensemble $\frac{\Delta R_{exp}}{R}$ de courbes expérimentales de variation de réflectivité relative mesurées à différentes fluences et délais pompe-sonde. La géométrie et composition de l'échantillon sont décrites par un multicouche 1D ou 3D FEM. L'algorithme utilise le modèle décrit au chapitre 1, avec un nombre limité de paramètres libres pour des conditions expérimentales données, afin d'estimer la distribution de température électronique et de réseau. Cela permet alors de calculer la distribution de permittivité du métal et donc de la réflectivité et absorption de l'échantillon.	76
2.2	Schéma représentant la propagation d'un champ électromagnétique au contact d'une interface pour une polarisation TE (a) et TM (b)	80

2.3	Schéma représentant les paramètres utilisés dans l'algorithme permettant de calculer le champ électrique en tout point de l'échantillon	83
2.4	Vecteur de Poynting normalisé par le vecteur de Poynting incident et absorption linéique d'un échantillon de 10 nm de silice/20 nm d'or/5 nm de titane à une longueur d'onde de 500 nm. On a alors $R=34\%$, $T=27\%$ et $A=39\%$ (dont 22% dans l'or et 17% dans le titane)	86
2.5	Exemple de maillage utilisé pour un réseau de bâtonnets de dimensions $80\text{ nm} \times 40\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ ($p_x \times p_y$)	89
2.6	Spectres d'absorption, de réflexion et de transmission d'un réseau de bâtonnets d'or de dimensions $80\text{ nm} \times 40\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) et une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet (P_y)	90
2.7	Répartition de l'absorption d'un bâtonnet faisant partie d'un réseau de bâtonnets d'or de dimensions $80\text{ nm} \times 40\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x), normalisée par une absorption uniforme de l'énergie (a) à une longueur d'onde de 400 nm (hors résonance et dans la bande d'absorption de l'or plat) (b) à la résonance du réseau de bâtonnets d'or.	91
2.8	Spectres d'absorption de réseaux de bâtonnets d'or et d'argent de dimensions $80\text{ nm} \times 40\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale a)pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) b)pour une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet (P_y)	92
2.9	Spectres d'absorption de réseaux de bâtonnets de différentes longueurs avec des périodes de $130\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale a)pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) b)pour une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet (P_y)	93
2.10	Spectres d'absorption de réseaux de bâtonnets de dimensions $80\text{ nm} \times 40\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et de période suivant l'axe y de 300 nm (p_y) pour différentes périodes suivant x a)pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x) b)pour une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet (P_y)	94

TABLE DES FIGURES

2.11	Spectre d'absorption d'un réseau de a) cylindre d'or de dimensions $64 \text{ nm} \times 64 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) b) croix d'or de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm , en incidence normale, pour une polarisation suivant l'un ou l'autre des axes	95
2.12	a) Image MEB d'un réseau de bâtonnets d'or de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) b) Spectre de transmission d'un réseau de structures de différentes géométries de volumes identiques. En bleu, un réseau de bâtonnets, en violet un réseau de cylindres et en rouge une géométrie intermédiaire entre le bâtonnet et le cylindre. En noir le spectre expérimental d'un réseau de bâtonnets d'or de dimension $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) en incidence normale pour une polarisation suivant le grand axe du bâtonnet (P_x)	96
2.13	Schéma représentant un maillage très grossier 2D d'un bâtonnet déposé sur du verre : on a en jaune les éléments métalliques du bâtonnet, en bleu les éléments non métalliques directement voisins des éléments métalliques et en bleu et blanc les éléments non métalliques	99
2.14	Schéma représentant les paramètres intervenant dans la modélisation numérique de conduction thermique entre 2 volumes élémentaires du maillage.	101
2.15	Coupes de température suivant une direction x , simulées via le modèle thermique et comparées à la formule théorique de la propagation de la température à différents temps	106
2.16	Répartition uniforme de 25 directions (points rouges) sur une sphère unitaire	109
2.17	Schéma représentant le déplacement de l'énergie des électrons balistiques à l'interface entre un volume i et un volume j où N est la densité d'énergie, V le volume, v la vitesse des électrons balistiques, Δt le pas de temps utilisé, S la surface commune entre les volumes i et j et θ l'angle entre la direction $\vec{k}$ et la normale de la surface S	110
2.18	Simulation des températures électronique et de réseau pour un réseau de bâtonnets d'or de dimensions $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) à différents temps	115
2.19	Distribution des températures électroniques et de réseau d'un réseau de croix d'or de dimensions $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ et de $332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ ($p_x \times p_y$) à différents temps	117

2.20	Comparaison de l'impact sur les variations de la permittivité du modèle de Rosei et du modèle simplifié (a) sur la variation de la partie imaginaire de la permittivité (b) contribution sur la variation de la partie réelle de la permittivité.	119
2.21	Exemple du spectre d'absorption de l'or massif	120
2.22	Variations relatives de la permittivité de l'or a)b) en fonction de la température électronique et c)d) et du gap entre la bande d et p de la zone L	121
2.23	a) Spectres de transmission d'un réseau de bâtonnets auquel on impose diverses variations de permittivité réelle b) Spectres de transmission d'un réseau de bâtonnets auquel on impose diverses variations de permittivité imaginaire	122
2.24	Correction de l'erreur sur les volumes communs entre 2 maillages via l'itération corrective proposée	126
2.25	Schéma 2D représentant la configuration d'un maillage A (en rouge) et d'un maillage B (en bleu) ou un élément de A traverse B	127
2.26	a) Vue de dessus du maillage cylindrique, b)vue de coté du maillage cylindrique	131
2.27	Discrétisation des directions de propagations des électrons balistiques effectuée dans le cas d'un maillage cylindrique	132
2.28	Distribution (xz) de la température électronique et de réseau dans un film d'or de 200 nm déposé sur du verre et entouré par de l'air à 3 instants différents	134
3.1	Schéma du montage expérimental de la mesure pompe-sonde de la réflectivité/transmittivité relative de l'échantillon.	138
3.2	Schéma représentant la mesure de la taille d'un waist	139
3.3	Mesure de la taille des largeurs de faisceaux de la pompe et de la sonde suivant les directions x et y du montage expérimental. On trouve les valeurs suivantes : a) largeur de la pompe suivant x : $\omega_{p,x} = 70 \pm 2.5 \mu m$ b) largeur de la sonde suivant x : $\omega_{s,x} = 70 \pm 2.5 \mu m$ c) largeur de la pompe suivant y : $\omega_{p,y} = 161 \pm 2.5 \mu m$ d) largeur de la sonde suivant y : $\omega_{p,x} = 47 \pm 2.5 \mu m$	140
3.4	Multiplés mesures de la largeur des faisceaux de la pompe et de la sonde au cours d'une même journée	141
3.5	a) Nappe spectro-temporelle de la variation de transmission mesurée pour une lame de BK7 b) Coupe temporelle réalisée à 520 nm de la nappe spectro-temporelle	142
3.6	a) Mesure de la dispersion du montage pompe-sonde b) Nappe spectro-temporelle de la variation de transmission du BK7 corrigée de la dispersion	143

TABLE DES FIGURES

3.7	Schéma représentant un dépôt par évaporation.	145
3.8	Schéma décrivant les étapes nécessaires à la fabrication de réseau de nanostructures	146
3.9	Images MEB d'un réseau a) de bâtonnets d'or sur verre b) de croix d'or sur or.	147
3.10	Exemple de nappe spectro-temporelle de variation de réflectivité mesurée sur un échantillon d'or plan de 150 nm avec une pompe à 400 nm et une fluence de 3.8 J.m^{-2}	149
3.11	(a) Coupe spectrale de la nappe spectro-temporelle d'un film d'or de 150 nm avec une pompe à 400 nm et une fluence de 3.8 J.m^{-2} prise au temps correspondant au maximum de variation de réflectivité (b) Coupe temporelle de la nappe spectro-temporelle du même film, limitée à des temps courts ($t < 20\text{ps}$), prise au maximum de variation de réflectivité à 485 nm.	150
3.12	Coupes temporelles mesurées à différentes fluences de la nappe spectro-temporelle d'un film d'or de 150 nm avec une pompe à 400 nm sur des temps longs (plusieurs nanosecondes) à 485 nm.	151
3.13	Coupes temporelles mesurées au maximum de variation de réflectivité des nappes spectro-temporelles de films d'or de différentes épaisseurs (30 nm, 50 nm, 80 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm) avec une pompe à 400 nm et une fluence de 3.8 J.m^{-2} sur des temps courts.	152
3.14	Comparaison entre la coupe spectrale de la nappe spectro-temporelle d'une lame d'or de 150 nm, prise à son maximum de variation de réflectivité et les coupes spectrales obtenues via le modèle pour différents gaps entre la bande de valence et la bande de conduction.	153
3.15	Comparaison entre la coupe spectrale de la nappe spectro-temporelle d'une lame d'or de 150 nm prise à son maximum de variation de réflectivité et les coupes spectrales obtenues via le modèle de Rosei complet et sa simplification.	154
3.16	Comparaison entre la coupe spectrale de la nappe spectro-temporelle d'une lame d'or de 150 nm au maximum de variation (correspondant à une température électronique estimée de 610 K) et après 40 ps où la température est retombée à 301 K.	155
3.17	Évolutions des temps de montée des coupes temporelles de la nappe spectro-temporelle de lame d'or mesurées pour 5 épaisseurs différentes en fonction des fluences.	157
3.18	Comparaison des décroissances des signaux en réflectivité pour une lame d'or de 150 nm acquises pour 5 fluences différentes.	158

3.19	Coupes temporelles des nappes spectro-temporelle d'un film d'or de 150 nm d'épaisseur, acquises à 5 fluences différentes sur des temps de quelques dizaines de picoseconde au maximum de variation de réflectivité à 485 nm.	160
3.20	Comparaison des variations de réflectivité simulées et mesurées à l'équilibre électron-phonon ($t=40$ ps) en fonction de la fluence de la pompe avec les incertitudes de mesures. En pointillé, on peut voir la plage d'incertitude du modèle numérique causée par l'incertitude sur la mesure ellipsométrique de la variation de l'indice optique avec la température de réseau.	161
3.21	Comparaison des signaux à l'équilibre électron-phonon en fonction de la fluence pour 3 épaisseurs différentes, 10 ps après l'envoi de la pompe.	162
3.22	a) Simulation de l'absorption en fonction de la profondeur dans le cas d'un film d'or de 30 nm et d'une couche d'accroche de 2 nm de titane à une longueur d'onde de 400 nm b) Proportion de l'énergie de pompe absorbée dans une couche d'accroche de 2 nm de titane à une longueur d'onde de 400 nm, pour différentes épaisseurs d'or. .	163
3.23	Simulation de l'évolution du maximum de température électronique atteinte en fonction de l'épaisseur du film d'or utilisé pour une fluence de 3.8 J.m^{-2} avec et sans titane.	164
3.24	Simulation de l'évolution de la température électronique et de réseau de l'or et du titane en fonction du temps d'un échantillon de 30 nm d'or excité par une fluence de 3.8 J.m^{-2}	165
3.25	Coupes temporelles de la nappe spectro-temporelle mesurées sur un échantillon d'or de 50 nm avec et sans couche d'accroche de titane pour une fluence de 3.8 J.m^{-2}	166
3.26	Évolutions temporelles extraites d'une nappe spectro-temporelle pour un film d'or de 150 nm au maximum de variation (~ 490 nm), acquises à différentes fluences de pompe et meilleur ajustement obtenu.	176
3.27	Évolutions temporelles sur 8 ns extraites d'une nappe spectro-temporelle au maximum de variation (~ 490 nm), acquises à différentes fluences de pompe et meilleur ajustement obtenu pour un film d'or de 150 nm.	177
3.28	Exemple d'évolutions temporelles extraites de nappes spectro-temporelle mesurées au maximum de variation (~ 490 nm) pour différentes épaisseurs de films d'or à une fluence de 3.8 J.m^{-2} . La ligne solide correspond au modèle numérique utilisant les paramètres du film de 150 nm pour toutes les épaisseurs	178

TABLE DES FIGURES

3.29	Exemple d'évolutions temporelles extraites de nappes spectro-temporelle mesurées au maximum de variation (~ 490 nm) pour différentes épaisseurs de films d'or à une fluence de 3.8 J.m^{-2} . Les lignes solides correspondent au meilleur ajustement.	181
3.30	Spectres optique simulés de réseaux de bâtonnets a) de taille $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et de période $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ b) de taille $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et de période $240 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$	182
3.31	a) Configuration des polarisations de pompe et de sonde utilisées sur le réseau de bâtonnets b) Configuration des polarisations mesurées sur le réseau de bâtonnets via un analyseur placé dans le faisceau de la sonde.	183
3.32	a) Nappe spectro-angulaire d'un réseau de bâtonnets de taille $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ polarisé suivant la largeur des bâtonnets b) réseau de bâtonnets de taille $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ polarisé suivant la longueur des bâtonnets c) réseau de bâtonnets de taille $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ polarisé suivant la largeur des bâtonnets d) réseau de bâtonnets de taille $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ polarisé suivant la longueur des bâtonnets.	184
3.33	Spectre d'absorption simulé d'un cylindre elliptique de taille de taille $80 \text{ nm} \times 52 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ($l \times L \times h$) et de période $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$	185
3.34	Meilleur ajustement du maximum de la variation de transmission en fonction du temps pour un réseau de bâtonnets d'or ($40 \times 80 \times 30 \text{ nm}$) sur un substrat de verre avec une pompe à $\lambda = 400 \text{ nm}$ à différentes fluences de pompe a) faisceau de sonde polarisé suivant la largeur des bâtonnets b) faisceau de sonde polarisé suivant la longueur des bâtonnets.	187
3.35	Comparaison des résultats du modèle et des données expérimentales sur les variations du spectre de transmission d'un réseau de bâtonnets de taille $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ et de périodes $130 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$, polarisé suivant la longueur du bâtonnet et excité à 400 nm avec une fluence de 3.8 J.m^{-2}	188
3.36	Schéma de la configuration de bâtonnets alternés d'or sur verre.	189
3.37	Spectres d'absorption simulés d'un réseaux de bâtonnets alternés de tailles $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ et $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ avec des périodes de $240 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ a) polarisé suivant la longueur du bâtonnets de tailles $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ b) polarisé suivant la longueur du bâtonnets de tailles $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$	190

3.38	Nappe spectro-temporelle de variation de transmission mesurée sur un réseau de bâtonnets alternés de taille $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ et $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ avec des périodes de $240 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ avec la polarisation de la pompe en rouge et la polarisation de la sonde en vert.	191
3.39	Évolution de la température de réseau des bâtonnets de tailles $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ et $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ avec des périodes de $240 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ a) pompe suivant la résonance des bâtonnets de taille $140 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ b) pompe suivant la résonance des bâtonnets de taille $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$	192
3.40	Schéma de la configuration du réseau de croix d'or sur film d'or . .	193
3.41	Spectres d'absorption simulés d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm	194
3.42	Répartition de la puissance absorbée dans la croix a) pompe polarisée suivant y à 670 nm b) pompe polarisée suivant x à 735 nm . .	195
3.43	Simulation thermique d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm a) évolution temporelle de la température moyenne de la croix et de ses 2 branches pour une pompe polarisée suivant y à 670 nm avec une fluence de 3.8 J.m^{-2} b) pour une pompe polarisée suivant x à 735 nm avec une fluence de 3.8 J.m^{-2}	196
3.44	Simulation de l'évolution des variations de spectres d'absorption d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm a) excitation de la croix avec une polarisation suivant y et une longueur d'onde de 670 nm b) excitation de la croix avec une polarisation suivant x et une longueur d'onde de 735 nm . .	197
3.45	Spectres d'absorptions expérimentaux d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm	198

TABLE DES FIGURES

3.46	Nappes spectro-temporelles mesurées sur un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm . En pointillé on a entouré les 2 résonances des branches de la croix. a) Variation en réflectivité avec une pompe polarisée suivant l'axe y b) Variation en transmission avec une pompe polarisée suivant l'axe y à 590 nm c) Variation en réflectivité avec une pompe polarisée suivant l'axe x d) Variation en transmission avec une pompe polarisée suivant l'axe x à 690 nm	199
3.47	Coupes spectrales de réflectivité mesurées au maximum de variation d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm avec une pompe a) polarisée suivant l'axe y à 590 nm b) polarisée suivant l'axe x à 690 nm	200
3.48	Coupes temporelles mesurées de l'absorption à 600 et 690 nm , d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm , a) avec une pompe polarisée suivant l'axe y à 590 nm b) avec une pompe polarisée suivant l'axe x à 690 nm	201
3.49	Coupes temporelles mesurées à 600 et 680 nm , d'un réseau de croix de taille $438 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 332 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ (l_x, L_x, l_y, L_y, h) avec des périodes de $650 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$ sur un film d'or de 30 nm , a) de la réflectivité avec une pompe polarisée suivant l'axe y à 610 nm b) de la réflectivité avec une pompe polarisée suivant l'axe x à 690 nm c) de la transmission avec une pompe polarisée suivant l'axe y à 610 nm d) de la transmission avec une pompe polarisée suivant l'axe x à 690 nm	202

Liste des tableaux

1.1	Tableau des valeurs des paramètres du modèle d'Anisimov extraites de la littérature. Lorsque plusieurs valeurs existent, elles sont listées sous la forme / ou – si elles existent sur une plage de valeurs.	7
1.2	Estimation du temps caractéristique de couplage électron-phonon pour une température électronique de 1000 K.	9
1.3	Tableau des valeurs des températures de Fermi et de fusion de divers matériaux	11
1.4	Tableau des conductivités et capacités thermiques de différents matériaux	15
1.5	Tableau des valeurs du coefficient de transfert de chaleur par convection	19
1.6	Tableau des paramètres caractéristiques de la convection pour l'air et l'eau	20
1.7	Tableau d'émissivité pour différents matériaux dans l'infrarouge (venant de http : //www.thethermographiclibrary.org/index.php?title = Tableau%C3%A9missivit%C3%A9senthermographie)	22
1.8	Temps pour lesquels la convection et le rayonnement thermique sont équivalents à la conduction thermique dans l'eau et dans l'air. . . .	23
1.9	Pourcentages des contributions aux refroidissement d'une lame d'or placée dans l'air ou dans l'eau de la conduction thermique, la convection et le rayonnement en fonction de l'épaisseur	24
1.10	Tableau des paramètres qui vont être utilisés dans le modèle thermique ainsi que leurs détermination théorique ou expérimentale . .	34
1.11	Tableau des capacités thermiques volumiques, densités atomiques et températures de Debye	42
1.12	Tableau des facteurs de proportionnalité entre le temps caractéristique de collision électron-électrons et l'inverse du carré de la température électronique pour divers matériaux	47
1.13	Tableau des facteurs de proportionnalité entre le temps caractéristique de collision électron-phonon et l'inverse de la température de réseau pour divers matériaux	52

LISTE DES TABLEAUX

1.14	Tableau des valeurs du produit $\lambda < \omega^2 >$ mesuré pour différents matériaux	58
3.1	Tableau des énergies de gaps mesurées sur des lames d'or de différentes épaisseurs.	155
3.2	Tableau des valeurs des temps de couplage électron-phonon mesurés en picoseconde sur des échantillons d'or plan de diverses épaisseurs et sous diverses fluences via une approximation exponentielle. . . .	159
3.3	Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres expérimentaux du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).167	
3.4	Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres du modèle de la permittivité pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).169	
3.5	Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres de couplage électron-phonon du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).	170
3.6	Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres de conduction thermique du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).	171
3.7	Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres de capacité thermique des matériaux du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).	172

3.8	Différence relative sur la variation de réflectivité simulée pour une variation de 10 % des paramètres balistiques des électrons des matériaux du modèle pour une lame d'or de 150 nm prise à la longueur d'onde de résonance et à deux temps : le temps où la variation de réflectivité est maximale et un temps pour lequel on a atteint le plateau de réflectivité ($T_e = T_l$).	173
3.9	Valeurs des paramètres d'ajustements avec l'incertitude estimée pour différentes épaisseurs de films d'or. Pour chaque film d'or, un jeu d'expériences effectuées à différentes fluences a été utilisé en leur imposant les mêmes paramètres d'ajustement.	179
3.10	Valeurs des paramètres d'ajustements avec l'incertitude estimée pour différentes épaisseurs de films d'or avec une constante C fixée à $2.12 \cdot 10^{-9}$ eV.m. Pour chaque film d'or, un jeu d'expériences effectuées à 5 fluences différentes a été utilisé en leur imposant les mêmes paramètres d'ajustement.	180

Titre : Étude des phénomènes thermiques ultrarapides dans les nanostructures plasmoniques

Mots clés : Électromagnétisme, Thermique, Matériaux plasmoniques, Nanostructures

Résumé : L'étude du chauffage ultra-rapide de nanostructures métalliques ouvre la voie à des applications dans le domaine de la médecine, de l'énergie ou de la chimie. Le principal objectif de cette thèse est la conception d'un modèle théorique et numérique permettant de modéliser et de prédire les phénomènes d'échanges thermiques dans des structures plasmoniques à très courte échelle de temps et d'espace. Ce modèle a été validé par de nombreuses expériences pompe-sonde effectuées sur des films d'or et des réseaux de nanostructures d'or. Nous avons pu utiliser ce modèle pour concevoir et optimiser des échantillons permettant la mise en évidence expérimentale de la propagation de la chaleur sur des échelles de quelques centaines de nanomètre au sein d'une nanostructure d'or.

Title : Study of ultrafast thermal effects in plasmonic nanostructures

Keywords : Electromagnetism, Thermal, Plasmonic materials, Nanostructures

Abstract : The study of ultra-fast heating of metallic nanostructures opens the way to applications in the fields of medicine, energy and chemistry. The main objective of this thesis is the design of a theoretical and numerical model to model and predict heat exchange phenomena in plasmonic structures on very small time and space scales. This model has been validated by numerous pump-probe experiments carried out on gold films and gold nanostructures. We have been able to use this model to design and optimize samples for the experimental demonstration of heat propagation on scales of a few hundred nanometers within a gold nanostructure.