



HAL
open science

**Nanostructures métalliques résonantes pour les
métamatériaux dans le visible : apport de l'ellipsométrie
généralisée à la compréhension de leurs propriétés
optiques**

Nicolas Guth

► **To cite this version:**

Nicolas Guth. Nanostructures métalliques résonantes pour les métamatériaux dans le visible : apport de l'ellipsométrie généralisée à la compréhension de leurs propriétés optiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66615 . tel-00829465

HAL Id: tel-00829465

<https://theses.hal.science/tel-00829465>

Submitted on 3 Jun 2013

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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité :
Physique et chimie des matériaux

Présentée par
Nicolas GUTH

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES RÉSONANTES POUR LES MÉTAMATÉRIAUX
DANS LE VISIBLE : APPORT DE L'ELLIPSOMÉTRIE GÉNÉRALISÉE À LA
COMPRÉHENSION DE LEURS PROPRIÉTÉS OPTIQUES**

Soutenance prévue le 15 novembre 2012

Devant le jury composé de :

Bruno Gallas	Directeur de thèse
Eric Lheurette	Rapporteur
Aotmane En Naciri	Rapporteur
Jean-Michel Lourtioz	Examineur
Sébastien Guenneau	Examineur
Jean-Marc Frigerio	Examineur
Josette Rivory	Membre invité

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse s'intéresse à deux types de matériaux composites en couches minces, dont les constituants sont des nanostructures de forme donnée faites de métal noble ; ils présentent des résonances de plasmon multipolaires. Leurs propriétés optiques dans le spectre visible-proche IR sont étudiées par deux techniques, le calcul par la méthode des éléments finis et l'ellipsométrie généralisée.

Le premier type de matériau est le réseau de résonateurs en « U » faits d'or. Les mesures de matrices de Mueller par ellipsométrie permettent de mettre en évidence deux propriétés optiques particulières de ce type d'échantillon : d'une part le couplage magnéto-électrique et d'autre part la dispersion spatiale ; ces deux effets compliquent la description des propriétés optiques d'un matériau. Nous montrons dans un deuxième temps que ce type d'échantillon peut être décrit par un modèle effectif défini par des tenseurs constitutifs de permittivité, perméabilité et chiralité, malgré la dispersion spatiale. L'effet des résonances de plasmon multipolaires est exprimé par des oscillateurs de Lorentz. L'ajustement des paramètres d'un modèle effectif permet de définir complètement les propriétés optiques effectives d'un réseau de résonateurs en « U »

Le second type de matériau est un réseau désordonné de résonateurs hélicoïdaux faits d'argent. L'intérêt principal réside dans l'aspect industrialisable du process de réalisation ; l'inconvénient vient du caractère non-idéal des nanohélices. Nous montrons que ce type d'échantillon présente une dispersion spatiale très forte, mais que les résonances propres observés grâce au calcul par éléments finis sont utilisables pour les métamatériaux.

Mots clés : Métamatériaux
Ellipsométrie
Nanostructures
Résonances de plasmon multipolaires
Propriétés optiques effectives
Bianisotropie
Dispersion spatiale

Thèse préparée au sein de l'Institut des Nanosciences de Paris
Unité mixte de recherche 7588
4, place Jussieu
75005 Paris

ABSTRACT

METALLIC RESONANT NANOSTRUCTURES FOR VISIBLE RANGE METAMATERIALS: CONTRIBUTION FROM GENERALIZED ELLIPSOMETRY TO THE COMPREHENSION OF THEIR OPTICAL PROPERTIES

This work deals with the optical properties of two types of layered composite materials containing metallic nanostructures which present multipolar plasmon resonances. Two methods were used to study the optical properties in the near IR-visible spectrum: finite elements model calculation and generalized ellipsometry.

The first type of material consisted in arrays of gold U-shaped resonators realized by e-beam lithography. Mueller-matrix measurements by ellipsometry allowed evidencing two special optical properties: on one hand magneto-electric coupling and on the other hand spatial dispersion. We have built a parameterized optical model with permittivity, permeability and chirality constitutive tensors using Lorentz oscillators to describe the plasmon resonances effect. We have shown that this model allowed to fully describe layer's optical properties, together with the effects of spatial dispersion. The parameters of the model were adjusted so as to reproduce the measured Mueller matrices. The values of the parameters extracted from the adjustment agreed well with those obtained by finite elements method.

The second type of material consisted in assemblies of helical shape nanostructures made of silver. We calculated the optical response using finite elements method, with a numerical sample including non idealities. The samples investigated showed strong spatial dispersion; however, the numerically calculated generalized ellipsometric spectra agreed well with measured ones. This hinted towards the presence of the resonant modes observed thanks to the simulation, into the real sample. These resonances could be employed in metamaterials design.

Keywords: Metamaterials
 Ellipsometry
 Nanostructures
 Multipolar plasmon resonances
 Effective optical properties
 Bianisotropy
 Spatial dispersion

SOMMAIRE

Introduction générale	1
1. Électromagnétisme dans les métamatériaux	7
1.1. Origine du domaine des métamatériaux	9
1.2. Équations constitutives d'un matériau	11
1.2.1. Équations de Maxwell	11
1.2.2. Théorème de réciprocité	14
1.3. Structuration des métamatériaux	16
1.3.1. Ingénierie de permittivité effective	16
1.3.2. Ingénierie de perméabilité effective	19
1.3.3. Mise à l'échelle des résonateurs pour l'optique	21
1.3.4. Indice optique négatif	22
1.4. Dispersion spatiale	23
1.4.1. Dispersion spatiale par couplage avec le réseau	23
1.4.2. Dispersion spatiale forte	24
1.4.3. Dispersion spatiale accommodable	26
1.5. Bianisotropie	28
1.5.1. Bianisotropie issue de la Chiralité	28
1.5.2. Bianisotropie issue d'un couplage magnéto-électrique	29
1.5.3. Bianisotropie issue de la dispersion spatiale	30
Conclusion	32
Travaux cités	33
2. Techniques expérimentales	35
2.1. Réalisation de réseaux de nanostructures par lithographie	37
2.1.1. Lithographie par faisceau d'électrons	37
2.1.2. Différents échantillons réalisés	39
2.2. Réalisation de couches minces par GLAD	42
2.2.1. Croissance des couches minces	42
2.2.2. Couches minces réalisées par dépôt en incidence rasante	43
2.2.3. Dispositif expérimental	46
2.2.4. Réalisation des couches de résonateurs hélicoïdaux	47

2.3.	Investigation par la méthode des éléments finis	49
2.3.1.	Description du logiciel HFSS	49
2.3.2.	Analyse numérique des résonances de plasmon	50
2.4.	Méthodes de détermination des propriétés optiques de métamatériaux	53
2.4.1.	Inversion des coefficients de Fresnel	53
2.4.2.	Méthode comparative	54
2.4.3.	Méthodes interférométriques	55
2.4.4.	Méthode ellipsométrique	55
2.4.4.1.	Polarisation de la lumière	56
2.4.4.2.	Ellipsométrie	58
2.4.4.3.	Ellipsométrie généralisée	60
2.4.4.4.	Exploitation des données ellipsométriques	61
2.4.4.5.	Détermination des indices optiques d'un substrat d'ITO	63
	Conclusion	65
	Travaux cités	66
3.	Caractérisation d'un métamatériau modèle : le réseau de résonateurs en « U »	69
3.1.	Investigation des modes de résonances à l'aide du calcul par éléments finis	71
3.1.1.	Modes de résonance en polarisation x	72
3.1.2.	Modes de résonance en polarisation y	74
3.1.3.	Discussion	76
3.2.	Caractéristiques générales des propriétés optiques des résonateurs en « U »	78
3.2.1.	Influence de la réciprocité	78
3.2.1.1.	Conséquences de la réciprocité sur les coefficients de Fresnel	78
3.2.1.2.	Conséquences de la réciprocité sur les matrices de Mueller	79
3.2.2.	Dépendance des coefficients de Fresnel aux tenseurs constitutifs des « U »	80
3.2.2.1.	Matrice delta pour la direction x	81
3.2.2.2.	Matrice delta pour la direction y	84
3.2.2.3.	Matrices delta prenant en compte la dispersion spatiale	85
3.3.	Détermination expérimentale des propriétés optiques	87
3.3.1.	Réalisation des mesures ellipsométriques	88
3.3.2.	Mise en évidence des propriétés optiques particulières	92
3.3.2.1.	Mise en évidence du couplage magnétoélectrique	92
3.3.2.2.	Mise en évidence de la dispersion spatiale	94
3.3.3.	Modèle quantitatif : ajustement par des oscillateurs	95

3.3.3.1.	Paramètres d'influence du modèle	95
3.3.3.2.	Procédure d'ajustement des matrices de Mueller	97
3.3.3.3.	Résultat de l'ajustement du modèle	100
3.3.3.4.	Discussion	105
Conclusion		109
Travaux cités		111
4.	Un métamatériau grande surface : le réseau désordonné de résonateurs hélicoïdaux	113
4.1.	Investigations à l'aide de calculs par éléments finis	115
4.1.1.	Description du modèle numérique	116
4.1.2.	Résultats numériques	118
4.1.2.1.	Modes de résonance en incidence normale	118
4.1.2.2.	Modes de résonance en incidence oblique	121
4.1.3.	Influence du désordre	124
4.1.4.	Étude paramétrique	125
4.1.4.1.	Influence de l'inclinaison des bras	126
4.1.4.2.	Influence du diamètre des bras	128
4.1.4.3.	Influence de la longueur des bras	129
4.1.4.4.	Discussion	130
4.2.	Mesures par ellipsométrie	132
Conclusion		136
Travaux cités		137
Conclusion générale		139
Annexes		143
A.1.	Calcul optique par la méthode de Berreman	143
A.2.	Calcul des matrices de Mueller à partir du modèle	145
A.3.	Programmation du calcul des angles ellipsométriques	147
Travaux cités		149

INTRODUCTION

Le terme « métamatériau » a été forgé il y a une quinzaine d'années, et désigne dans son acception la plus stricte un matériau qui se distingue par un indice optique négatif. Si ce terme est récent, la première évocation d'une des propriétés particulières des métamatériaux remonte au début du vingtième siècle. Arthur Schuster évoque dès 1904 dans un ouvrage la possibilité d'une réfraction négative [1], suivi par Leonid Mandel'shtam en 1945 [2]. Ce n'est qu'en 1968 que le lien est établi entre la réfraction négative et les propriétés électromagnétiques fondamentales de la matière par Victor Veselago [3].

Le préfixe grec *méta* qui signifie « au-delà » dans le sens d'*au-delà des matériaux naturels*, indique qu'un métamatériau est avant tout artificiel, doté de propriétés introuvables dans la nature. C'est un matériau composite, conçu dans un processus d'ingénierie électromagnétique. L'application phare envisagée pour les métamatériaux a été la conception d'une superlentille [4], libérée de la limite de résolution de Rayleigh de la lentille conventionnelle. De façon plus générale, la possibilité offerte par les métamatériaux de guider à volonté la lumière en variant l'indice optique d'un matériau fournit un moyen de concevoir un dispositif d'invisibilité [5],[6]. Si la démonstration de ce dispositif a été faite dans la gamme des micro-ondes [7], il y a des obstacles considérables à un fonctionnement avec la lumière visible. Encore plus généralement, le concept de métamatériau a débordé sur tous les domaines de la physique classique traitant d'ondes propagatives : ondes acoustiques dans les solides ou les fluides [8], ondes sismiques [9], et au-delà jusqu'aux ondes de matière au sens de de Broglie [10].

Les métamatériaux sont des matériaux composites et il y a une contrainte fondamentale concernant la taille typique des constituants : elle doit être très inférieure à la longueur d'onde λ afin que le matériau soit vu comme homogène du point de vue de l'onde électromagnétique. On comprend immédiatement qu'il est plus simple de concevoir un métamatériau fonctionnant dans la gamme des micro-ondes ($\lambda \sim 1\text{cm}$) que dans le domaine du visible ($\lambda \sim 500\text{nm}$). C'est donc naturellement le domaine des micro-ondes qui a vu la naissance du tout premier métamatériau, et l'évolution de la recherche s'est faite ensuite vers les longueurs d'onde de l'optique. Malgré le facteur d'échelle de 10^5 entre les longueurs d'onde typiques des deux domaines, le fonctionnement des métamatériaux repose sur le même concept : des inclusions métalliques résonantes dans une matrice isolante. La différence de taille de ces inclusions fait qu'elles ressemblent à de petits circuits électriques pour les micro-ondes, qu'on étudie comme des circuits RLC, alors qu'on a plutôt à faire, pour le visible, à des nanoparticules dans lesquelles sont excitées des résonances de plasmon multipolaires. C'est le domaine visible qui nous intéresse dans ce travail de thèse.

Les nanostructures qui composent un métamatériau ont en général des formes très travaillées. Différentes théories dites de *milieu effectif* (Maxwell-Garnett ou Bruggeman) permettent de décrire de façon fiable les propriétés optiques des matériaux composites, mais ces théories se limitent soit à des matériaux diélectriques (loi de Bruggeman), soit à des inclusions métalliques simples, traitées comme des dipôles, et en concentration faible dans la matrice (loi de Maxwell-Garnett). Elles sont donc inadaptées aux métamatériaux, et les résonances multipolaires rendent leurs propriétés beaucoup moins simples qu'un indice optique unique. Cela pose une partie du problème de la mesure des propriétés optiques des métamatériaux. L'autre aspect de ce problème est liée aux méthodes d'élaboration actuelles, qui ne permettent de réaliser que des métamatériaux en couches minces. Il n'est donc pas possible de mesurer un angle de réfraction à la sortie d'un prisme en métamatériau, pour obtenir un indice optique. Parmi les différentes méthodes de mesure optique adaptées à des couches minces, on va voir que l'ellipsométrie présente un intérêt certain : elle permet de mesurer l'amplitude et la phase de la lumière réfléchiée par des matériaux stratifiés et d'élaborer des modèles permettant de comprendre les caractéristiques de ces couches minces. L'ellipsométrie est particulièrement efficace pour toute détermination d'indice optique de couches minces simples ou en empilement, et les angles ellipsométriques mesurés sont extrêmement sensibles à une variation d'épaisseur, jusqu'à une couche atomique soit $0,3\text{ nm}$. Ces qualités en font un outil de choix, que nous mettrons en œuvre pour l'étude détaillée de couches minces de nanostructures plasmoniques complexes.

La problématique qu'on aborde ici concerne la compréhension des propriétés optiques effectives associées aux nanostructures présentant des résonances de plasmon multipolaires, ce qui inclut l'importance de l'environnement de ces nanostructures, soit au niveau de l'organisation de type réseau ordonné, soit au niveau de l'influence mutuelle entre nanostructures.

Le travail présenté ici s'inscrit dans le cadre du projet scientifique de l'équipe, qui a pour but de développer la compréhension de la relation entre les caractéristiques microscopiques d'un métamatériau et ses propriétés optiques effectives, afin de savoir comment adapter les premières pour optimiser les secondes.

L'objectif de cette thèse est de décrire précisément les propriétés optiques de deux types de matériaux nanostructurés en lien avec leurs propriétés électromagnétiques et géométriques microscopiques. Ces matériaux sont élaborés par deux techniques différentes. La première est la lithographie par faisceau d'électrons. On mesure complètement les propriétés optiques du matériau ainsi fabriqué en associant des mesures par ellipsométrie à des investigations basées sur la simulation électromagnétique par la méthode des éléments finis et à un raisonnement plus formel concernant les propriétés optiques mesurables d'un matériau complexe entièrement défini. La seconde technique est l'évaporation sous incidence rasante, elle nous permet de fabriquer des échantillons en couches minces sur une grande surface, auxquels on applique à nouveau l'ellipsométrie et la simulation par éléments finis. Finalement, on met en perspective les résultats obtenus sur les deux types d'échantillons.

Dans le premier chapitre, on exposera les bases de l'électromagnétisme nécessaires à une bonne compréhension des propriétés optiques des métamatériaux et plus généralement des matériaux nanostructurés.

Le second chapitre rassemble les descriptions de chacune des techniques expérimentales utilisées pour la fabrication et la caractérisation des nanostructures présentées par la suite. Cela inclut d'une part la lithographie électronique et le dépôt de couches minces en incidence rasante dit « GLAD », et d'autre part l'ellipsométrie généralisée et le logiciel HFSS utilisant la méthode des éléments finis.

Les deux chapitres suivants sont chacun dédiés à l'étude complète des deux types de matériaux mentionnés précédemment, dont le dénominateur commun est la forme générale des nanostructures résonantes et l'utilisation d'un métal noble pour leur élaboration. Chacun des deux types de résonateurs a l'allure d'une tige recourbée, aboutissant soit à un « U », soit à un petit morceau d'hélice, c'est-à-dire un « U » légèrement entortillé. A partir de ce point les deux types d'échantillons se démarquent l'un de l'autre par de nombreux aspects : La couche peut être plus ou moins mince, les nanostructures disposées en réseau ou au contraire non organisées, éloignées les unes des autres ou à l'inverse très serrées... Il n'en reste pas moins que c'est la forme des résonateurs qui détermine avant tout les résonances de plasmon, et avec cet angle de vue les deux types d'échantillon apparaissent comme des déclinaisons de deux familles d'objets, différentes mais complémentaires.

Le troisième chapitre traite donc de l'étude d'un réseau plan de résonateurs en « U » faits d'or, plans ; enfin le quatrième et dernier chapitre est consacré à la caractérisation d'une assemblée dense de nanostructures hélicoïdales d'argent tridimensionnelles.

En conclusion, nous montrerons les avantages de notre étude combinant mesures d'ellipsométrie généralisée et simulations numériques. Bien que les résonateurs en U aient fait l'objet d'un grand nombre d'études auparavant, nous verrons qu'une analyse fine permet de décorrélérer différents effets tels que la bianisotropie ou la dispersion spatiale. Ces échantillons nous serviront de modèles pour l'interprétation des propriétés des échantillons à base de nanohélices, qui sont à la fois fortement couplés, beaucoup moins réguliers en forme et en position que les résonateurs en U, et donc moins faciles à modéliser.

TRAVAUX CITÉS

- [1] A. Schuster, *An Introduction to the Theory of Optics*, Londres: Edward Arnold, 1904.
- [2] L. Mandel'shtam, "Group velocity in crystalline arrays," *zhurnal eksperimentalnoi i teoreticheskoi fiziki*, vol. 15, p. 475, 1945.
- [3] V. Veselago, "Electrodynamics of substances with simultaneously negative electrical and magnetic permeabilities," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 10, p. 509, 1968.
- [4] J. B. Pendry, "Negative Refraction Makes a Perfect Lens," *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 3966, 2000.
- [5] U. Leonhardt, "Optical Conformal Mapping," *Science*, vol. 312, p. 1777, 2006.
- [6] J. Pendry, D. Schurig and D. Smith, "Controlling Electromagnetic Fields," *Science*, vol. 312, p. 1780, 2006.
- [7] D. Schurig, J. Mock, B. Justice, S. Cummer, J. Pendry, A. Starr and D. Smith, "Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies," *Science*, vol. 314, p. 977, 2006.
- [8] S. Guenneau, A. Movchan, G. Pétursson and S. Ramakrishna, "Acoustic metamaterials for sound focusing and confinement," *New Journal of physics*, vol. 9, p. 399, 2007.
- [9] M. Brun, S. Guenneau and A. B. Movchan, "Achieving control of in-plane elastic waves," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 061903, 2009.
- [10] J. Baudon, M. Hamamda, J. Grucker, M. Boustimi, F. Perales, G. Dutier and M. Ducloy, "Negative-index media for matter-wave optics," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 140403, 2009.

CHAPITRE UN

ÉLECTROMAGNÉTISME DANS LES MÉTAMATÉRIAUX

Le but de ce chapitre est de décrire le cadre dans lequel les propriétés optiques effectives prennent leur signification dans les matériaux nanostructurés et en particulier dans les métamatériaux, et de présenter les différents moyens de contrôler et d'ajuster leurs valeurs.

Le cadre théorique est bien entendu le système d'équations de Maxwell. Dans ce cadre on présentera comment les processus à l'échelle microscopique sont décrits à l'échelle macroscopique par la permittivité ε et la perméabilité μ . On verra ensuite comment on peut organiser la matière à une échelle intermédiaire, de l'ordre de 100 nm , dite mésoscopique, pour exacerber des effets avantageux pour la conception d'un métamatériau. A cette fin, l'utilisation de résonances de plasmon dans des nanostructures est particulièrement intéressante en raison de leur couplage fort avec le champ électromagnétique. Cependant, le fonctionnement d'un métamatériau est basé sur des structures fortement résonantes plus ou moins proches les unes des autres, cela peut induire un couplage susceptible d'interdire la représentation du matériau en termes de milieu effectif. On discutera de la limite entre le cas où ce couplage est trop fort, ce qui induit un effet diffractant ou une dépendance des propriétés optiques vis-à-vis de la direction de propagation de la lumière, et le cas favorable où il est suffisamment faible pour être reproduit par des propriétés optiques effectives. Enfin,

la forme des structures résonantes et le type de résonance excitée peuvent conduire à un couplage entre les composantes électriques et magnétiques du champ dans la matière ; on détaillera les conséquences de ce dernier effet sur les propriétés optiques du métamatériau.

1.1. ORIGINE DU DOMAINE DES MÉTAMATÉRIAUX

La publication de Victor Veselago [1] est le point de départ du domaine des métamatériaux. Il y présente une étude théorique du comportement d'un matériau qui présenterait en même temps une perméabilité magnétique μ et une permittivité électrique ε réelles négatives. Plusieurs conséquences peu intuitives doivent découler de telles propriétés. Veselago montre que le trièdre des vecteurs d'une onde électromagnétique $(\vec{k}, \vec{E}, \vec{H})$ est inversé, par conséquent la vitesse de groupe est opposée au vecteur d'onde. Le métamatériau en tire le nom de « matériau main gauche ».

C'est lorsqu'on s'intéresse à la propagation de la lumière en son sein que ce métamatériau montre sa singularité : appliquer les lois de conservation des composantes tangentielles de \vec{E} et \vec{H} et normales de \vec{D} et \vec{B} à une interface entre un matériau « normal » et matériau main gauche conduit à un angle de réfraction négatif (fig. 1.1). Veselago propose comme réalisation possible une lentille plate, sans aberration sphérique (fig. 1.2).

D'autres effets contre-intuitifs sont caractéristiques d'un matériau main gauche : l'effet Doppler est inversé, tout comme l'effet Tcherenkov, et la vitesse de phase est opposée à la vitesse de groupe. Ces travaux sont restés une curiosité et n'ont pas été poursuivis plus loin, essentiellement parce qu'il ne semblait pas possible de fabriquer un matériau à perméabilité négative.

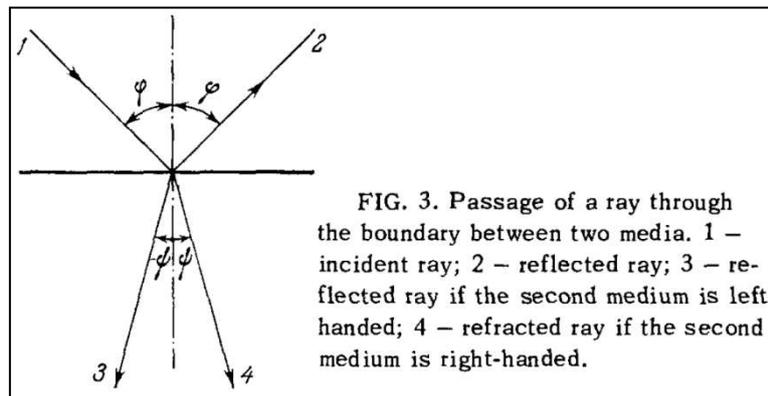


Fig. 1.1 : Représentation schématique de la réfraction négative (tiré de [1]).

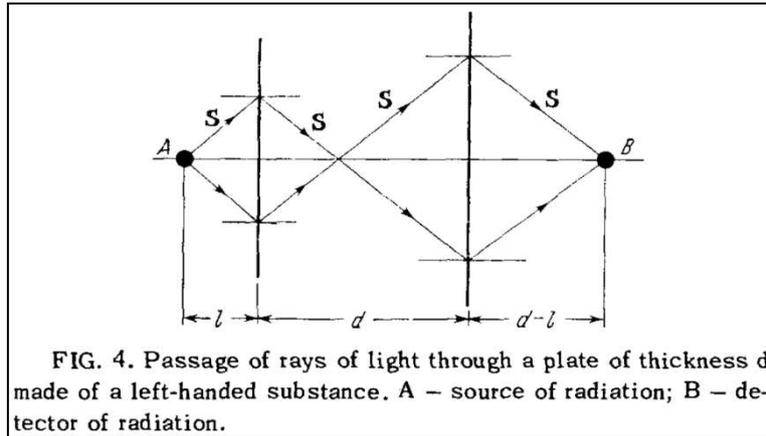


Fig. 1.2 : Schéma d'une lentille plate d'indice $n=-1$
On note la formation d'une image à l'intérieur de la lentille (tiré de [1]).

Ce n'est qu'en 1999 qu'un procédé a été proposé par John Pendry [2] : il montre qu'une structure composée d'anneaux coupés couplés se comporte comme un dipôle magnétique résonnant, qui permet une forte réponse magnétique dans la gamme des hyperfréquences. La démonstration expérimentale d'un matériau à indice négatif est publiée l'année suivante par David Smith [3],[4]. Les anneaux coupés couplés de Pendry sont disposés périodiquement pour créer une perméabilité négative ; ils sont associés à un réseau de longs fils métalliques permettant d'obtenir une permittivité négative. La situation est donc plus complexe que dans la vision de Veselago : un métamatériau est un matériau composite fait de structures résonantes, en général arrangées périodiquement. Cela nécessite de décrire la réponse d'un métamatériau en termes de milieu effectif. Le but de ce chapitre est de présenter le cadre qui permet de parvenir à un milieu effectif correct.

On va voir dans les sous-chapitres qui suivent à quoi correspondent ϵ et μ dans les métamatériaux, comment obtenir une valeur négative pour leur partie réelle, et quels sont les effets en jeu dans les métamatériaux.

1.2. ÉQUATIONS CONSTITUTIVES D'UN MATÉRIAU

1.2.1. ÉQUATIONS DE MAXWELL

Le comportement électromagnétique d'un métamatériau doit être décrit dans le cadre des équations de Maxwell. La permittivité ε et la perméabilité μ sont les propriétés optiques intrinsèques d'un métamatériau, on peut les relier aux processus microscopiques dans le matériau à partir des équations de Maxwell microscopiques. Ce raisonnement est brièvement présenté ci-dessous et repose sur la réf. [5]. Les équations de Maxwell microscopiques relient le champ électrique microscopique \vec{e} ($V.m^{-1}$), l'induction magnétique \vec{b} ($V.s.m^{-2}$), la densité de courant microscopique \vec{i} ($A.m^{-2}$) et la densité de charge microscopique η :

$$\text{div } \vec{e} = \eta / \varepsilon_0 \quad (1.1)$$

$$\text{div } \vec{b} = 0 \quad (1.2)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{e} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{b} = 0 \quad (1.3)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{b} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \vec{e} + \mu_0 \vec{i} \quad (1.4)$$

On considère que seuls charges et courants liés sont présents dans le matériau. Ils sont associés aux noyaux atomiques, aux électrons et à leurs mouvements. La grande différence d'échelle entre la longueur d'onde de la lumière ($\sim \mu m$) et la distance interatomique ($\sim \text{Å}$) permet de faire une moyenne spatiale des charges, courants et champs à une échelle intermédiaire (1 à 10 nm) afin d'établir des équations macroscopiques décrivant ce qui est effectivement mesuré.

On calcule les moyennes des champs \vec{e} et \vec{b} à l'échelle intermédiaire par une convolution avec une fonction test $f(x)$. Cette fonction n'est pas uniquement définie, elle doit simplement être de symétrie sphérique dans l'espace, avoir une extension radiale inférieure à $\sim 10 \text{ nm}$ et être normée à l'unité. L'exemple le plus simple est une fonction ayant une valeur constante à l'intérieur d'une sphère de diamètre 10 nm, et zéro en dehors. Pour un vecteur arbitraire \vec{a} on définit :

$$\langle \vec{a}(\vec{r}, t) \rangle = \int d^3\vec{r}' \cdot f(\vec{r}') \cdot \vec{a}(\vec{r} - \vec{r}', t) \quad (1.5)$$

Les champs microscopiques moyennés donnent par définition les champs macroscopiques :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \langle \vec{e}(\vec{r}, t) \rangle \quad (1.6)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \langle \vec{b}(\vec{r}, t) \rangle \quad (1.7)$$

Les opérations de dérivation spatiale et temporelle dans les équations de Maxwell commutent avec l'intégrale (1.5). On peut par conséquent tirer directement les deux équations de Maxwell macroscopiques qui ne dépendent que de \vec{e} et \vec{b} :

$$\langle \text{div } \vec{b} \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{div } \vec{B} = 0 \quad (1.8)$$

$$\langle \overrightarrow{\text{rot}} \vec{e} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{b} \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} = 0 \quad (1.9)$$

Les deux autres équations exigent de moyenner les charges et les courants :

$$\text{div } \vec{E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \langle \eta(\vec{r}, t) \rangle \quad (1.10)$$

$$\frac{1}{\mu_0} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} - \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} = \langle \vec{i}(\vec{r}, t) \rangle \quad (1.11)$$

L'opération de moyenne sur $\langle \eta(\vec{r}, t) \rangle$ est faite sur les charges électriques ponctuelles, cela nécessite un développement de Taylor de l'équation (1.5) qui fait apparaître à l'ordre zéro ρ la charge moyennée et au premier ordre \vec{P} la polarisation macroscopique, moyenne des moments dipolaires microscopiques \vec{p} :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \langle \sum_n \vec{p}_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \rangle \quad (1.12)$$

Les n moments dipolaires microscopiques sont associés aux n molécules sommées, positionnées en \vec{r}_n et portant chacune j charges élémentaires q :

$$\vec{p}_n = \sum_j q_j \cdot \vec{r}_{jn} \quad (1.13)$$

Cette opération revient à rapporter les contributions individuelles des charges à un dipôle moyen centré sur la zone de moyenne. Ainsi, le développement de Taylor donne pour la densité de charge microscopique moyenne :

$$\langle \eta(\vec{r}, t) \rangle = \rho(\vec{r}, t) - \text{div } \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (1.14)$$

On considère que le matériau n'est pas chargé macroscopiquement donc $\rho(\vec{r}, t) = 0$. On combine les équations (1.10) et (1.14) :

$$\varepsilon_0 \text{div } \vec{E}(\vec{r}, t) = \text{div } \vec{P}(\vec{r}, t) \quad \text{soit} \quad \text{div} (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0 \quad (1.15)$$

On identifie $\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ au déplacement électrique \vec{D} ; (1.15) est l'équation de Maxwell-Gauss (1.1) dans sa forme macroscopique. Finalement, la permittivité ε est la contribution de la polarisation moyenne dans le matériau au champ total. On obtient l'équation constitutive « électrique » :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (1.16)$$

La permittivité relative ε est un nombre complexe, elle sera notée $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$

De la même façon, il faut moyenner les courants microscopiques \vec{i} comme on l'a fait pour les charges. La situation est plus complexe à cause du caractère vectoriel du courant et de la présence de vitesses. Toutefois, l'équation a la même forme que pour $\langle \eta(\vec{r}, t) \rangle$ et nécessite un développement en série de Taylor :

$$\langle \vec{i}(\vec{r}, t) \rangle = \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{rot}} \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (1.17)$$

Il apparait deux quantités macroscopiques, la densité de courant \vec{J} , moyenne des courants microscopiques et l'aimantation \vec{M} , moyenne des moments magnétiques élémentaires produits par des circulations de courant microscopiques, définis comme :

$$\vec{m} = \frac{q}{2} (\vec{r} \times \vec{v}) \quad (1.18)$$

$$\vec{M}(\vec{x}, t) = \left\langle \sum_n \vec{m}_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \right\rangle \quad (1.19)$$

L'aimantation d'un matériau intrinsèquement magnétique contiendra des contributions supplémentaires, dues aux spins, indépendantes des courants microscopiques ; on n'en tient pas compte ici.

On considère que le matériau n'est pas le siège de courants macroscopiques, donc $\vec{J}(\vec{r}, t) = \vec{0}$. On combine les équations (1.11) et (1.17) :

$$\frac{1}{\mu_0} \overrightarrow{rot} \vec{B} - \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{\partial \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \overrightarrow{rot} \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (1.20)$$

$$\overrightarrow{rot} \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{P}(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) \right) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.21)$$

On identifie $1/\mu_0 \vec{B} - \vec{M}$ au champ magnétique \vec{H} ; (1.21) est l'équation de Maxwell-Ampère (1.4) dans sa forme macroscopique. Finalement, la perméabilité $\mu = \mu_r + i\mu_i$ est la contribution au champ total de l'aimantation moyenne \vec{M} dans le matériau. On obtient l'équation constitutive « magnétique » :

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} + \vec{M} \quad \Leftrightarrow \quad \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (1.22)$$

Dans un matériau non intrinsèquement magnétique, les petites boucles de courant dont résultent les moments magnétiques élémentaires (1.18) ont tendance à s'annuler pour donner une contribution totale très faible et on a $\mu \cong 1$.

Finalement, un matériau est caractérisé optiquement par deux grandeurs, la permittivité électrique relative ε et la perméabilité magnétique relative μ . Dans un cas plus général, un matériau homogène dont la structure cristalline est anisotrope a des propriétés optiques anisotropes. La permittivité $\vec{\varepsilon}$ et la perméabilité $\vec{\mu}$ sont alors des tenseurs (3x3) qui peuvent être diagonalisés dans un repère d'axes optiques propres.

1.2.2. THÉORÈME DE RÉCIPROCITÉ

Une contrainte importante sur la réponse optique des matériaux est apportée par le théorème de réciprocité de Lorentz. Il permet de déduire certaines propriétés fondamentales du milieu dans lequel se propage une onde électromagnétique.

On considère un volume V entourant deux densités surfaciques de courant \vec{J}_1 et \vec{J}_2 , couplées respectivement aux champs (\vec{E}_1, \vec{H}_1) et (\vec{E}_2, \vec{H}_2) . On peut alors écrire :

$$\int_V (\vec{E}_2 \cdot \vec{J}_1 - \vec{E}_1 \cdot \vec{J}_2) dV = 0 \quad (1.23)$$

Cela signifie que si on considère \vec{J}_1 comme un émetteur qui induit un champ \vec{E}_1 , qui devient \vec{E}_2 après propagation et \vec{J}_2 le courant induit par \vec{E}_2 dans un récepteur, ou qu'on inverse les rôles, on obtient le même résultat : le milieu intérieur au volume V est dit réciproque.

Sous une forme plus adaptée à l'électromagnétisme, le théorème de Lorentz s'écrit de la façon qui suit [6] :

$$\oint_S (\vec{E}_a \wedge \vec{H}_b - \vec{E}_b \wedge \vec{H}_a) dS = 0 \quad (1.24)$$

où (\vec{E}_a, \vec{H}_a) et (\vec{E}_b, \vec{H}_b) sont deux couples solutions des équations de Maxwell et indépendants, et S une surface fermée sans source de courant interne.

Le théorème de réciprocité de Lorentz traduit l'invariance des propriétés du matériau réciproque vis-à-vis de l'inversion de la direction de propagation de la lumière. Il a une conséquence directe sur la forme des tenseurs constitutifs :

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \bar{\bar{\epsilon}}^T \quad ; \quad \bar{\bar{\mu}} = \bar{\bar{\mu}}^T \quad (1.25)$$

Les tenseurs $\bar{\bar{\epsilon}}$ et $\bar{\bar{\mu}}$ sont donc symétriques par rapport à leur diagonale et la contrainte induite par les égalités (1.25) permet de réduire le nombre de fonctions de dispersion à déterminer pour un métamatériau, qui correspond au nombre d'éléments de tenseur non nuls. On verra que la réciprocité a également une grande importance dans les matériaux qui présentent un couplage magnéto-électrique.

1.3. STRUCTURATION DES MÉTAMATÉRIAUX

Au voisinage du domaine optique, la permittivité, ou fonction diélectrique, est une fonction de la longueur d'onde de la lumière. Dans le cadre de cette thèse, la seule famille de fonctions diélectriques utilisée est celle des métaux, à l'exception de la permittivité du vide ou de l'air qui est réelle et vaut l'unité. Ce sont les propriétés des matériaux à l'échelle moléculaire qui dictent les propriétés optiques d'un matériau naturel. Quant à la perméabilité elle est toujours prise égale à l'unité aux longueurs d'onde du visible. Cependant la combinaison d'un métal et de vide, dans un matériau composite nanostructuré a ouvert des perspectives très larges pour l'obtention de propriétés optiques effectives extrêmement variées. Nous allons voir dans ce qui suit comment la permittivité et la perméabilité effectives peuvent toutes deux être modifiées et ajustées.

1.3.1. INGÉNIERIE DE PERMITTIVITÉ EFFECTIVE

La conception d'un matériau à permittivité négative peut sembler triviale, d'autant que tous les métaux ont cette propriété pour des fréquences inférieures à leur fréquence plasma, qui se situe dans l'ultra-violet, même si la contribution des transitions interbandes peut décaler vers le rouge le point de changement de signe de ϵ_r . Toutefois, la structuration du matériau à une échelle inférieure à la longueur d'onde permet de modeler la permittivité à volonté.

La méthode utilisée pour parvenir à la valeur de la permittivité souhaitée dans la gamme hyperfréquences ($\sim 10^{9\pm 1}$ Hz) n'est pas la même que dans la gamme de fréquences proche du visible (au-delà de $\sim 10^{14}$ Hz).

La permittivité d'un métal est donnée par le modèle de Drude, elle est présentée dans la fig. 1.3 :

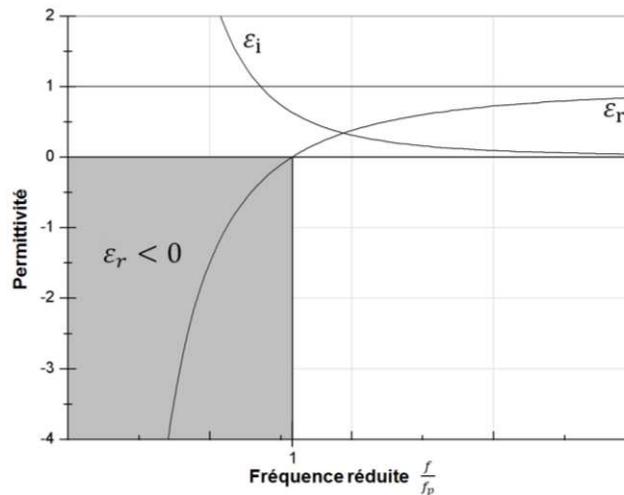


Fig. 1.3 : Permittivité d'un métal selon le modèle de Drude

On peut voir que dans la gamme hyperfréquences, correspondant sur la fig. 1.3 à une fréquence tendant vers zéro, la valeur de ε_r devient très négative, en même temps que le niveau de pertes proportionnel à ε_i devient extrêmement grand. Cette dernière propriété, qui correspond à l'absorption de l'énergie électromagnétique de l'onde rend le métal massif inutilisable. Le moyen adopté pour pallier à cela est de décaler la fréquence plasma vers les micro-ondes, en structurant le métamatériau en un réseau de fils fins. Le matériau ainsi créé se comporte comme un métal dilué, cela permet de décaler ω_p vers la fréquence de travail et de bénéficier d'une valeur négative de ε_r et de valeurs de ε_i faibles [7], [8].

Pour ce qui concerne les fréquences optiques, l'approche adoptée pour modéliser la permittivité repose sur l'utilisation de résonances de plasmon localisées. Une approche intuitive de ce phénomène consiste à considérer une nanoparticule métallique sphérique plongée dans un environnement isolant. Microscopiquement, la nanoparticule est composée d'un réseau de cations baigné par les électrons libres du métal. On passe à l'échelle mésoscopique en traitant l'ensemble des électrons libres comme un gaz d'électrons. Lorsqu'on applique un champ électrique sur la particule, il y a un déplacement du gaz d'électrons par rapport au centre de la particule et il apparaît une polarisation induite qui s'oppose au champ polarisant. La masse très inférieure des électrons permet de considérer le réseau atomique comme fixe, seuls les électrons sont en mouvement. Si on annule le champ « instantanément », le gaz d'électrons reviendra à son état de repos à cause de la force de rappel exercée par les charges positives, avec un amortissement provoqué par les collisions entre électrons. La nanoparticule se comporte comme un oscillateur amorti.

On applique maintenant un champ électrique oscillant, la réaction de la particule est celle d'un oscillateur forcé. On peut écrire l'équation du mouvement du gaz d'électrons :

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \gamma \frac{du}{dt} + \omega_0^2 u = -E_0 e^{i\omega t} \quad (1.26)$$

Où u est le déplacement du gaz d'électrons ; γ est l'amortissement, fonction du libre parcours moyen des électrons entre deux collisions ; ω est la pulsation du champ électrique et $\omega_0 = k/m$ est la pulsation propre du plasma électrons, avec k la force de rappel et m la masse des électrons. La solution pour u présente une résonance :

$$u(\omega) = \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (1.27)$$

La polarisation de la particule est directement proportionnelle à u et la permittivité relative devient :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(0) + \frac{A}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (1.28)$$

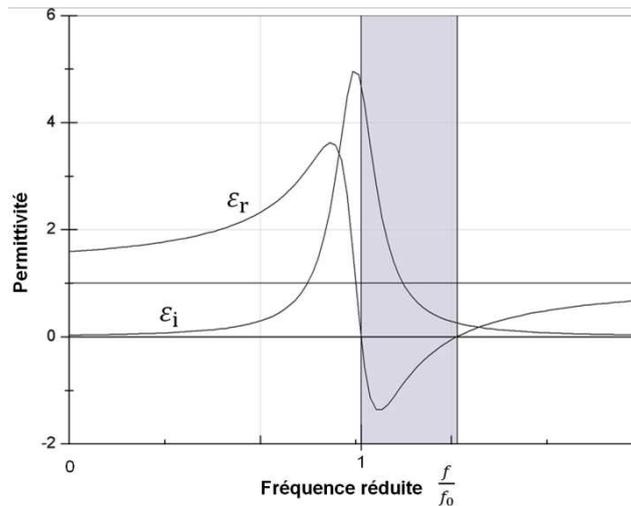


Fig. 1.4 : Parties réelles et imaginaires de la permittivité modélisée par un oscillateur de Lorentz. La bande grise correspond à une bande de permittivité négative

La résonance de forme lorentzienne sur ε , visible sur la fig. 1.4 correspond à la résonance du plasmon de surface de la particule métallique. Si l'amplitude A a une valeur suffisamment grande, il apparaît une bande dans laquelle la partie réelle de la permittivité est négative et la partie imaginaire pas trop élevée, juste au-delà de la fréquence de résonance f_0 du plasmon de surface.

Toutefois, f_0 est intimement liée à la fréquence plasma du métal massif, elle varie peu en fonction de la taille de la nanoparticule. L'abandon de la symétrie sphérique permet davantage de possibilités pour modeler la permittivité. La fréquence de résonance d'une

nanoparticule ellipsoïdale dépend de la direction de \vec{E} par rapport aux axes de l'ellipsoïde. Enfin, des formes plus complexes permettent de faire apparaître des termes de polarisation d'ordre supérieur, multipolaires [9],[10],[11], qui sont négligeables pour une particule sphérique.

1.3.2. INGÉNIERIE DE PERMÉABILITÉ EFFECTIVE

L'aimantation naturelle dans un matériau a pour origine le spin et le moment cinétique orbital des électrons non appariés. Contrairement aux charges électroniques qui peuvent se coupler au champ électrique jusque dans l'ultra-violet, les dipôles magnétiques intrinsèques ne présentent pas de réponse au champ magnétique au-delà de typiquement $10^{10} Hz$ pour un matériau ferromagnétique. Le magnétisme effectif des métamatériaux découle donc d'une aimantation effective produite par des courants dans le matériau. L'approche utilisée pour modéliser la perméabilité est la même pour les domaines micro-ondes et le visible. On reprend ici la première proposition faite par J. Pendry [2].

On considère une assemblée de cylindres conducteurs parallèles orientés le long de l'axe z et disposés périodiquement le long des axes x et y ; éclairée par une onde électromagnétique incidente dont l'induction \vec{B} est parallèle aux cylindres. Le champ \vec{B} oscillant induit une densité de courant à la surface du cylindre. Ce courant cylindrique génère une aimantation qui tend à s'opposer au champ incident, conformément à la loi de Lenz. L'assemblée de cylindres se comporte donc comme un matériau diamagnétique. On peut définir une perméabilité relative effective μ_{eff} associée à ce matériau qui rend compte du couplage entre l'induction \vec{B} et le champ \vec{H} par la médiation d'une aimantation \vec{M} comme on l'a vu au §1.2 ; la différence avec le calcul qui y est présenté réside dans le fait que la procédure de calcul des grandeurs électromagnétiques moyennes est faite sur une distance plus grande, i.e. à l'échelle des cylindres. Les courants ne sont plus microscopiques mais mésoscopiques. Cette procédure suppose simplement que les cylindres sont petits devant λ , auquel cas il est possible de moyenniser les champs sur une cellule unité pour obtenir des constantes optiques effectives.

Le calcul de la perméabilité tient compte de l'inductance de chaque cylindre, et de l'inductance mutuelle entre les cylindres.

On obtient [2] :

$$\mu_{eff} = 1 - \frac{\pi \frac{r^2}{a^2}}{1 + 2i \frac{\rho}{\mu_0 \omega r}} \quad (1.29)$$

Où r est le rayon du cylindre, a le pas du réseau et ρ la résistivité du métal. La partie réelle de la perméabilité est toujours inférieure à l'unité, mais jamais négative même si la résistivité est nulle.

La réponse magnétique du cylindre peut être considérablement augmentée en modifiant la structure. J. Pendry adopte pour le cylindre une forme en paire d'anneaux coupés (Fig. 1.5).

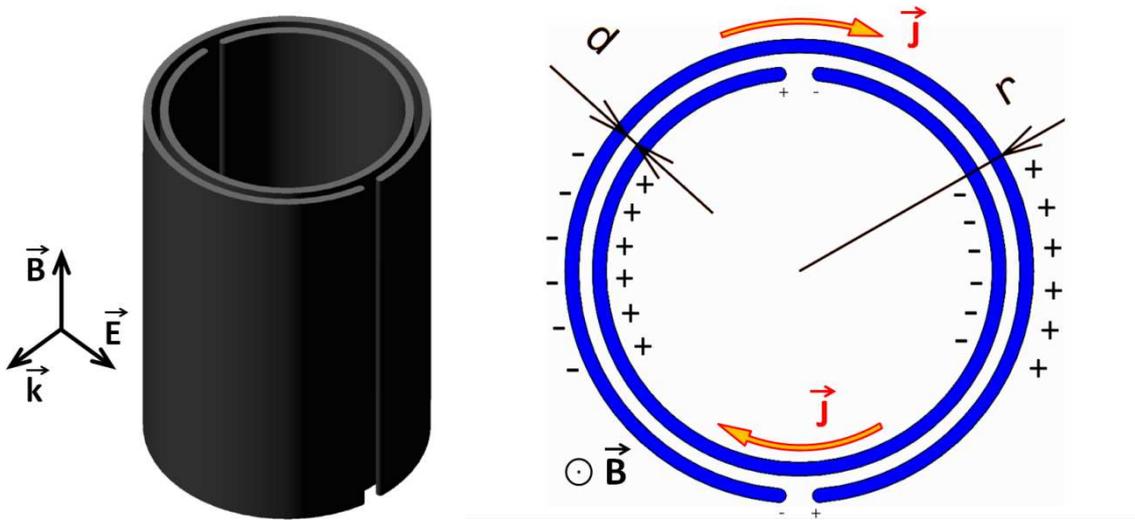


Fig. 1.5 : Représentation de la structure en anneaux coupés couplés

Le changement de géométrie permet de passer d'une simple réaction de modération du champ magnétique par les courants induits à un couplage résonant. L'ouverture du gap dans chaque anneau empêche le courant de circuler de façon uniforme et introduit une force de rappel sur le mouvement des électrons par effet capacitif. Cet effet est considérablement renforcé par la capacité entre les deux anneaux et il s'ajoute à l'effet inductif. Finalement la structure se comporte comme un circuit LC. La position des gaps opposés l'un par rapport à l'autre permet de maximiser la capacitance. Le calcul de la perméabilité effective donne [2] :

$$\mu_{eff} = 1 - \frac{\pi \frac{r^2}{a^2}}{1 + 2i \frac{\sigma}{\mu_0 \omega r} - \frac{3}{\pi^2 \mu_0 \omega^2 C r^3}} \quad (1.30)$$

Où σ est la conductivité, et $C = \epsilon_0/d$ la capacitance par unité de surface entre les anneaux. On reconnaît l'oscillateur de Lorentz, sous une autre forme que (1.28). La force de l'oscillateur est liée à la fraction volumique f des cylindres dans la cellule unité ($f = \pi r^2/a^2$) ;

l'amortissement est $2\sigma r/\mu_0\omega r^2$ où on reconnaît l'impédance divisée par l'inductance $L = \mu_0 r^2$.

Les courants définissant l'aimantation présentent ici une forme résonante, avec la possibilité d'ajuster la force de la résonance en jouant sur le taux de remplissage de la cellule unité. Dans son article [2], J. Pendry propose une application numérique : $r = 2 \text{ mm}$, $a = 5 \text{ mm}$ et $d = 0,1 \text{ mm}$; et en supposant la conductivité infinie, ce qui a pour effet de faire diverger l'oscillation à la fréquence de résonance $f_0 = 2\pi/\omega_0$. Il obtient une bande de perméabilité négative entre $f_0 = 2,94 \text{ GHz}$ et la « fréquence plasma magnétique » $f(\mu_{eff} = 0) = 4,17 \text{ GHz}$. La position de cette bande de fréquence correspond à une longueur d'onde $\lambda \sim 10 \text{ cm}$, qui est beaucoup plus grande que la distance entre les cylindres ($\lambda/a \sim 20$). Cela justifie a posteriori l'hypothèse d'homogénéité de départ. Il faut maintenant adapter les structures à un fonctionnement aux fréquences visibles.

1.3.3. MISE À L'ÉCHELLE DES RÉSONATEURS POUR L'OPTIQUE

La réalisation d'objets présentant des résonances magnétiques aux fréquences optiques suit le même paradigme. Il est juste nécessaire de les mettre à l'échelle de façon à décaler la fréquence de résonance de $\sim 10^{10} \text{ Hz}$ à $\sim 10^{14} \text{ Hz}$. La description du résonateur de type anneaux coupés couplés par une analogie avec un circuit LC permet de dégager des méthodes pour décaler la fréquence de résonance magnétique de la structure. Cette fréquence obéit à la relation $f = (2\pi LC)^{-1}$; il suffit donc de diminuer les valeurs de l'inductance et de la capacitance. L'inductance s'écrit comme le flux ϕ du champ magnétique à travers le circuit divisé par le courant I qui le produit : $L = \phi/I$. Il suffit donc de réduire la taille du résonateur pour décaler f vers les hautes fréquences. Ainsi une paire d'anneaux couplés mesurant quatre millimètres résonne à une fréquence de $10,5 \text{ GHz}$ [4] ; alors que la même structure avec une taille de $50 \mu\text{m}$ résonne à environ 800 GHz [12]. Le travail sur la capacitance est encore plus aisé : dans une paire d'anneaux coupés couplés la forte valeur de la capacité est obtenue en réduisant l'espace qui sépare les deux anneaux. En supprimant un des anneaux, on garde la résonance magnétique liée à la circulation du courant dans l'anneau, mais la capacité est fortement réduite et se trouve au voisinage du gap de l'anneau. La simplification de la structure permet d'adapter la fréquence, mais au prix de la diminution de l'amplitude de la résonance. C'est ainsi que sont apparues les structures telles que le réseau de résonateurs en « U » que nous étudierons au troisième chapitre.

En réduisant la taille des structures résonantes, on passe de courants macroscopiques dans l'épaisseur de peau des structures à des nanoparticules dans lesquelles les charges électriques oscillent dans l'intégralité du volume de la particule. Cette approche présente des limites en fréquence : la formule $f = (2\pi LC)^{-1}$ n'est vraie que dans le cas d'un métal idéal, très en dessous de la fréquence plasma du métal massif utilisé ω_p . Lorsqu'on approche ω_p , la fréquence de résonance commence à saturer [13]. Il ne suffit donc pas de tester des structures résonantes en micro-ondes et d'extrapoler les résultats en appliquant un simple facteur d'échelle. La montée en fréquence des métamatériaux vers les fréquences térahertz et le visible a vu fleurir diverses propositions pour le modéliser la perméabilité effective négative.

1.3.4. INDICE OPTIQUE NÉGATIF

L'ingénierie à base de structures résonantes a permis de réaliser un matériau à indice optique négatif $n = -\sqrt{\varepsilon\mu}$: une fois les structures définies pour modéliser ε et μ , il ne restait plus qu'à les dimensionner de façon à observer des bandes négatives superposées, à les réaliser et à les mesurer. Smith [4] en a fait la démonstration en assemblant les réseaux de fils (§1.3.1) et d'anneaux coupés couplés (§1.3.2) ; le résultat est visible fig. 1.6a. Le métamatériau résultant est taillé en forme de prisme, et placé au sein d'un guide d'onde (fig. 1.6b). L'observation d'un angle de réfraction négatif en sortie du prisme montre que le matériau possède un indice négatif $n = -2,7$ à la fréquence de 10,5 GHz.

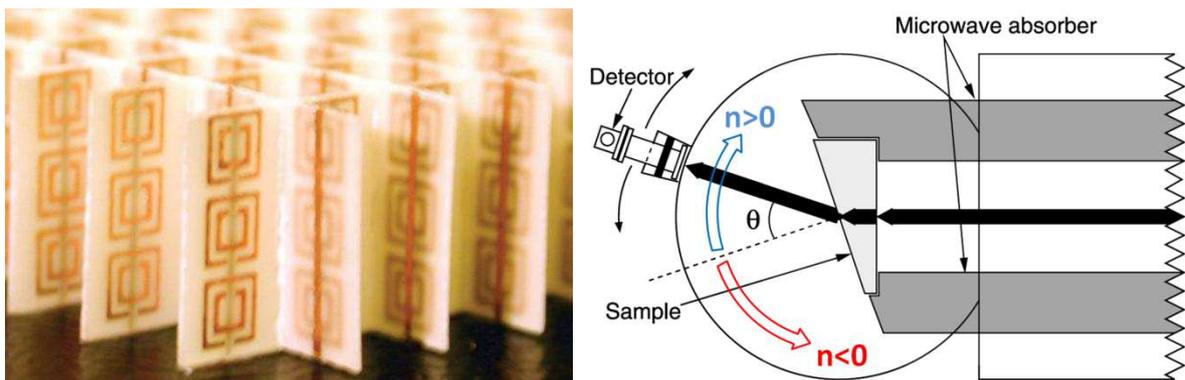


Fig. 1.6 : Matériau à indice négatif et montage expérimental (tiré de [4]).

1.4. DISPERSION SPATIALE

On a montré que les équations constitutives dérivent de la moyenne des champs des équations de Maxwell microscopiques. L'échelle à laquelle était faite la moyenne était d'environ dix nanomètres, beaucoup plus grande que la taille des molécules qui étaient les inhomogénéités à lisser. Dans le cadre des métamatériaux décrits en termes de propriétés optiques effectives, une nouvelle homogénéisation est nécessaire, car la taille des nanostructures est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

C'est une configuration propice à la présence de dispersion spatiale. La dispersion spatiale est la dépendance de l'indice effectif d'un matériau, ou de ses tenseurs constitutifs effectifs, à la direction de propagation de la lumière. Cet effet est lié à des processus non locaux. Les équations constitutives expriment les champs \vec{E} , \vec{B} , \vec{D} et \vec{H} en un point donné du milieu. Dans un milieu non-local, la polarisation induite – et donc les champs en un point – dépendent de ce qui se passe à une distance plus ou moins importante de ce point. Les équations constitutives du matériau ne sont plus des relations linéaires avec une simple constante de couplage ϵ_r ou μ_r , mais prennent une forme intégrale sur le volume correspondant à la portée des processus non-locaux. Pour le déplacement électrique on obtient :

$$\vec{D}(\vec{r}) = \int_V \bar{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') dV' \quad (1.31)$$

Une telle équation est inutilisable pour décrire le comportement macroscopique d'un matériau. Toutefois, dans certains cas on peut la transformer et revenir à des tenseurs constitutifs locaux. La situation dépend de la portée des effets non-locaux, les nombreux paramètres d'influence sont la fonction diélectrique du matériau dont les résonateurs sont faits, celle du substrat, la taille des nanostructures, le pas du réseau, la longueur d'onde de la résonance, le rapport entre ces dimensions et la longueur d'onde de la lumière et enfin la topologie du matériau. On peut distinguer trois cas différents, plus ou moins favorables.

1.4.1. DISPERSION SPATIALE PAR COUPLAGE AVEC LE RÉSEAU

Le premier cas, le plus défavorable est celui où les nanostructures sont fortement couplées. Lorsque le produit du pas du réseau par l'indice du substrat $a.n$ approche la

longueur d'onde de résonance λ_0 , le couplage est fort et à grande distance entre les résonateurs et il apparaît un mode de résonance collectif du réseau. Dans ce cas, le spectre de transmission présente des pics de diffraction. Dans la réf. [14], Les nanostructures sont des ellipsoïdes en or, très petits devant λ_0 , disposés suivant un réseau carré. Elles sont le siège de résonances de plasmon. Le pic dans le spectre d'extinction associé à la diffraction est observé pour toute les valeurs de a simulées : $0,88 < n.a/\lambda_0 < 1,07$. La valeur limite de a à laquelle la diffraction disparaît n'est pas discutée.

En revanche, pour un réseau ($a = 600 \text{ nm}$) de paires de plots d'or ($\emptyset = 88 \text{ nm}$), le pic de diffraction est absent du spectre d'absorption présenté [15]. La raison est sans doute que la longueur $a.n$ est un peu trop éloignée de λ_0 : $n.a/\lambda_0 = 1,55$.

Ces deux travaux correspondent toutefois à des couches diluées : La matière ne constitue qu'entre 1 et 3% du volume de la couche ; cela affaiblit sans doute considérablement le couplage au réseau. Pour une couche mince faite d'un empilement compact de billes diélectriques [16], la limite de validité de la loi de milieu effectif de Maxwell-Garnett induite par le couplage au réseau est : $n.a/\lambda_0 = 0,35$ où n est l'indice effectif de la couche.

Ce type d'effet diffractant lié au couplage avec le réseau est à la base du fonctionnement des cristaux photoniques, qui sont des matériaux non-locaux ; mais il interdit la description de la propagation de la lumière dans le matériau en termes de propriétés optiques effectives.

1.4.2. DISPERSION SPATIALE FORTE

Dans le deuxième cas, la dispersion spatiale a un effet suffisamment faible pour qu'on n'observe pas de diffraction. C'est le cas des échantillons des références qui vont être présentés dans cette sous-partie. Les références [17],[18] et [21] ne sont pas à proprement parler des réseaux de nanostructures séparées et l'approche présentée ci-dessus n'est pas pertinente. Les réf. [19] et [20] ne montrent pas de diffraction car le pas du réseau est plus serré et les longueurs d'onde de résonance λ_0 plus grandes : $0,3 < n.a/\lambda_0 < 0,5$.

En revanche, la variation du pas du réseau induit un décalage spectral des fréquences de résonance [19], [20], et la modification de la distance entre deux plots [15] a le même effet. Cela apporte la preuve du couplage entre résonateurs. D'autre part, les réf.[17] et [18] montrent que le couplage induit un décalage spectral des fréquences de résonance des structures avec l'angle d'incidence de la lumière. On l'a vu plus haut, les paramètres

d'influence sont très nombreux. Le paramètre le plus pertinent semble être le rapport entre le gap séparant deux résonateurs et la taille du résonateur.

La réf. [19] présente une étude expérimentale comparée avec un modèle électrostatique, sur des résonateurs en « U » d'une taille $t = 200 \text{ nm}$, disposés en réseau carré dont le pas a varie. Ils sont assez semblables à ceux qui seront présentés dans la troisième partie. Les mesures de transmission en lumière polarisée présentent des minima qui sont dus aux modes de résonance de plasmon des « U ». La fréquence de résonance diminue lorsque a augmente, et n'évolue plus quand les « U » sont suffisamment éloignés les uns des autres. L'accord est relativement bon entre ces mesures et les calculs de résonances faits à partir d'un modèle électrostatique. La réf. [20] présente une étude expérimentale similaire, avec des « U » de mêmes dimensions pour a et t . Seul le calcul est différent, il repose sur une méthode modale de Fourier. Les conclusions générales sont les mêmes que [19]. Enfin, la réf. [15] décrite plus haut présente également une étude du décalage de la fréquence de résonance en fonction de la distance entre deux plots d'or couplés. Ces trois études s'accordent sur le fait que la fréquence de résonance ne se déplace plus lorsque la distance entre deux résonateurs, quels qu'ils soient, est plus grande que leur taille t . La limite qui ressort peut s'écrire en d'autres termes comme $t/a = 0,5$. On peut toutefois noter que dans le cas des « U », la largeur à mi-hauteur des trous dans le spectre de transmission évolue au-delà de cette limite, ce qui implique la même évolution pour la largeur des résonances correspondantes

Les échantillons « inversés », dont les nanostructures sont des trous dans un métal noble doivent être analysés autrement. On définit comme paramètre approprié la longueur d'onde λ rapportée au pas du réseau a . La réf. [17] présente une étude théorique sur un métamatériau de type *fishnet*. L'approche présentée consiste à retrouver par calcul direct les valeurs de ε et μ effectives à partir des coefficients de Fresnel calculés par la méthode modale de Fourier. Cette procédure est répétée plusieurs fois après application d'un facteur d'échelle au Fishnet, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation sensible dans les paramètres effectifs calculés entre deux itérations du facteur d'échelle. Il apparaît ainsi que la limite de validité est $\lambda/a = 10$. En deçà de cette valeur, on observe un décalage spectral de la résonance à laquelle est liée la bande de perméabilité négative du *fishnet*. La réf. [18] présente une étude expérimentale d'une couche mince d'or percée de trous ($\varnothing = 200 \text{ nm}$) sur un réseau carré de pas $a = 600 \text{ nm}$. Pour une valeur $\lambda/a = 2,7$ on observe un décalage du minimum lié à la fréquence de résonance dans le spectre de transmission mesuré lorsque l'angle d'incidence varie.

Il ressort de ces différents cas une limite concernant la distance entre deux particules ou le pas du réseau. Il est possible de définir des propriétés optiques effectives pour un angle d'incidence donné, mais le fort couplage entre nanostructures implique que propriétés optiques définies ne sont pas valables pour tous les angles incidence. Finalement, les relations constitutives sont des fonctions de la projection horizontale du vecteur d'onde \vec{k} .

1.4.3. DISPERSION SPATIALE ACCOMMODABLE

On qualifie la dispersion spatiale d'accommodable lorsque le couplage entre résonateurs voisins est suffisamment faible pour qu'on puisse reproduire les effets de la dispersion spatiale par des termes supplémentaires dans les tenseurs constitutifs locaux. Le tenseur $\bar{\epsilon}$ de (1.31) est alors non nul seulement pour des valeurs faibles de $(r - r')$, on peut développer l'équation (1.31) en série de Taylor. Si les structures présentent une symétrie centrale, le terme d'ordre un est nul, on obtient donc au deuxième ordre [22] :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \bar{\alpha} \vec{E} + \bar{\gamma} \Delta \vec{E} \quad (1.32)$$

Cette relation constitutive contient les dérivées spatiales de l'opérateur laplacien, qui correspondent dans l'espace réciproque à la dépendance au vecteur d'onde vue au chapitre précédent. Ces dérivées rendent l'expression (1.32) peu exploitable pour les calculs de propagation de la lumière, parce qu'elles compliquent les relations de conservation des champs lors du passage à une interface entre deux milieux. Il est toutefois possible de transformer l'expression (1.32). Dans le cadre des équations de Maxwell la définition des champs n'est pas unique ; les équations de Maxwell-Gauss (1.15) et Maxwell-Ampère (1.21) restent valides si on fait la transformation suivante [23] :

$$\vec{D}' = \vec{D} + \overrightarrow{rot} \vec{Q} \quad (1.33)$$

$$\vec{H}' = \vec{H} - i\omega \vec{Q} \quad (1.34)$$

L'expression ad-hoc pour \vec{Q} permettant de réécrire le terme $\bar{\gamma} \Delta \vec{E}$ est :

$$\vec{Q} = -\bar{\gamma} \overrightarrow{rot} \vec{E} = i\omega \bar{\gamma} \vec{B} \quad (1.35)$$

Les équations constitutives d'un milieu spatialement dispersif deviennent :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \bar{\epsilon} \vec{E} \quad (1.36)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \bar{\mu} \vec{H} \quad (1.37)$$

L'effet de la dispersion spatiale au deuxième ordre peut donc être pris en compte comme une perméabilité effective ; elle en est en fait sans doute l'origine principale dans les métamatériaux. Cependant $\bar{\epsilon}$ et $\bar{\mu}$ sont des tenseurs locaux. Il redevient possible d'utiliser les équations de passage standard et de calculer des indices effectifs.

1.5. BIANISOTROPIE

La chiralité est la propriété commune à tous les objets qui ne peuvent être confondus avec leur image dans un miroir par une série de rotations. Chaque objet existe alors sous deux formes appelées énantiomères. L'effet particulier de molécules chirales sur la propagation de la lumière, l'activité optique, a été observé par Louis Pasteur : une solution de molécules chirales fait tourner le plan de polarisation de la lumière qui le traverse. L'activité optique est un effet qui découle d'un couplage entre les composantes électrique et magnétique du champ [24]. On parle de bianisotropie.

1.5.1. BIANISOTROPIE ISSUE DE LA CHIRALITÉ

L'activité optique est un effet extrêmement ténu rapporté à ceux qui influent sur les valeurs de ε et μ dans des structures diélectriques. Cependant il devient du même ordre de grandeur lorsque les molécules chirales sont remplacées par des structures chirales métalliques et résonantes. Dwight L. Jaggard a montré que dans ces structures on observe un couplage magnétoélectrique [24] : le champ \vec{E} est susceptible d'exciter une polarisation magnétique et inversement le champ \vec{B} peut exciter un courant qui induit une polarisation électrique. Dans des structures chirales le couplage magnéto-électrique est visible à l'échelle macroscopique si le milieu observé est composé d'un seul des deux énantiomères.

La bianisotropie complique donc la description des métamatériaux en termes de propriétés optiques effectives, car de nouveaux tenseurs de couplage magnéto-électrique $\vec{\xi}$ et $\vec{\zeta}$ viennent s'ajouter à $\vec{\varepsilon}$ et $\vec{\mu}$ dans les deux équations constitutives (1.16) et (1.22) [23] :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{\varepsilon} \vec{E} + i\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \vec{\xi} \vec{H} \quad (1.38)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{\mu} \vec{H} + i\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \vec{\zeta} \vec{E} \quad (1.39)$$

Le théorème de réciprocité exposé plus haut (§1.2.2) permet de contraindre ces tenseurs de couplage magnétoélectrique :

$$\vec{\xi} = -\vec{\zeta}^T = \vec{\kappa} \quad (1.40)$$

Les tenseurs $\vec{\xi}$ et $\vec{\zeta}$ qui décrivent les transferts entre les champs $\vec{E} \rightarrow \vec{H}$ et $\vec{B} \rightarrow \vec{D}$ sont réécrits comme un unique tenseur $\vec{\kappa}$, malencontreusement dit de chiralité, puisqu'il n'est pas

réservé aux matériaux chiraux. Les relations constitutives d'un milieu réciproque et bianisotrope, caractérisé par le tenseur $\bar{\kappa}$ sont finalement les suivantes [23] :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \bar{\epsilon} \vec{E} - i\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \bar{\kappa} \vec{H} \quad (1.41)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \bar{\mu} \vec{H} + i\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \bar{\kappa}^T \vec{E} \quad (1.42)$$

1.5.2. BIANISOTROPIE ISSUE D'UN COUPLAGE MAGNÉTO-ÉLECTRIQUE

Si la bianisotropie est attachée à des nanostructures chirales en trois dimensions, elle est aussi possible dans des nanostructures dans le plan. Le premier exemple a été la particule « oméga » [25], représenté par la fig. 1.7. Dans ce type de structure faite de métal, le mode de résonance fondamental présente un courant oscillant tout le long de la particule. Il peut être excité par le champ électrique le long des deux bras rectilignes, dans ce cas la boucle de courant génère un dipôle magnétique normal au plan. Inversement, une induction magnétique peut exciter le courant dans la boucle et générer deux dipôles électriques. Bien que non-chirales, les structures « oméga » permettent de fabriquer un matériau bianisotrope. Il faut toutefois que ces structures soient toutes orientées de la même façon, sans quoi le couplage magnétoélectrique est détruit à l'échelle macroscopique. On parle de pseudo-chiralité, les équations constitutives sont identiques à (1.41) et (1.42). Plus généralement, dans une structure suffisamment complexe pour qu'il y ait des termes d'ordre supérieurs aux dipôles électriques, par exemple des quadripôles, on observera un couplage magnéto-électrique [26].

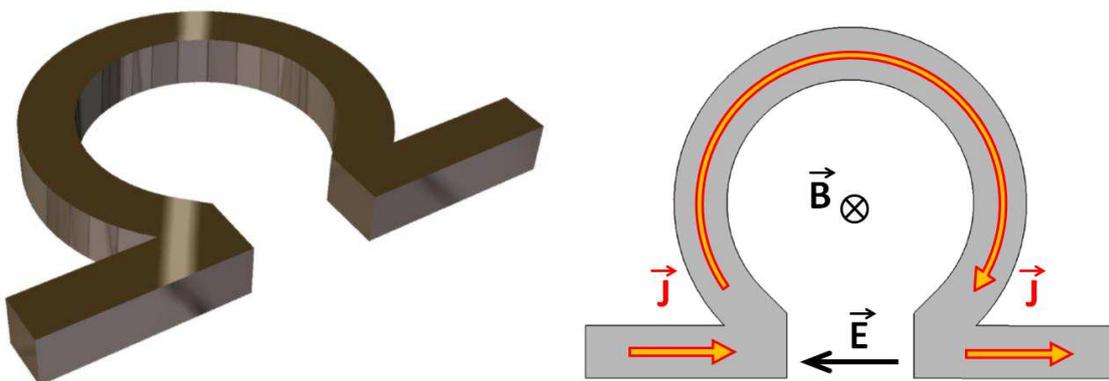


Fig. 1.7 : Vue de la particule "oméga", des courants \vec{j} et des champs couplés

La bianisotropie peut être un moyen d'observer une réfraction négative pour certains cas de polarisation de la lumière [27] [28] : pour une onde électromagnétique de polarisation

circulaire, droite (+) ou gauche (-), l'indice optique effectif d'un milieu bianisotrope s'écrit $n_{\pm} = \sqrt{\varepsilon\mu \pm \kappa^2}$. Si la permittivité ou la perméabilité ont une valeur proche de zéro, la chiralité peut permettre d'obtenir une réfraction est négative. Il faut de toute façon la prendre en compte si on veut déterminer des indices effectifs [29].

1.5.3. BIANISOTROPIE ISSUE DE LA DISPERSION SPATIALE

La dispersion spatiale peut également être prise en compte par un terme de bianisotropie pour un matériau qui ne présente pas de centre d'inversion. Dans ce cas, le développement (1.32) effectué au §1.4.3 a un terme au premier ordre non nul :

$$D_i = \varepsilon_0 \delta_{ij} E_j + \varepsilon_0 \alpha_{ij} E_j + \varepsilon_0 \beta_{ijl} \frac{\partial}{\partial x_l} E_j \quad (1.43)$$

On procède de la même façon qu'au §1.4.3 en faisant une transformation des champs \vec{D} et \vec{H} :

$$\vec{D}' = \vec{D} + \overrightarrow{\text{rot}} \vec{Q} \quad (1.44)$$

$$\vec{H}' = \vec{H} + i\omega \vec{Q} \quad (1.45)$$

Cette fois, on définit \vec{Q} de la façon suivante :

$$\vec{Q} = -\frac{1}{2} \overline{\overline{\beta}} \vec{E} \quad (1.46)$$

On combine (1.44) et (1.43) avec l'équation de Maxwell-Faraday $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -i\omega \vec{B}$. On obtient :

$$\vec{D}' = \varepsilon_0 \overline{\overline{\varepsilon}} \vec{E} + \frac{1}{2} \overline{\overline{\beta}} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \varepsilon_0 \overline{\overline{\varepsilon}} \vec{E} + i\omega \frac{1}{2} \overline{\overline{\beta}} \vec{B} \quad (1.47)$$

De la même façon, (1.45) devient :

$$\vec{H}' = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} + i\omega \frac{1}{2} \overline{\overline{\beta}} \vec{E} \quad (1.48)$$

Finalement, l'effet de la dispersion spatiale au premier ordre, exprimé par le tenseur $\overline{\overline{\beta}}$, peut être pris en compte dans le tenseur de chiralité $\overline{\overline{\kappa}}$; on retrouve à nouveau les relations de constitutives bianisotropes (1.41) et (1.42) :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} - i\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \vec{\kappa} \vec{H} \quad (1.49)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + i\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \vec{\kappa}^T \vec{E} \quad (1.50)$$

CONCLUSION

On a passé en revue l'ensemble des phénomènes microscopiques à l'œuvre dans la matière qui peuvent être décrits par des propriétés optiques macroscopiques. Les processus à l'échelle microscopique sont représentés au premier ordre par de simples dipôles électriques et ils déterminent les propriétés des matériaux naturels, essentiellement la permittivité. Il est nécessaire de passer à une échelle intermédiaire, mésoscopique, pour observer les phénomènes sur lesquels est fondé le fonctionnement des métamatériaux. La structuration de la matière à cette échelle permet de générer des résonances de plasmon multipolaires qui sont la source de deux effets électromagnétiques fondamentaux dans les métamatériaux : la perméabilité effective et le couplage magnéto-électrique. Du fait de ce changement d'échelle, des limitations apparaissent dans les dimensions caractéristiques des objets étudiés par rapport à la longueur d'onde de la lumière, au-delà desquelles il n'est plus possible de définir des propriétés optiques effectives. Une étude bibliographique nous a permis de dégager une limite concernant le rapport de la taille des résonateurs t au pas a du réseau : si $t/a \gtrsim 0,5$, les résonateurs sont fortement couplés et la dispersion spatiale est trop forte pour autoriser une description du réseau de résonateurs en termes de milieu effectif. Si $t/a \lesssim 0,5$ alors il est possible de déterminer un milieu effectif où la permittivité, la perméabilité, le couplage magnétoélectrique et la dispersion spatiale accommodable sont décrits par les relations constitutives tensorielles linéaires (1.49) et (1.50) qui relient les composantes des champs électromagnétiques entre elles.

TRAVAUX CITÉS

- [1] V. Veselago, "Electrodynamics of substances with simultaneously negative electrical and magnetic permeabilities," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 10, p. 509, 1968.
- [2] J. Pendry, A. Holden, D. Robbins and W. Stewart, "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena," *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, vol. 47, p. 2075, 1999.
- [3] D. Smith, W. Padilla, D. Vier, S. Nemat-Nasser and S. Schultz, "Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity," *Physical Review Letter*, vol. 84, p. 4184, 2000.
- [4] R. A. Shelby, D. R. Smith and S. Schultz, "Experimental verification of a negative index of refraction," *Science*, vol. 292, p. 77, 2001.
- [5] J. Jackson, *Classical Electrodynamics*, chap. 6, 3rd ed., New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [6] L. Li, "Symmetries of cross-polarization diffraction coefficients of gratings," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 17, p. 881, 2000.
- [7] J. Pendry, A. Holden, W. Stewart and I. Youngs, "Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures," *Physical Review Letters*, vol. 76, p. 4773, 1996.
- [8] J. Pendry, A. Holden, D. Robbins and W. Stewart, "Low frequency plasmons in thin-wire structures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, p. 4785, 1998.
- [9] D. Cho, F. Wang, X. Zhang and Y. Shen, "Contribution of the electric quadrupole resonance in optical metamaterials," *Physical Review B*, vol. 78, p. 121101, 2008.
- [10] C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Zentgraf, J. Kuhl and H. Giessen, "On the reinterpretation of resonances in split-ring-resonators at normal incidence," *Optics Express*, vol. 14, p. 8827, 2006.
- [11] C. Rockstuhl, T. Zentgraf, E. Pshenay-Severin, J. Petschulat, A. Chipouline, J. Kuhl, T. Pertsch, H. Giessen and F. Lederer, "The origin of magnetic polarizability in metamaterials at optical frequencies - an electrodynamic approach," *Optics Express*, vol. 15, p. 8871, 2007.
- [12] T. J. Yen, W. J. Padilla, N. Fang, D. C. Vier, D. R. Smith, J. B. Pendry, D. N. Basov and X. Zhang, "Terahertz Magnetic Response from Artificial Materials," *Science*, vol. 303, p. 1494, 2004.
- [13] J. Zhou, T. Koschny, M. Kafesaki, E. N. Economou, J. B. Pendry and C. M. Soukoulis, "Saturation of the Magnetic Response of Split-Ring Resonators at Optical Frequencies," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 223902, 2005.
- [14] B. Auguie and W. L. Barnes, "Collective Resonances in Gold Nanoparticle Arrays," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 143902, 2008.
- [15] P. K. Jain, W. Huang and M. A. El-Sayed, "On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation," *Nano Letters*, vol. 7, p. 2080, 2007.
- [16] N. Nagy, A. Deak, Z. Horvölgyi, M. Fried, A. Agod and I. Barsony, "Ellipsometry of Silica Nanoparticulate Langmuir-Blodgett Films for the Verification of the Validity of Effective Medium

Approximations," *Langmuir* 2006, vol. 22, p. 8416, 2006.

- [17] C. Menzel, T. Paul, C. Rockstuhl, T. Pertsch, S. Tretyakov and F. Lederer, "Validity of effective material parameters for optical fishnet metamaterials," *Physical Review B*, vol. 81, p. 035320, 2010.
- [18] J. Braun, B. Gompf, G. Kobiela and M. Dressel, "How Holes Can Obscure the View: Suppressed Transmission through an Ultrathin Metal Film by a Subwavelength Hole Array," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 203901, 2009.
- [19] I. Sersic, M. Frimmer, E. Verhagen and A. F. Koenderink, "Electric and Magnetic Dipole Coupling in Near-Infrared Split-Ring Metamaterial Arrays," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 213902, 2009.
- [20] T. P. Meyrath, T. Zentgraf and H. Giessen, "Lorentz model for metamaterials: Optical frequency resonance circuits," *Physical Review B*, vol. 75, p. 205102, 2007.
- [21] B. Gompf, J. Braun, T. Weiss, H. Giessen and M. Dressel, "Periodic Nanostructures: Spatial Dispersion Mimics Chirality," *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 185501, 2011.
- [22] V. M. Agranovich and Y. N. Gartstein, "Spatial dispersion and negative refraction of light," *Physics - Uspekhi*, vol. 49, p. 1029, 2006.
- [23] A. Serdyukov, I. Semchenko, S. Tretyakov and A. Sihvola, *Electromagnetics of Bi-anisotropic Materials-Theory and Applications*, Amsterdam: Gordon and Breach, 2001.
- [24] D. L. Jaggard, A. R. Mickelson and C. H. Papas, "On Electromagnetic Waves in Chiral Media," *Applied physics*, vol. 18, p. 211, 1979.
- [25] M. M. I. Saadoun and N. Engheta, "A reciprocal phase-shifter using novel pseudo-chiral or omega-medium," *Microwave and optical technology letters*, vol. 5, p. 184, 1992.
- [26] R. E. Raab et J. H. Cloete, «An eigenvalue theory of circular birefringence and dichroism in a nonmagnetic chiral medium,» *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, vol. 8, p. 1073, 1994.
- [27] S. Tretyakov, I. Nefedov, A. Sihvola, S. Maslovski and C. Simovski, "Waves and energy in chiral nihility," *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, vol. 17, p. 695, 2003.
- [28] J. Pendry, "A Chiral Route to Negative Refraction," *Science*, vol. 306, p. 1353, 2004.
- [29] Z. Li, K. Aydin and E. Ozbay, "Determination of the effective constitutive parameters of bianisotropic metamaterials from reflection and transmission coefficients," *Physical review E*, vol. 79, p. 026610, 2009.

CHAPITRE DEUX

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce travail de thèse a couvert l'ensemble des étapes de l'étude de couches minces nanostructurées, de l'élaboration des échantillons à la réalisation des mesures et à l'interprétation de ces mesures.

Deux types d'échantillons ont été réalisés, par deux méthodes différentes. Le premier est un réseau plan de résonateurs faits d'or, en forme de « U », idéal de par la régularité des nanostructures qui le composent. Il a été réalisé via la technique de lithographie par faisceau d'électrons : toute la description du processus de réalisation fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Le second type d'échantillon est une couche de nanohélices d'argent tridimensionnelles, homogène sur une grande surface. Ces hélices partagent toutes une même orientation, mais il n'y a pas d'ordre dans leur positionnement. La technique de fabrication de ce type d'échantillon, le dépôt en incidence rasante, ainsi que les échantillons réalisés, sont détaillés dans la seconde partie.

Une fois achevée l'élaboration de ces échantillons, la caractérisation de leurs propriétés optiques a été faite en utilisant conjointement deux techniques d'investigation. La première, numérique est fondée sur une méthode de type éléments finis. La troisième partie de ce chapitre est consacré à la présentation du logiciel de simulation par la méthode des éléments finis HFSS et à la façon de l'utiliser pour étudier les propriétés des résonances de

plasmon multipolaires sur nos deux types d'échantillons. La seconde technique est l'ellipsométrie spectroscopique qui a été la technique expérimentale de choix que nous avons utilisé pour réaliser nos objectifs. L'ellipsométrie, fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière est présentée dans la quatrième partie dans sa forme classique, puis sous la forme dite généralisée qui est adaptée à l'étude des propriétés optiques des métamatériaux.

2.1. RÉALISATION DE RÉSEAUX DE NANOSTRUCTURES PAR LITHOGRAPHIE

Le microscope électronique à balayage est un instrument d'observation de la matière doté d'une précision très supérieure à celle d'un microscope optique. Cette précision est directement liée à la longueur d'onde associée aux électrons qui sondent la matière. Le fonctionnement du MEB repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisé avec l'échantillon à observer ou à créer.

La caractérisation morphologique des échantillons réalisés avec la technique GLAD a été réalisée avec le modèle Ultra 55 du fabricant Zeiss. Toute la partie concernant la lithographie décrite ci-dessous a été réalisée en collaboration avec Johan Grand (ITODYS – Université Denis Diderot). Le microscope utilisé était le modèle Supra 40 du manufacturier Zeiss équipé d'un canon à effet de champ.

2.1.1. LITHOGRAPHIE PAR FAISCEAU D'ÉLECTRONS

La focalisation du faisceau d'électrons permet de réaliser des objets plans nanostructurés avec une précision de quelques nanomètres dans un processus de lithographie. Le principe de base consiste à exposer sous le faisceau d'électrons focalisé le substrat recouvert d'une résine électrosensible dite positive, qui peut être dissoute seulement si elle a reçu une dose donnée d'électrons. C'est dans les zones ainsi exposées que l'or qui constitue les « U » est déposé.

Le substrat de départ est une lame de verre borosilicate recouvert d'un film d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), qui est un conducteur transparent dans la gamme des longueurs d'onde du visible. La transparence sera nécessaire pour faire des mesures optiques et pour positionner l'échantillon au moment de la mesure ; et le caractère conducteur permet d'évacuer les électrons lors de l'exposition au faisceau d'électrons. Ce substrat a été acheté avec la seule garantie d'une résistivité de surface égale à $50 \Omega.cm$. On verra que cette couche d'ITO nécessitera une caractérisation optique supplémentaire.

La première étape de réalisation des résonateurs est le dépôt par spincoating d'une couche de PMMA (polyméthacrylate de méthyle), de masse molaire $950 kg.mol^{-1}$ en solution à 2% en masse dans du chlorobenzène. On procède ensuite à un recuit à 160° , qui

permet d'évaporer le solvant du PMMA. L'épaisseur de la résine (90 nm) est environ le triple de la hauteur de la structure que l'on veut réaliser. L'étape suivante est l'exposition de la résine au faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage, qui sont accélérés par une tension de 30 kV. Le schéma de la structure à dessiner est réalisé à l'aide du logiciel DesignCad LT 2000 puis il est transmis au système de pilotage du faisceau électronique « NPGS » (*Nanometer Pattern Generation System*) qui permet de choisir les conditions d'exposition. La dose d'électrons, c'est-à-dire la quantité de charges par unité de surface reçue par les zones à graver est un paramètre important pour que les structures obtenues soient conformes au dessin programmé. Cette dose correspond à un certain temps d'exposition, calculé par le logiciel pour le courant du faisceau qui est ici fixé à 30 pA. Le choix de la dose exacte passe par un procédé d'essais-erreurs au cours duquel on réalise un échantillon préliminaire avec plusieurs zones recevant chacune une dose donnée, allant de la surexposition, à la sous-exposition. Une fois la résine correctement exposée, on passe à la troisième étape qui consiste à révéler les zones exposées au faisceau électronique. On dissout la résine de façon sélective : les électrons ont provoqué la rupture des chaînes de PMMA en fragments plus petits, la diminution de la masse molaire rend le PMMA soluble dans un mélange (1 : 3) de méthylisobutylcétone et d'isopropanol.

La fig. 2.1 présente le résultat après dissolution de la résine pour cinq doses d'électrons différentes. Les deux premières doses sont trop faibles : la dissolution reste superficielle et n'atteint pas le substrat. Les deux dernières doses sont trop importantes et la diffusion des électrons dans la résine provoque une rupture des chaînes de PMMA qui déborde des points d'impact précis du faisceau d'électrons. La dose idéale est celle injectée dans le troisième échantillon. Une fois que l'on a obtenu en négatif les « U » on dépose une couche d'or de 30 nm par évaporation thermique sous vide, à une vitesse de $0,2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. L'étape finale, le « *lift-off* », est la dissolution du PMMA résiduel à l'aide d'une solution d'acétone, qui permet également d'évacuer l'or qui le recouvrait. L'épaisseur des nanostructures a bien été contrôlée à 30 nm par microscopie à force atomique.

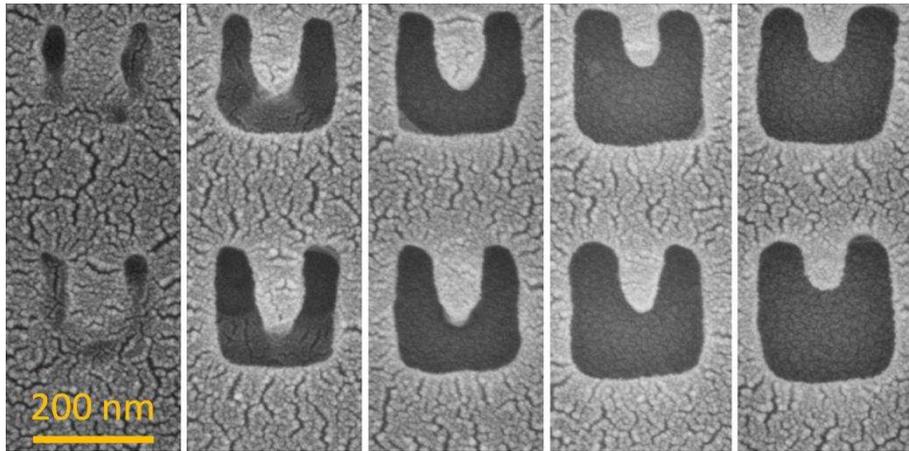


Fig. 2.1 : Images MEB de la résine insolée puis dissoute, la dose d'électrons injectée est croissante de gauche à droite.

2.1.2. DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS RÉALISÉS

Le microscope électronique Zeiss SUPRA 40 permet d'insoler de façon très précise une zone de $(80 \mu m)^2$. Le premier échantillon que nous avons réalisé regroupait neuf zones, espacées de $300 \mu m$; les dimensions des « U » étant légèrement différentes d'une zone à l'autre. La fig. 2.2 montre les différents résonateurs réalisés.

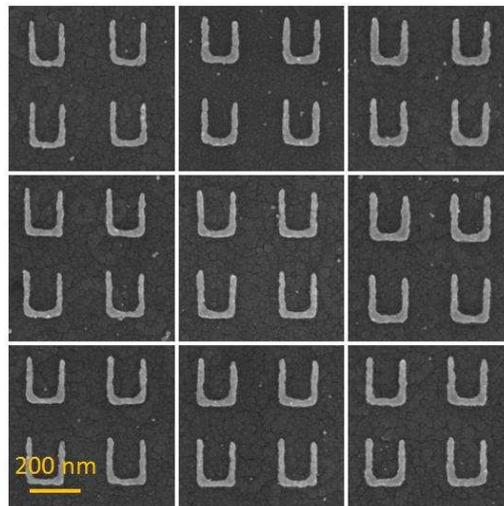


Fig. 2.2 : image MEB des résonateurs de chacune des neuf zones réalisées. De gauche à droite, la dose d'électrons est croissante et la largeur de la ligne d'or passe de 22 à 27 nm. De haut en bas, la distance entre les bras latéraux augmente de 170 à 180 nm.

Il était prévu d'utiliser l'ellipsométrie pour mesurer une zone à la fois, mais le faisceau lumineux de l'ellipsomètre est beaucoup plus grand que la surface des zones à mesurer et seulement une fraction de l'intensité lumineuse illuminait l'échantillon. Cette fraction est de l'ordre de 10% en incidence normale et encore moins en incidence oblique. Il est possible de prendre en compte son impact sur les mesures, comme on le verra au chapitre trois, mais la

sensibilité de l'ellipsomètre est fortement altérée. Il a donc été nécessaire de réaliser un échantillon sur une surface plus étendue. On a donc insolé successivement seize zones de $(80 \mu m)^2$ juxtaposées, avec un raccord de champ entre deux zones voisines de l'ordre d'un micron ; c'est la précision de repositionnement de la platine du microscope. Finalement, on obtient un assemblage carré de seize réseaux de résonateurs, le pas est de 320 nm . La fig. 2.3 présente la mesure à 40° d'incidence et suivant le plan (yz) de l'angle ellipsométrique ψ_{ps} sur les deux échantillons. Cet angle rend compte du transfert de polarisation de la lumière induit par la réflexion sur l'échantillon. Dans la partie §2.4.4.3, on verra que le transfert de polarisation a une grande importance pour la détermination des propriétés optiques du réseau de résonateurs en « U ». On constate sur la figure que les valeurs mesurées sur le premier échantillon sont faibles et bruitées à un point qui les rend inexploitable. En revanche la mesure sur l'échantillon large surface est beaucoup mieux définie et la fraction d'intensité illuminant le spot, proche de l'unité, permet de mesurer un signal plus fort.

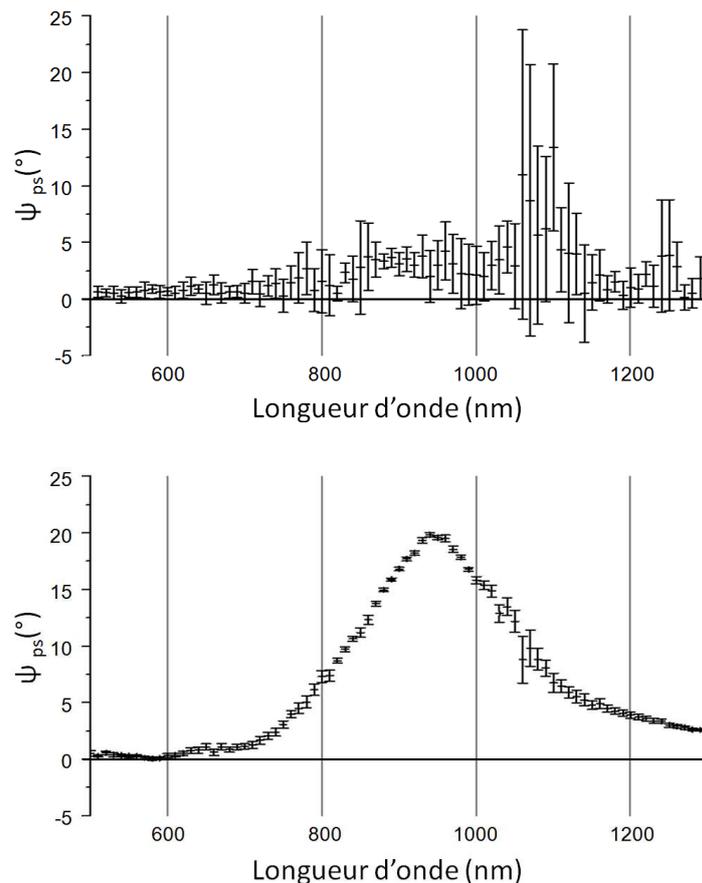


Fig. 2.3 : Valeurs de l'angle ellipsométrique ψ_{ps} mesurées sur l'échantillon $(80 \mu m)^2$ (en haut) et sur l'échantillon $(320 \mu m)^2$ (en bas) en fonction de la longueur d'onde de la lumière, avec les barres d'erreur associées à la mesure.

La fig. 2.4 présente une vue générale de l'échantillon grande surface, les raccords de champs permettent de distinguer les seize zones. Le défaut qui apparaît près du centre de l'échantillon est une zone sans résonateurs ; elle ne devrait pas perturber la mesure ellipsométrique autrement qu'en diminuant la fraction d'intensité sondant effectivement les « U ».

Les résonateurs situés sur le bord de chaque zone ont un environnement différent des autres. Cela devrait modifier les propriétés de leurs résonances, en raison du couplage entre « U », et se manifester essentiellement par un élargissement des oscillateurs associés à leurs modes de résonance. Toutefois, ils ne comptent que pour 1,6% du nombre total de résonateurs et par conséquent l'effet devrait être négligeable.

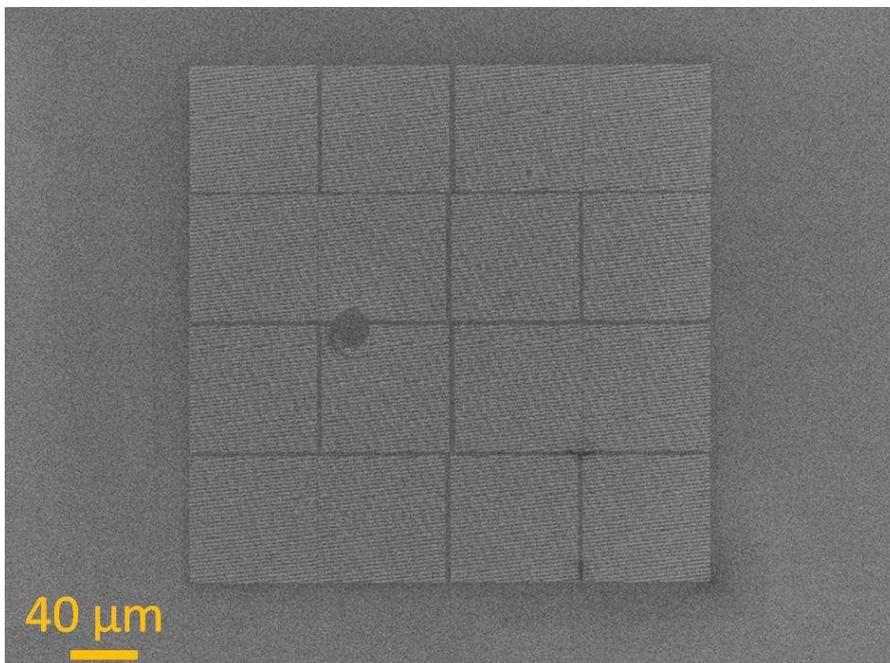


Fig. 2.4 : Vue générale de l'image MEB de l'échantillon de réseaux de résonateurs en « U » grande surface.

2.2. RÉALISATION DE COUCHES MINCES PAR GLAD

La lithographie électronique, qui vient d'être exposée, est une technique qui offre des possibilités fantastiques pour la création de nanostructures, notamment avec une précision de quelques nanomètres dans les trois dimensions. L'inconvénient majeur est qu'il s'agit d'une technique séquentielle : les nanostructures sont dessinées les unes après les autres. Les temps de réalisation sont donc rédhibitoires pour une mise en œuvre industrielle. A titre d'exemple, la réalisation de l'étape d'exposition de l'échantillon « U » grande surface a duré environ vingt quatre heures, pour une surface utile de $0,125 \text{ mm}^2$. A cela s'ajoute la complexité du procédé de réalisation complet, qui nécessite de nombreuses étapes.

La technique de dépôt en incidence rasante (GLAD : *GLancing Angle Deposition*) décrite dans ce chapitre n'atteint pas tout-à-fait le même niveau de précision, mais permet d'obtenir des formes irréalisables en lithographie. Surtout, elle n'a pas les deux inconvénients suscités : c'est une technique qui permet de réaliser des couches homogènes de nanostructures tridimensionnelles, sur des surfaces de l'ordre du centimètre carré, dans une échelle de temps de l'ordre de l'heure, et en une seule étape. Ces avantages en font une candidate sérieuse à des applications industrielles.

2.2.1. CROISSANCE DES COUCHES MINCES

La croissance d'une couche mince est régie par les processus thermodynamiques microscopiques qui ont lieu à l'interface avec le milieu ambiant. Plusieurs effets conditionnent principalement la nanostructuration de la couche mince déposée. La température du substrat modifie la diffusion des atomes déposés sur la surface de l'échantillon. A haute température, la mobilité des atomes est importante et favorise une relaxation des contraintes dans la couche et la croissance se fait à l'équilibre thermodynamique. Au contraire une température basse a tendance à limiter la mobilité des atomes. Lorsqu'on associe à cette température une vitesse de dépôt élevée, on favorise la rugosité cinétique et le dépôt se fait hors équilibre, ce qui permet d'obtenir une couche poreuse. Cet effet est renforcé par l'effet d'ombrage qui concentre le dépôt sur les excroissances à la surface de l'échantillon. Il est possible de modifier la mobilité des atomes en injectant dans la chambre d'évaporation un gaz rare comme l'argon ou un gaz apportant également de la matière à la couche mince, par exemple O_2 pour une couche de TiO_2 .

Toutefois le paramètre clé est le rapport de la température du substrat T au point de fusion T_f du matériau déposé [1].

La fig. 2.5 montre schématiquement quelle est la morphologie d'une couche déposée par PVD (*Physical Vapor Deposition*) en fonction du paramètre T/T_f et de la pression d'argon régnant dans la chambre, pour un dépôt en incidence normale. La mobilité suffisamment réduite combinée à l'effet d'ombrage induisent une texture nanofibreuse de la couche mince si le rapport T/T_f est inférieur à 0,1 environ à basse pression.

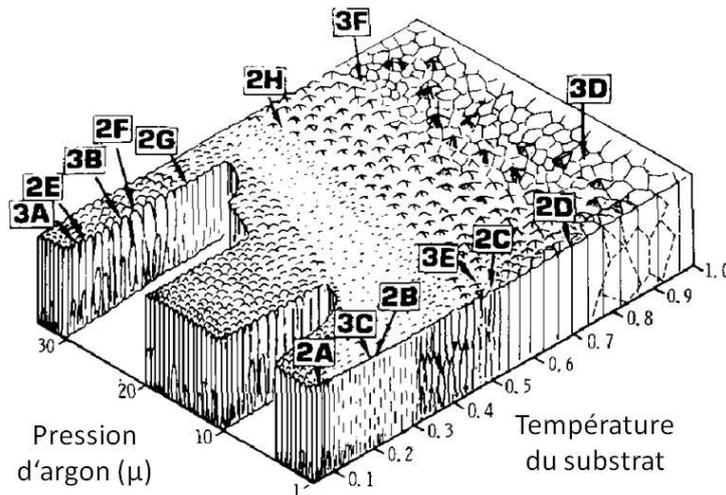


Fig. 2.5 : Diagramme de Thornton présentant la morphologie de la couche en fonction du rapport T/T_f et de la pression d'argon imposée à la chambre de croissance. (tiré de [1])

2.2.2. COUCHES MINCES RÉALISÉES PAR DÉPÔT EN INCIDENCE RASANTE

La technique GLAD a été introduite en 1959 par Niels Young et Jakym Kowal [2]. Il s'agit d'un dépôt par voie physique PVD. L'opération se déroule dans une enceinte sous un vide poussé. Le matériau à évaporer se trouve dans un creuset doté d'un système de chauffage, qui peut être une résistance (effet Joule), ou un faisceau d'électrons ou encore un laser ; une méthode d'évaporation alternative est la pulvérisation cathodique. Le substrat destiné à recevoir le dépôt se trouve au dessus, avec une inclinaison proche de 90° (fig. 2.6). Ainsi, l'angle presque rasant entre le substrat et le flux de matière permet d'obtenir une structure hautement poreuse.

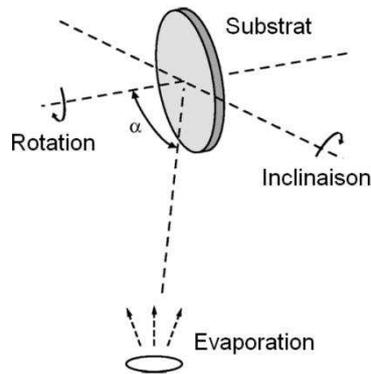


Fig. 2.6 : Schéma de principe du dépôt en incidence rasante GLAD.

Une fois que la température du substrat est adéquate, il suffit de faire varier les angles d'azimut et d'incidence du flux de vapeur atomique pendant le dépôt pour structurer à l'envie les couches minces [3]. L'effet d'ombrage décrit plus haut est amplifié lorsqu'on accroît l'angle d'incidence rasant. Ceci permet d'une part d'augmenter la porosité de la couche et de passer d'une structure fibreuse à des colonnes bien espacées. D'autre part, les nanostructures ont tendance à croître dans la direction du flux de vapeur atomique. L'inclinaison des colonnes est reliée à l'angle d'incidence du flux par des lois définies empiriquement [4]. La conséquence est que le dépôt GLAD est fait à température ambiante pour des matériaux diélectriques tels que le dioxyde de titane ou de silice, car leur point de fusion est élevé (supérieur à 1650°C). Ainsi, le TiO_2 dans sa phase rutile présente un rapport $T/T_f \approx 0,15$. En revanche, les métaux adaptés à l'observation de résonances de plasmon ont un point de fusion plus bas : l'utilisation d'argent ($T_f = 962^{\circ}\text{C}$), d'or ($T_f = 1064^{\circ}\text{C}$) ou d'aluminium ($T_f = 660^{\circ}\text{C}$) nécessite de refroidir le substrat à l'azote liquide pour réaliser des nanostructures. Dans le cas de l'argent, le refroidissement permet de passer de $T/T_f \approx 0,24$ à la température ambiante à un rapport $T/T_f \approx 0,1$ pour une température de -150°C .

La fig. 2.7 montre les images MEB d'un petit panel d'échantillons GLAD de dioxyde de titane, réalisés dans le bâti d'évaporation de l'INSP. La couche la plus simple, présentée sur la fig. 2.7a a été réalisée en une seule étape. Le substrat a été positionné de façon à ce que sa normale forme un angle de 85° par rapport au flux de vapeur. On voit bien la structure colonnaire, dont l'inclinaison est d'environ 40° par rapport à la normale. La fig. 2.7b présente un échantillon à structures hélicoïdales, réalisé en trois étapes de croissance successives sur un substrat silicium. On procède à une première évaporation, à un angle d'incidence de 85° ; on obtient ainsi une assemblée de colonnes inclinées. Une fois la quantité de TiO_2 adéquate déposée, correspondant à une épaisseur de film d'environ 100 nm , on fait pivoter

le substrat de 90° autour de l'axe perpendiculaire à sa surface dans le sens horaire. On procède à une seconde évaporation, qui provoque la croissance de colonnes à partir du sommet des colonnes réalisées à la première étape. On répète encore une fois cette procédure rotation-évaporation, et on obtient un réseau d'hélices en trois parties. Le sens de rotation adopté permet d'obtenir une hélicité gauche. La fig. 2.7c présente un échantillon structuré en hélices, qui forment deux tours complets. Il a été obtenu par la même procédure que l'échantillon précédent, en seize étapes successives ; avec une rotation azimutale de 45° à chaque étape. La fig. 2.7d montre un échantillon du même type mais d'hélicité opposée.

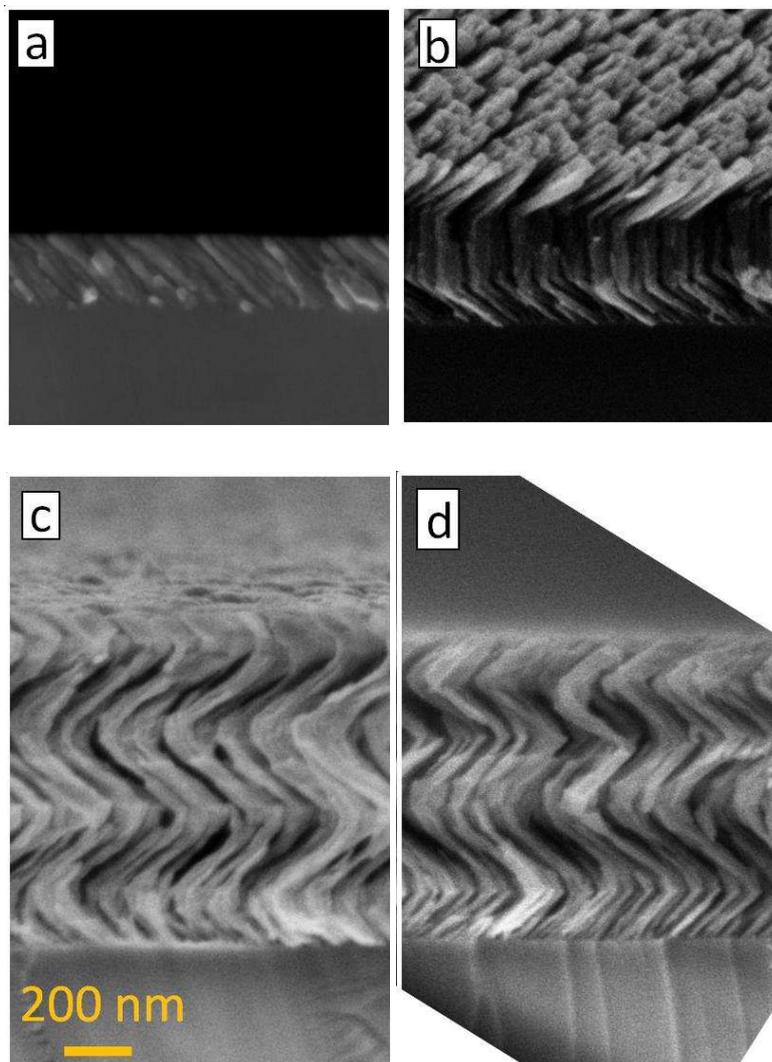


Fig. 2.7 : Images MEB en section transverse de couches nanostructurées de TiO_2 obtenues par GLAD.

Au-delà de ces exemples, la technique GLAD permet de réaliser des nano-objets dont la complexité dépend essentiellement de l'imagination de l'opérateur...

2.2.3. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les échantillons présentés ci-dessus ont pu être réalisés sur un substrat à température ambiante. Le bâti de croissance de l'INSP n'était pas équipé pendant ce travail de thèse d'un système permettant de refroidir le substrat, et par conséquent il ne nous a pas été possible de réaliser des couches minces métalliques nanostructurées. Les échantillons de ce type sont donc issus d'une collaboration avec l'équipe de Kevin Robbie (Queen's University, Kingston, Canada).

Il a été réalisé au sein d'un bâti d'évaporation sous ultravide [5]. Ce bâti est constitué de plusieurs chambres dédiées à divers systèmes d'analyse, d'un sas d'introduction permettant de faire rentrer ou sortir des échantillons sans dégrader le vide du bâti, de la chambre de croissance GLAD et d'un sas de transfert entre les différentes chambres.

La fig. 2.8 présente une vue en plan de la chambre d'évaporation. Elle se présente comme un cylindre de 724 *mm* de hauteur et 273 *mm* de diamètre. Le vide est créé par une pompe turbomoléculaire associée à une pompe ionique. La partie inférieure de la chambre est occupée par le système d'évaporation. L'argent à évaporer se trouve dans un creuset en alumine situé dans un logement en cuivre, refroidi par eau. La fusion du métal est provoquée par un canon à électrons, susceptible de délivrer un courant d'un Ampère à partir d'une cathode tungstène polarisée à 4 *KV*. On obtient ainsi un flux vertical stable de vapeur métallique, qui peut être interrompu par un cache mobile. Le substrat est positionné à environ 500 *mm* au dessus du creuset, fixé à un manipulateur permettant deux degrés de liberté angulaires tels qu'ils sont représentés sur la fig. 2.6. Le contrôle de ces deux mouvements de rotation est assuré par des moteurs pas-à-pas. La platine supportant le substrat est refroidie par un réservoir torique d'azote liquide, alimenté depuis l'extérieur du bâti par deux capillaires. La température de la platine est mesurée en continu par l'intermédiaire d'un thermocouple (chromel-alumel). Enfin, une balance à quartz positionnée au voisinage du manipulateur permet un suivi en direct de la quantité de matière déposée sur le substrat. Elle peut être protégée du flux de vapeur par un cache mobile.

L'ensemble des capteurs (Jauges de pression, thermocouples, balance à quartz, canon à électrons) et des contrôles (moteurs pas-à-pas, caches) est interfacé et piloté via un programme LabVIEW.

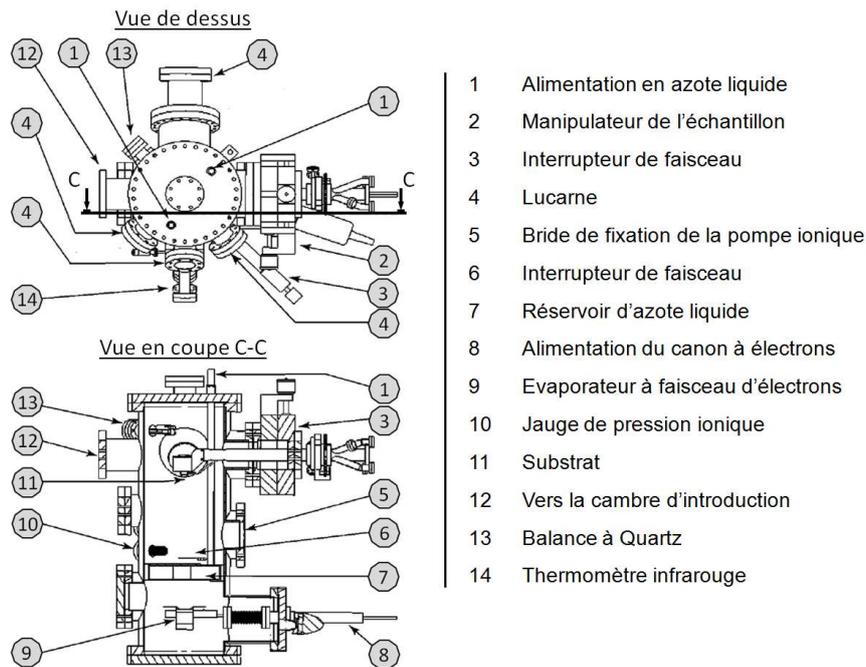


Fig. 2.8 : Mise en plan de la chambre d'évaporation utilisée pour la réalisation du réseau de résonateurs hélicoïdaux (tiré de [5]).

2.2.4. RÉALISATION DES COUCHES DE RÉSONATEURS HÉLICOÏDAUX

Le bâti qui vient d'être présenté a été utilisé pour réaliser trois échantillons différents. Le but était de fabriquer des nanostructures hélicoïdales en argent et reproduisant la forme de l'échantillon présenté sur la fig. 2.7b. Le substrat choisi était en silicium ; la circulation d'azote dans le manipulateur a permis de le thermaliser à la température d'environ -150°C pendant le dépôt. L'élaboration des couches a suivi la procédure décrite au §2.2.2. Le sens de rotation choisi pour le manipulateur fixait l'hélicité des structures dans le sens droit. L'unique différence entre les trois échantillons métalliques était la durée du dépôt, le but étant d'obtenir des hélices dont les bras auraient le même diamètre et la même inclinaison mais une longueur différente, proportionnelle à la durée de l'évaporation.

La réalisation du premier échantillon devait permettre d'obtenir des hélices d'une taille de 100 nm . Cet échantillon est présenté sur la fig. 2.9a ; le dépôt n'a pas permis de réaliser de hélices, mais plutôt des structures isolées plutôt informes. Le second échantillon fabriqué devait présenter des hélices d'une taille de 200 nm environ, on peut voir le résultat sur la fig. 2.9b. La vue en section transverse montre distinctement les trois bras de l'hélice. La vue de dessus montre le troisième bras de nombreuses nanostructures, on distingue également le second bras en dessous. Les hélices sont reconnaissables malgré une tendance à se souder entre elles. La longueur est bien celle escomptée, le diamètre est d'environ 60 nm et

l'inclinaison de 65° environ par rapport à la normale. Enfin le troisième échantillon élaboré devait présenter des hélices d'une taille de 450 nm ; le résultat est présenté fig. 2.9c. Les mêmes remarques que pour l'échantillon précédent : les nanostructures sont bien hélicoïdales avec trois bras correspondant à la longueur souhaitée, et bien identifiables même si on observe un fort élargissement du troisième bras. Le diamètre des bras vaut environ 80 nm dans la partie inférieure et l'inclinaison est de 65° par rapport à la normale.

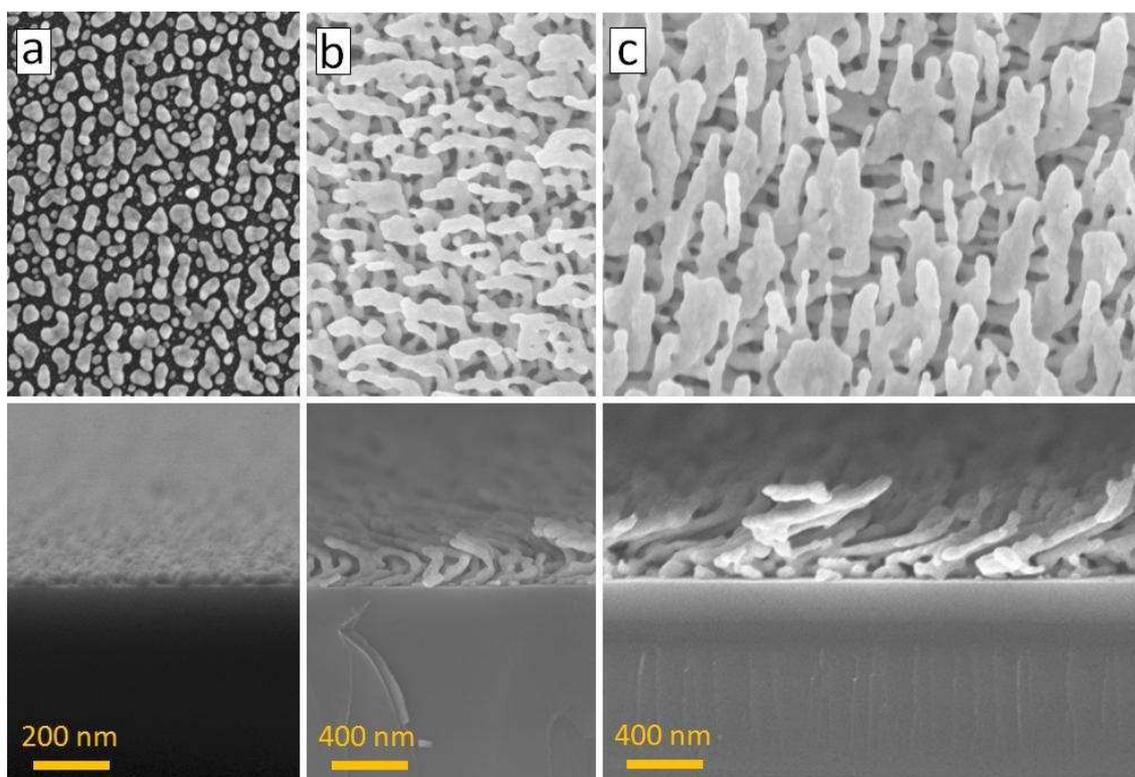


Fig. 2.9 : Images MEB des trois échantillons métalliques, en vue de dessus (en haut) et vue de la section transverse (en bas). La section du substrat a été faite suivant la direction du premier et du troisième bras pour l'échantillon b et suivant le second bras pour l'échantillon c.

2.3. INVESTIGATION PAR LA MÉTHODE DES ÉLÉMENTS FINIS

Les méthodes numériques en général sont très utiles pour appréhender les processus électromagnétiques à l'œuvre au sein d'un métamatériau. Nous avons utilisé le logiciel de calcul par éléments finis HFSS de l'éditeur Ansys. Le but est de faire une simulation qui reproduise au mieux le comportement microscopique de l'échantillon de résonateurs lorsqu'il est éclairé par une lumière polarisée et d'anticiper le résultat des mesures optiques. A partir de la simulation, on va pouvoir étudier en détail les caractéristiques précises des résonances de plasmon dans les nanostructures.

2.3.1. DESCRIPTION DU LOGICIEL HFSS

La méthode des éléments finis permet d'obtenir une solution numérique fiable d'un problème mettant en jeu des équations aux dérivées partielles, en substituant une suite de valeurs discrètes aux fonctions continues sur un domaine. Cette méthode est pertinente dès lors qu'il est impossible de définir une solution par une méthode analytique ; c'est le cas pour le calcul des champs électromagnétiques dans nos nanostructures : les méthodes analytiques fonctionnent bien pour des nanoparticules sphériques ou ellipsoïdales, mais sont inapplicables pour des formes plus complexes, comme celles que nous allons étudier. Le logiciel HFSS a été développé de façon à résoudre, par une formulation variationnelle, l'équation de propagation d'une onde électromagnétique :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r \mu_r \vec{E} = \vec{0} \quad (2.1)$$

Les fonctions recherchées sont les champs électromagnétiques. Une portion de l'espace 3D est discrétisée par une opération de maillage en volumes élémentaires tétraédriques ; les champs électromagnétiques sont définis en chaque point du maillage. Finalement, l'équation de départ (2.1) est transformée en un système de n équations linéaires, où n est le nombre de nœuds du maillage ; le système peut être mis sous forme matricielle et sa résolution repose sur l'inversion de cette matrice. La résolution est faite successivement pour toutes les fréquences d'intérêt de la gamme spectrale choisie, c'est à dire pour une fréquence $2\pi\omega$ donnée, où sinon par interpolation pour un calcul plus rapide.

Il est en général difficile d'évaluer la qualité ou la fiabilité de la solution numérique, puisque c'est une solution approchée et qu'on ne connaît pas la solution exacte. La

procédure adoptée par l'éditeur du logiciel consiste à tester la stabilité de la solution quand le maillage est modifié. Tout d'abord, on réalise un maillage adaptatif, c'est-à-dire un maillage plus serré dans les zones où les champs devraient présenter des variations rapides ; et on calcule la matrice S associée à la cette solution préliminaire. La matrice S (*scattering*), ou matrice de diffusion est définie comme la mesure des échanges en énergie au sein d'un guide d'onde ou d'un dispositif électronique, dans la terminologie hyperfréquences. La matrice S relie les amplitudes des champs électromagnétiques entre l'entrée et la sortie d'un guide d'onde, c'est-à-dire les coefficients de transmission et de réflexion complexes. Les éléments de la matrice S en hyperfréquences correspondent aux coefficients de Fresnel en optique. Une fois cette matrice S déterminée, la première étape est réitérée en introduisant un maillage plus fin ; et la nouvelle matrice S est comparée à la première. L'estimateur de confiance dans la solution est donné par la différence relative $\Delta S/S$ entre deux matrices S obtenues successivement. Nous avons jugé la solution digne de confiance si $\Delta S/S$ ne dépasse pas 2% pour deux itérations successives. Le maillage final, validé pour la plus haute fréquence du spectre d'intérêt est alors conservé et utilisé pour les calculs à toutes les fréquences nécessaires.

Le principal avantage de ce logiciel, outre la simplicité d'utilisation, est de donner accès à la solution en chaque point du maillage. Ainsi, on peut établir la cartographie des champs \vec{E} et \vec{H} ou de la densité de courant \vec{J} dans toute la cellule. Cela va nous permettre de mieux appréhender le comportement des nanostructures aux résonances.

2.3.2. ANALYSE NUMÉRIQUE DES RÉSONANCES DE PLASMON

Le logiciel permet de construire un échantillon numérique réaliste. La résolution du problème exposé ci-dessus, avec les conditions aux limites ad-hoc, revient à simuler l'illumination de l'échantillon numérique par une onde plane monochromatique. Voici un exemple sur un échantillon du type des résonateurs en « U »

On définit une cellule parallélépipédique et on associe aux faces perpendiculaires aux directions x et y des conditions aux limites périodiques : les champs sur une face sont égaux à ceux sur la face opposée ; ce qui permet de simuler un réseau périodique en deux dimensions. Il est possible d'introduire un retard de phase entre les deux faces, afin de reproduire les conditions d'une illumination de l'échantillon virtuel sous une incidence inclinée et selon un azimut particulier. La maille du réseau est carrée et a la taille de la cellule, soit $(320 \times 320) \text{ nm}^2$. Les faces z sont définies comme des « ports de Floquet » qui

permettent de calculer la réponse de la cellule excitée par une onde plane en incluant les conditions aux limites périodiques. A l'intérieur, on dessine un volume en forme de « U », avec les dimensions correspondant aux images MEB prises sur l'échantillon réel. On ajoute en dessous une couche mince correspondant à la couche d'ITO déposée sur le substrat de l'échantillon réel. La fig. 2.10 présente une vue de la cellule et des volumes d'or et d'ITO et le maillage correspondant. La fonction diélectrique de l'ITO est issue d'une mesure ellipsométrique sur l'échantillon réel, dont la détermination est présentée tout à la fin de ce chapitre (§2.4.4.5) ; et celle de l'or est issue d'une bibliothèque de fonctions [6]. On définit la direction du vecteur d'onde le long de l'axe z afin de simuler une onde en incidence normale, et on fixe deux modes de polarisation linéaires, suivant les directions x et y .

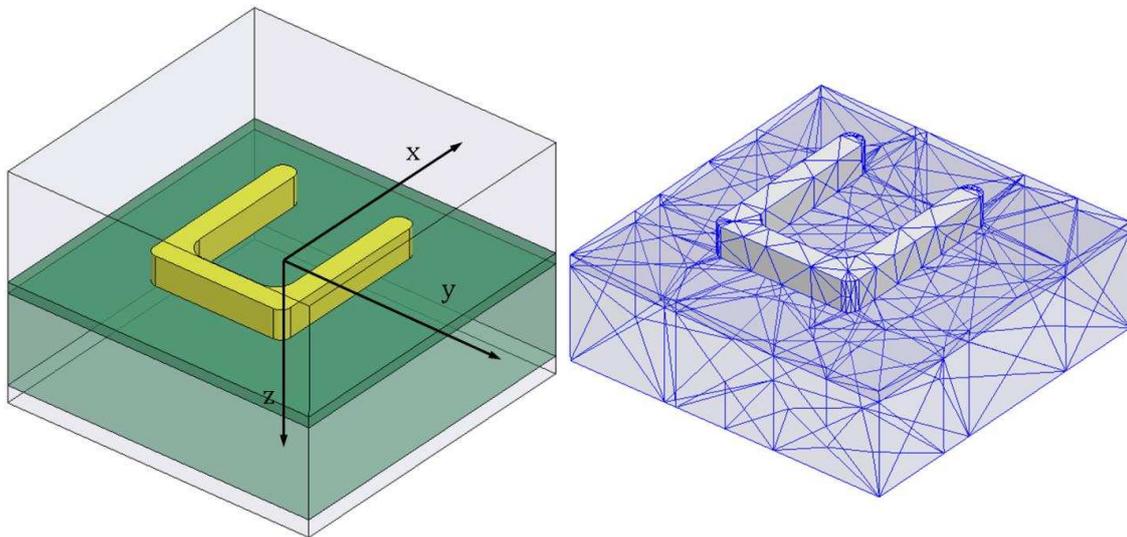


Fig. 2.10 : Vue des volumes d'or (jaune) de la couche d'ITO (vert) et du vide (transparent) au sein de la cellule (à gauche) et vue du maillage de l'or et de l'ITO (à droite).

L'exploitation des résultats de la simulation peut être faite de plusieurs façons.

La première est d'utiliser directement les éléments de la matrice S , qui sont les coefficients de Fresnel complexes qui seraient mesurés sur l'échantillon idéal. A partir de ces éléments de matrices on calcule très simplement les coefficients de transmission et de réflexion en intensité, non seulement dans un état de polarisation donné ($R_{xx}, T_{xx}, R_{yy}, T_{yy}$), mais également entre deux modes de polarisation croisés ($R_{xy}, T_{xy}, R_{yx}, T_{yx}$) définis comme suit :

$$\begin{pmatrix} \|E_x\|^2 \\ \|E_y\|^2 \end{pmatrix}_{trans.} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} \\ T_{yx} & T_{yy} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \|E_x\|^2 \\ \|E_y\|^2 \end{pmatrix}_{inc.} \quad (2.2)$$

$$\begin{pmatrix} \|E_x\|^2 \\ \|E_y\|^2 \end{pmatrix}_{refl.} = \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} \\ R_{yx} & R_{yy} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \|E_x\|^2 \\ \|E_y\|^2 \end{pmatrix}_{inc.} \quad (2.3)$$

Nous appellerons conversion de polarisation le terme T_{yx} , qui est le coefficient de transmission en polarisation E_y d'une onde incidente en polarisation E_x . On verra au troisième chapitre comment la conversion de polarisation donne une information sur les caractéristiques des résonances de plasmon.

On déduit des coefficients explicités ci-dessus deux paramètres pertinents pour l'étude des modes de résonance. Tout d'abord, on définit une valeur approchée de l'absorption A_x de la lumière polarisation E_x :

$$A_x = 1 - R_{xx} - T_{xx} \quad (2.4)$$

Et de la même façon avec les coefficients en polarisation y on obtient A_y . La valeur est légèrement surévaluée, car elle ne tient pas compte des coefficients de transferts de polarisation. Les courbes spectrales de ces deux paramètres doivent présenter des maxima locaux aux positions des résonances ; on peut donc prévoir à partir d'une simulation quelle est la fréquence de résonance.

La seconde méthode d'exploitation des résultats de la simulation est de sommer les densités volumiques de courant électrique \vec{j} en chaque point du maillage, dans le volume du « U » et de faire la moyenne temporelle de cette somme, c'est-à-dire la moyenne sur toutes les valeurs de la phase du champ par pas de 5° . On obtient ainsi le courant total moyen $\langle I \rangle$ circulant le long du « U ». La valeur obtenue par cette somme discrète équivaut à l'intégrale de la densité de courant \vec{j} dans le volume du « U » en moyenne temporelle :

$$\langle I \rangle = \left\langle \int_U \|\vec{j}\| dV \right\rangle \quad (2.5)$$

Étant donné qu'une résonance est associée à une exaltation du courant dans la nanostructure, les maxima dans le spectre de $\langle I \rangle$ correspondent à des résonances de plasmon.

Le troisième outil fourni par la simulation est encore lié à la densité de courant vectorielle instantanée \vec{j} . Le logiciel permet de visualiser la cartographie de la densité de courant dans le volume de la nanostructure testée. Cela va permettre de mieux comprendre les propriétés des résonances et notamment de prévoir leur contribution précise aux différents éléments des tenseurs constitutifs.

2.4. MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE MÉTAMATÉRIAUX

On a vu au premier chapitre que les interactions de la matière avec les ondes électromagnétiques s'expriment au travers des éléments des tenseurs $\bar{\epsilon}$, $\bar{\mu}$ et $\bar{\kappa}$ des relations constitutives. Il faut donc déterminer chacun de ces éléments ; pour un matériau réciproque, cela signifie jusqu'à vingt et une valeurs complexes pour les éléments des tenseurs (3x3) $\bar{\epsilon}$, $\bar{\mu}$ et $\bar{\kappa}$ en raison des symétries (1.25) et cela pour chaque longueur d'onde de la gamme spectrale d'intérêt. Il n'est pas possible de définir une méthode directe permettant de calculer ces éléments sur une couche mince à partir de résultats de mesures optiques, sauf pour certains cas de matériaux anisotropes très simples, lorsque les axes optiques sont dans le plan de l'échantillon. Toutefois, ces méthodes sont fondées sur une inversion des coefficients de Fresnel complexes en réflexion r et en transmission t et nécessitent donc de connaître le déphasage induit par la réflexion et la transmission de la lumière polarisée. C'est même principalement la phase qui détermine les parties réelles de l'indice optique [7] et donc de ϵ et μ , et sa détermination précise reste un problème très ardu aux longueurs d'onde de l'optique. Nous allons présenter quatre approches existantes, la première est l'inversion directe des coefficients de Fresnel par la méthode dite Nicholson-Ross-Weir ; la seconde utilise une technique interférométrique mesurant le déphasage ; la troisième – la plus répandue – est fondée sur une détermination indirecte de la phase, par l'intermédiaire d'une modélisation informatique. Enfin une quatrième méthode, également indirecte, sera présentée : l'ellipsométrie. C'est celle que nous utiliserons dans ce travail de thèse, aussi sera-t-elle décrite plus en détail.

2.4.1. INVERSION DES COEFFICIENTS DE FRESNEL

Dans le cas d'un matériau isotrope, les coefficients de Fresnel complexes (r, t) sont des fonctions des constantes optiques c'est-à-dire l'indice optique n et l'impédance Z ou du couple (ϵ, μ) du matériau et de l'épaisseur d de la couche mince. L'inversion directe des expressions $(r, t) = f(n, z)$ est faite par la méthode Nicholson-Ross-Weir [8] [9], elle permet de calculer le couple (n, Z) d'une ligne de transmission micro-onde. Les relations sont :

$$n = \pm \frac{1}{kd} \arccos\left(\frac{1 - r^2 + t^2}{2t}\right) \quad (2.6)$$

$$Z = \sqrt{\frac{(1+r)^2 - t^2}{(1-r)^2 - t^2}} \quad (2.7)$$

Et on retrouve immédiatement ε et μ :

$$\mu = n.Z \quad ; \quad \varepsilon = n/Z \quad (2.8)$$

Cette méthode est simple et fiable dans la gamme de fréquences des micro-ondes, parce que la matrice S complexe, dont les éléments sont l'équivalent des coefficients de Fresnel, est aisément mesurable à l'aide d'un analyseur de réseau. La seule difficulté réside dans le choix de la branche correcte de la fonction \arccos dans le plan complexe. Elle a été appliquée au matériau de Smith (§1.3.4) [10], puis adaptée à l'optique pour prendre en compte la présence d'un substrat et d'une incidence non-normale [11], puis d'un milieu chiral [12] [13]. Dans l'hypothèse où $|r| \rightarrow 1$, ce qui est souvent le cas près des résonances, alors l'indice optique vaut en première approximation [7] :

$$n \approx \frac{1}{kd} \left(\varphi_t - \varphi_r - \frac{\pi}{2} + 2m\pi \right) \quad m \in \mathbb{Z} \quad (2.9)$$

On voit que les valeurs de phase à la transmission φ_t et à la réflexion φ_r sont déterminantes pour le calcul de n .

2.4.2. MÉTHODE COMPARATIVE

Dans le domaine de l'optique, la situation se complique car il est très difficile de mesurer une phase – comme on va le voir juste après – alors même qu'elle a un rôle prépondérant. La méthode la plus répandue consiste alors à réaliser des mesures de réflexion et de transmission en intensité, et à les comparer aux valeurs calculées à l'aide d'un modèle simulant un échantillon idéal, par des méthodes numériques : méthode des éléments finis (FEM), analyse rigoureuse d'ondes couplées (RCWA) [14], différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [15]...

Si l'accord est satisfaisant, on applique la méthode Nicholson-Ross-Weir aux valeurs de réflexion et transmission en amplitude calculées par le modèle numérique. Le principal problème reste que cette méthode est très indirecte : l'indice déterminé est celui de

l'échantillon idéal, et attribuer la même valeur à l'échantillon réel suppose que la physique est parfaitement reproduite par le modèle numérique. Il n'y a pas vraiment de moyen pour s'assurer que c'est le cas ; il reste donc une incertitude importante sur le résultat de la détermination et cette incertitude est difficilement quantifiable, même si l'accord entre mesure et calcul est vraiment bon. Deux échantillons ayant une morphologie très proche et une réflectivité en intensité comparable peuvent avoir des indices optiques très différents [7]. Finalement, un accès direct à la phase est indispensable pour obtenir des indices vraiment fiables.

2.4.3. MÉTHODES INTERFÉROMÉTRIQUES

La phase absolue de la lumière est perdue lors de la propagation de la lumière dans le spectre visible. Il est cependant possible de la mesurer par rapport à une référence, en utilisant un interféromètre. Du fait de la difficulté de mettre au point un tel montage expérimental, seules deux réalisations ont été faites [16] [17]. La réf. [16] présente un interféromètre à différence de marche de type Mach-Zender qui permet de mesurer le déphasage induit par la transmission avec une erreur de $\pm 4^\circ$ [7], donc avec une bonne précision. Bien que les différents métamatériaux mesurés présentent certainement des constantes optiques sous forme de tenseurs, en raison de la forme des résonateurs, l'inversion de r et t par la méthode NRW est appliquée pour un indice optique simple. L'accord entre les valeurs mesurées et celles issues d'un calcul FDTD n'est pas aussi bon que ce que la précision revendiquée devrait permettre.

La réf. [17] présente les indices calculés à partir de mesure faites par un interféromètre de type Michelson, pour un métamatériau de type *fishnet*. L'accord entre l'indice optique issu de l'inversion et la simulation est remarquable, mais la mesure est faite sur une bande spectrale large de seulement 140 nm, centrée sur 1500 nm.

2.4.4. MÉTHODE ELLIPSOMÉTRIQUE

On l'a vu, une détermination fiable de l'indice optique ou des tenseurs constitutifs nécessite de connaître la phase. L'ellipsométrie présente l'intérêt de donner une mesure très précise du déphasage introduit par la réflexion ou la transmission sur un point unique d'un échantillon entre deux états de polarisation de la lumière. Ainsi, si la phase exacte de la lumière n'est pas connue, l'ellipsométrie donne une information sur une différence de phase

avec une précision de $0,1^\circ$; qui plus est sur une gamme spectrale étendue. La description qui suit est issue de deux ouvrages de référence [18] [19] et pourra être complétée par eux. On commencera par rappeler comment on définit un état de polarisation de la lumière, puis on présentera successivement l'ellipsométrie « simple » et l'ellipsométrie généralisée. On détaillera les techniques nécessaires pour exploiter les résultats des mesures, et enfin on présentera une application de l'ellipsométrie à la mesure optique d'une couche d'ITO sur un substrat de silice.

2.4.4.1. POLARISATION DE LA LUMIÈRE

Dans le cas d'une onde électromagnétique plane dans le vide, le vecteur champ électrique appartient au plan normal à la direction de propagation. On fixe \vec{e}_z pour cette direction, on peut alors projeter \vec{E} sur un repère orthonormé (\vec{e}_x, \vec{e}_y) :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = E_x \vec{e}_x + E_y \vec{e}_y \quad (2.10)$$

avec $E_x = E_{0x} e^{i(kz - \omega t + \varphi_x)}$ et $E_y = E_{0y} e^{i(kz - \omega t + \varphi_y)}$

Où E_{0x} et E_{0y} sont les amplitudes du champ, ω la pulsation, k le nombre d'onde et φ_x et φ_y les phases initiales. L'onde est dite polarisée si le déphasage initial $\varphi = \varphi_x - \varphi_y$ est constant au cours du temps en un point de l'espace. L'état de polarisation d'une onde représente l'évolution au cours du temps du vecteur champ électrique. Dans le cas le plus général, la pointe du vecteur décrit une ellipse au cours de la propagation. Le déphasage détermine le sens de rotation du vecteur : pour $\varphi > 0$ (resp. $\varphi < 0$), l'ellipse est parcourue dans le sens horaire (resp. antihoraire).

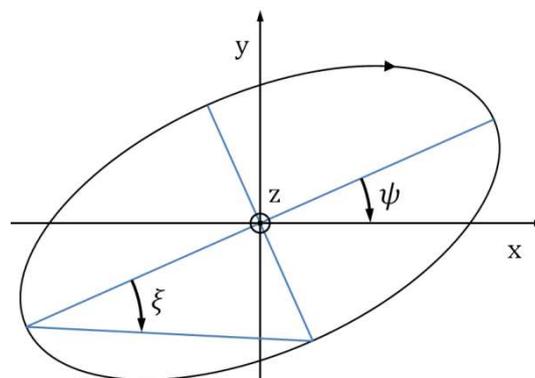


Fig. 2.11 : Ellipse de polarisation de la lumière.

L'ellipse de polarisation est définie par son azimuth ψ , son angle d'ellipticité ξ , et son sens de rotation, droite dans l'illustration si la lumière se propage dans la direction $+z$, selon

la convention anglo-saxonne. Ces paramètres dépendent des amplitudes E_{0x} et E_{0y} , et du déphasage φ . On peut noter plusieurs cas particuliers :

$$\begin{aligned} \varphi = 0 \text{ ou } \varphi = \pi & \quad \text{La polarisation est linéaire} \\ \varphi = \pm \frac{\pi}{2} \text{ et } E_{0x} = E_{0y} & \quad \text{La polarisation est circulaire} \end{aligned}$$

La représentation de la lumière polarisée se fait simplement selon le formalisme vectoriel de Jones :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i\varphi} \\ E_{0y} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

La modification apportée à l'état de polarisation par un système optique est alors décrit par une matrice (2x2) :

$$\vec{E}_{\text{sortie}} = \bar{J} \vec{E}_{\text{entrée}} \quad (2.12)$$

Où \bar{J} est la matrice de Jones.

La représentation de Jones n'est plus suffisante lorsque la lumière est définie comme le mélange d'une onde polarisée et d'une onde non polarisée, pour laquelle le déphasage φ est totalement aléatoire. Il faut alors ajouter un troisième élément au doublet (ψ, ξ) pour décrire complètement l'état de polarisation. On introduit le degré de polarisation P_χ correspondant au taux de lumière polarisée en intensité :

$$|\vec{E}|_{\text{Total}}^2 = P_\chi |\vec{E}|_{\text{pol.}}^2 + (1 - P_\chi) |\vec{E}|_{\text{non-pol.}}^2 \quad (2.13)$$

Le formalisme de Stokes-Mueller permet une description complète de la lumière partiellement polarisée en termes d'intensité et non d'amplitude. On définit trois bases de polarisation sur lesquelles on va projeter l'intensité totale I_0 : la base (I_x, I_y) utilisée dans le formalisme de Jones, dont les états propres sont les polarisations linéaires suivant les axes x et y ; une seconde base (I_{45}, I_{-45}) avec deux états propres de polarisation à plus et moins 45° de l'axe x ; et une troisième base (I_D, I_G) dont les états propres sont les polarisations circulaires droites et gauches. On définit le vecteur de Stokes comme l'intensité totale de la lumière et sa décomposition sur chacune de ces trois bases de polarisation :

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_0 \\ I_x - I_y \\ I_{45} - I_{-45} \\ I_D - I_G \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

A l'instar du formalisme de Jones, on décrit la modification apportée à l'état de polarisation par un système optique par la matrice de Mueller (4x4) :

$$\vec{S}_{sortie} = \bar{M}\vec{S}_{entrée} \quad (2.15)$$

Il y donc deux formalismes alternatifs pour représenter la lumière polarisée et la modification de cette polarisation, qui ont chacun leurs avantages. Pour un système optique n'introduisant pas de dépolarisation de la lumière, il y a une relation directe entre la matrice de Mueller et la matrice de Jones :

$$\bar{M} = \bar{A}(\bar{J} \otimes \bar{J}^*)\bar{A}^{-1}$$

avec

$$\bar{A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & i & -i & 0 \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

2.4.4.2. ELLIPSOMÉTRIE

L'ellipsométrie est fondée sur la détermination de l'état de polarisation de la lumière après interaction avec un échantillon. Elle tire son nom de la forme générale de la polarisation de la lumière, présentée ci-dessus. L'interaction (en général la réflexion) d'une vibration lumineuse avec un échantillon modifie l'ellipse de polarisation, c'est cette modification qui est déterminée par la mesure. En pratique, un ellipsomètre mesure des intensités lumineuses, qui permettent de déterminer le paramètre complexe ρ défini par l'équation de Drude :

$$\rho = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (2.17)$$

Où r_p et r_s sont les coefficients de Fresnel associés aux deux composantes du champ électrique présentés Fig. 2.12 : p pour parallèle au plan d'incidence et s pour perpendiculaire (de l'allemand senkrecht).

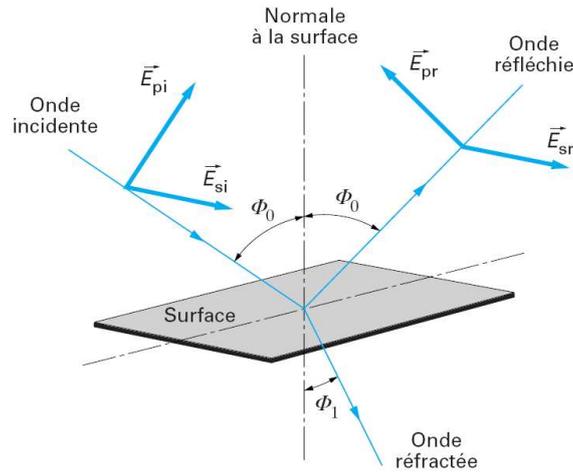


Fig. 2.12 : Direction des ondes lumineuses et des polarisations en ellipsométrie.

Les angles ellipsométriques Ψ et Δ sont reliés aux paramètres de l'ellipse de polarisation (fig. 2.11) :

$$\cos 2\Psi = \cos 2\xi \cdot \cos 2\psi \quad (2.18)$$

$$\tan \Delta = \frac{\tan 2\xi}{\sin 2\psi} \quad (2.19)$$

Il est possible de calculer directement l'indice optique d'une surface à partir des angles ellipsométriques, mais seulement dans le cas d'un substrat massif nu. S'il est recouvert d'une couche mince, ou d'un empilement multicouches, la méthode permettant de retrouver les caractéristiques de l'échantillon (épaisseur de chaque couche, indices) est indirecte.

L'ellipsomètre utilisé dans cette thèse est le modèle V-VASE du manufacturier J. A. Woollam. Il permet de réaliser des mesures sur une plage de longueur d'onde allant de 190 nm à 1700 nm soit du proche infrarouge aux UV ; dans une gamme d'angles d'incidence qui va de 17° à 89° ; il est également équipé d'un système de focalisation permettant de sonder l'échantillon avec un spot de 260 nm de diamètre. Il s'agit d'un ellipsomètre à analyseur tournant (RAE : *Rotating Analyzer Ellipsometer*), la fig. 2.13 présente l'organisation des différents composants de l'ellipsomètre dans cette configuration. La source est une lampe au xénon associée à un monochromateur. La lumière est tout d'abord polarisée linéairement, puis le cas échéant elliptiquement par un compensateur, avant réflexion sur l'échantillon ; enfin, l'intensité est mesurée dans le bras détecteur constitué d'un polariseur (analyseur) en rotation continue, d'un détecteur à photodiodes, complété par un dispositif de détection synchrone qui permet de s'affranchir de l'influence de la lumière ambiante. Les données recueillies sont limitées à la matrice de Jones et aux trois premières lignes de la matrice de Mueller introduite au §2.4.4.3, c'est une limitation de l'ellipsomètre :

la dernière ligne quantifie les transferts des différents modes de polarisation vers les modes circulaires, ce qui n'est possible qu'avec un ellipsomètre équipé d'un compensateur dans le bras détecteur. Ce n'est pas le cas du nôtre.

L'étude des nanohélices a pu bénéficier de mesures dans l'infrarouge. Elles ont été réalisées par l'équipe de Hans Arwin (Université de Linköping, Suède) l'ellipsomètre Woollam IR-VASE, du même type que le nôtre mais équipé d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) comme source.

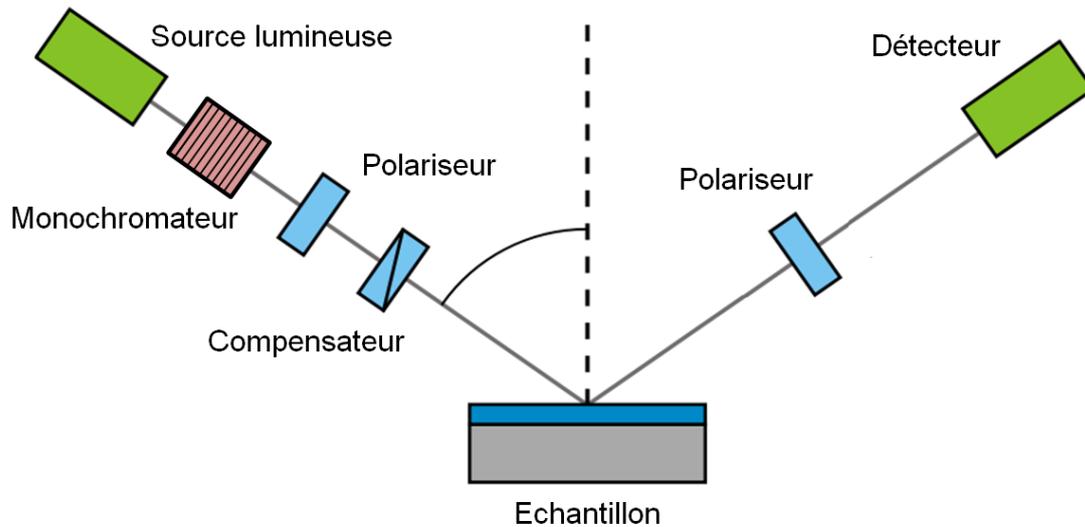


Fig. 2.13 : Configuration de l'ellipsomètre utilisé avec ses principaux composants.

2.4.4.3. ELLIPSOMÉTRIE GÉNÉRALISÉE

L'ellipsométrie simple était suffisante pour caractériser des échantillons isotropes et non chiraux, dont les propriétés optiques sont des scalaires et non des tenseurs. L'ellipsométrie permet de déterminer une matrice de Jones normalisée :

Les éléments diagonaux de la matrice de Jones sont les coefficients de réflexion associés à un type de polarisation (p et s) ; les coefficients non-diagonaux sont associés aux conversions de polarisation $p \rightarrow s$ et $s \rightarrow p$ induits par la réflexion. En ellipsométrie simple, il n'y a pas de conversion de polarisation, et la matrice de Jones mesurée se limite à un nombre complexe : le coefficient de réflexion r_p normalisé par r_s :

$$\bar{\mathbf{J}}_{ellipso} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{r_p}{r_s} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \tan\Psi \cdot e^{-i\Delta} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

L'ellipsométrie généralisée doit être utilisée dès lors que le matériau est anisotrope et/ou chiral, deux propriétés qui induisent une conversion de polarisation. La matrice de Jones normalisée rassemble dans ce cas trois doublets (Ψ, Δ) à déterminer :

$$\bar{J}_{elli_gen} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{r_{sp}}{r_{ss}} \\ \frac{r_{ps}}{r_{pp}} & \frac{r_{ss}}{r_{ss}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \tan\Psi_{sp} \cdot e^{i\Delta_{sp}} \\ \tan\Psi_{ps} \cdot e^{i\Delta_{ps}} & \tan\Psi_{pp} \cdot e^{i\Delta_{pp}} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Bien évidemment, l'ellipsométrie généralisée est indispensable pour caractériser un milieu complexe tel qu'un métamatériau. Toutefois, ni les valeurs des angles mesurés ni même leur allure spectrale (extrema, points d'inflexion) ne permettent de déduire directement toutes les propriétés optiques des couches minces mesurées. On verra que la matrice de Mueller permet, elle, de mettre en évidence de façon qualitative des propriétés bien précises. Pour un résultat quantitatif, il sera toujours nécessaire de passer par un modèle d'autant plus sophistiqué que le métamatériau est complexe.

2.4.4.4. EXPLOITATION DES DONNÉES ELLIPSOMÉTRIQUES

La complexité des relations mathématiques entre les angles ellipsométriques et les tenseurs optiques d'un système multicouche est telle qu'il est nécessaire de passer par un modèle mathématique pour exploiter au mieux les mesures. La procédure consiste à calculer les angles ellipsométriques théoriques à partir de ce modèle, dont tous les paramètres à déterminer sont fixés ; ce qui inclut au moins les fonctions diélectriques de chaque couche, les épaisseurs, etc. Le formalisme matriciel d'Abelès [20] permet de calculer les angles ellipsométriques d'un empilement de couches isotropes. Le formalisme introduit plus tard par Berreman [21] élargit le procédé aux matériaux bianisotropes. On varie ensuite certains paramètres du modèle de façon à ajuster les valeurs des angles calculés aux valeurs mesurées. Cet ajustement est réalisé en minimisant une fonction de type erreur quadratique moyenne χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left(\frac{x_{ji}^{mes.} - x_{ji}^{calc.}}{\delta x_{ji}^{mes.}} \right)^2 \quad (2.22)$$

La somme des erreurs est faite sur les N points de la gamme spectrale mesurée et sur les différents P éléments de matrice mesurés : les $x_{ji}^{mes.}$ et $x_{ji}^{calc.}$ sont les valeurs mesurées et calculées à une longueur d'onde, soit des différents angles ellipsométriques de la matrice

de Jones, soit des éléments de la matrice de Mueller ; et $\delta x_{ji}^{mes.}$ est l'incertitude associée à la mesure du point $x_{ji}^{mes.}$. En général, on utilise l'algorithme de Levenberg-Marquardt pour trouver le minimum de la fonction χ^2 [22].

Il s'agit donc d'un problème inverse, dont la résolution est délicate à plusieurs titres. Il est tout d'abord nécessaire de faire des hypothèses proches de la réalité pour les paramètres initiaux, sans quoi la procédure d'ajustement ne peut converger vers une solution satisfaisante. Pour un modèle complexe avec de nombreux paramètres ajustés, il est indispensable d'établir une stratégie car un ajustement simultané de tous les paramètres ne fonctionne pas en général. Enfin, une fois la solution trouvée, il faut s'assurer que les valeurs des paramètres obtenues ne correspondent pas à un minimum local de la fonction χ^2 mais bel et bien à la solution correcte du problème inverse.

L'avantage de l'ellipsométrie est son caractère spectroscopique : les angles ellipsométriques, les éléments de matrice de Mueller tout comme les éléments des tenseurs constitutifs présentent des variations sur un large spectre de longueurs d'onde. Cela permet de contraindre le modèle : chaque élément de tenseur optique doit être cohérent dans toute sa gamme spectrale. Il est décrit soit par une relation de dispersion idéale, à l'image des modèles de Drude ou de Lorentz (§ 1.3.1), soit par une loi de mélange, par exemple Bruggeman ou Maxwell-Garnett, soit par une relation de dispersion vraie mesurée pour un matériau donné et tabulée [6]. La mesure à plusieurs angles d'incidence permet aussi de contraindre davantage le modèle.

C'est l'approche qu'on adoptera pour les réseaux de résonateurs en « U ». La problématique sera de trouver les conditions de mesure permettant de proposer le modèle minimum nécessaire pour décrire la physique.

En revanche, cette approche n'est pas possible pour des échantillons moins parfaitement définis au niveau géométrique, tels les hélices d'argent. Pour ces échantillons, on comparera les mesures aux angles ellipsométriques calculés à partir d'une simulation HFSS en profitant de l'aspect complet et contraignant des mesures ellipsométriques vis-à-vis des propriétés optiques. Un bon accord entre mesure et calcul permettrait d'affirmer que la simulation HFSS décrit bien la physique de l'échantillon.

2.4.4.5. APPLICATION D'UN MODÈLE DE COUCHES MINCES À LA DÉTERMINATION DES INDICES OPTIQUES D'UN SUBSTRAT D'ITO

L'échantillon de type résonateurs en « U », dont la réalisation par lithographie électronique a été présentée au début de ce chapitre contient une couche mince d'ITO, entre le substrat et le réseau de résonateurs. Il est donc nécessaire de connaître parfaitement la contribution de cette couche intermédiaire à des mesures ellipsométriques faites sur l'échantillon proprement dit, afin de ne pas biaiser l'analyse qui sera faite à partir de ces mesures. On a donc procédé à des mesures ellipsométriques sur une portion du substrat dépourvue de résonateurs, afin de déterminer ses propriétés optiques. Le substrat acheté est constitué d'une lame épaisse de verre borosilicate (BK7) sur laquelle est déposée la couche mince d'ITO. Le procédé d'élaboration de cette couche d'ITO fait que ses caractéristiques physiques, et donc ses propriétés optiques sont difficiles à définir. La méthode de dépôt induit un gradient de concentration de l'étain dans l'épaisseur de la couche et le recuit provoque une migration dans le substrat [23]. Au final, la couche n'est pas homogène suivant la profondeur et l'indice doit être décrit par un gradient suivant l'épaisseur. La modélisation qu'on adopte est basée sur un film d'ITO en deux couches superposées, qu'on peut assimiler à un gradient simplifié ; elle reproduit aussi bien les angles mesurés qu'un modèle à gradient d'indice. Le but de cette simplification est de pouvoir utiliser les fonctions diélectriques de l'ITO dans les calculs par éléments finis. Dans le spectre visible-proche infrarouge, l'ITO a le comportement d'un métal dû au dopage à l'indium. Ainsi, la fonction diélectrique de chacune des deux couches du modèle inclut un terme de Drude. Les mesures ont été faites sur la gamme spectrale $1700\text{ nm} - 500\text{ nm}$ par pas de 10 nm , à des angles d'incidence allant de 20° à 60° par pas de 10° . Les paramètres d'ajustement sont l'épaisseur des deux couches, l'amplitude et l'élargissement des deux termes de Drude. Le substrat en BK7 est modélisé comme semi-infini dans la direction z , car l'utilisation d'un système de focalisation permet de ne pas collecter les réflexions incohérentes sur la face arrière du substrat.

La fig. 2.14 présente les angles ellipsométriques ψ (a) et Δ (b) mesurés et calculés à partir du modèle bicouche. On remarque que les angles ellipsométriques présentent des variations importantes autour de 1000 nm , on va voir que c'est le centre de la bande spectrale dans laquelle on va observer des résonances. Cette modélisation précise et réaliste de la couche d'ITO est indispensable car un modèle approximatif fausserait l'étude ellipsométrique de la couche de nanostructures. L'accord entre les deux est tout à fait

satisfaisant et va permettre une exploitation fiable des mesures ellipsométriques sur la couche de résonateurs en « U ».

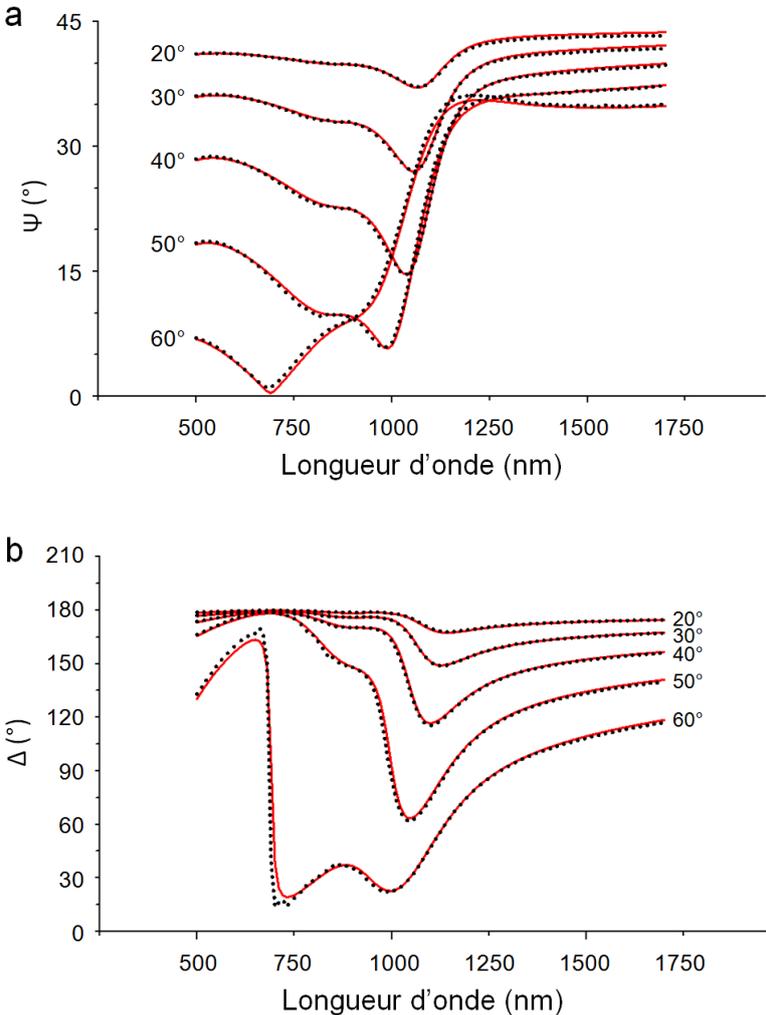


Fig. 2.14 : Angles ellipsométriques ψ (a) et Δ (b) mesurés (noir) sur un substrat ITO sur BK7 et calculés (rouge) à partir d'un modèle à deux couches d'ITO pour cinq angles d'incidence de 20 à 60°.

CONCLUSION

Nous avons décrit deux méthodes d'élaboration de nanostructures résonantes qui nous ont permis d'obtenir deux types d'échantillons à caractériser ; nous avons ensuite présenté deux techniques complémentaires pour l'étude des propriétés optiques de matériaux nanostructurés : l'une numérique et l'autre expérimentale. Nous les appliquerons, dans les deux chapitres suivants, aux matériaux que nous avons élaborés et nous confronterons leurs résultats.

TRAVAUX CITÉS

- [1] J. A. Thornton, «Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings,» *Journal of vacuum science and technology*, vol. 11, p. 666, 1974.
- [2] N. O. Young et J. Kowal, «Optically Active Fluorite Films,» *Nature*, vol. 183, p. 104, 1959.
- [3] K. Robbie et M. Brett, «Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications,» *Journal of vacuum science and technology A*, vol. 15, p. 1460, 1997.
- [4] R. N. Tait, T. Smyb et M. J. Bretta, «Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films,» *Thin Solid Films*, vol. 226, p. 196, 1993.
- [5] K. Robbie, G. Beydaghyan, T. Brown, C. Dean, J. Adams et C. Buzea, «Ultrahigh vacuum glancing angle deposition system for thin films with controlled three-dimensional nanoscale structure,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, p. 1089, 2004.
- [6] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, vol. 1, Academic Press, 1985.
- [7] A. V. Kildishev, W. Cai, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev and V. M. Shalaev, "Negative refractive index in optics of metal–dielectric composites," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 23, p. 423, 2006.
- [8] A. M. Nicolson and G. Ross, "Measurement of the intrinsic properties of materials by Time-Domain techniques," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 19, p. 377, 1970.
- [9] W. Weir, «Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 62, p. 33, 1974.
- [10] D. R. Smith, S. Schultz, P. Markos and C. M. Soukoulis, "Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients," *Physical Review B*, vol. 65, p. 195104, 2002.
- [11] C. Menzel, C. Rockstuhl, T. Paul and F. Lederer, "Retrieving effective parameters for metamaterials at oblique incidence," *Physical Review B*, vol. 77, p. 195328, 2008.
- [12] Z. Li, K. Aydin and E. Ozbay, "Determination of the effective constitutive parameters of bianisotropic metamaterials from reflection and transmission coefficients," *Physical review E*, vol. 79, p. 026610, 2009.
- [13] R. Zhao, T. Koschny and C. M. Soukoulis, "Chiral metamaterials: retrieval of the effective parameters with and without substrate," *Optics Express*, vol. 18, p. 14553, 2010.
- [14] M. Moharam, E. Grann, D. Pommet and T. Gaylord, "Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 12, p. 1068, 1995.
- [15] K. S. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, p. 302, 1966.
- [16] V. M. Shalaev, W. Cai, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev and A. V. Kildishev, "Negative index of refraction in optical metamaterials," *Optics Letters*, vol. 30, p. 3356,

2005.

- [17] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C. M. Soukoulis and S. Linden, "Simultaneous Negative Phase and Group Velocity of Light in a Metamaterial," *Science*, vol. 312, p. 892, 2006.
- [18] R. Azzam and N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Amsterdam - New-York - Oxford: North-Holland Publishing Company, 1977.
- [19] H. Tompkins et E. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, Norwich: William Andrew Publishing, 2005.
- [20] F. Abelès, «Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces,» *Annales de Physique*, vol. 5, p. 596, 1950.
- [21] D. Berreman, "Optics in Stratified and Anisotropic Media: 4x4-Matrix Formulation," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 4, p. 502, 1971.
- [22] D. Marquardt, "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters," *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 11, p. 431, 1963.
- [23] B. Johs, J. Woollam, C. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki et C. Bungay, *Critical Reviews of Optical Science and Technology, Optical Metrology*, vol. CR72, p. 29, 1999.

CHAPITRE TROIS

CARACTÉRISATION D'UN MÉTAMATÉRIAU MODÈLE : LE RÉSEAU DE RÉSONATEURS EN « U »

Il est heureux que le décalage de la fréquence de fonctionnement d'un métamatériau vers le domaine optique puisse être obtenu parallèlement à une simplification des structures. Ainsi, la forme du résonateur en « U » étudié ici découle de la paire d'anneaux coupés couplés et a permis de décaler la fréquence de fonctionnement vers le domaine du visible. La première réalisation d'un réseau de résonateurs en « U » actifs dans le proche infrarouge, par les équipes de M. Wegener et C. Soukoulis *et al.* a montré qu'on y observe des modes de résonance de plasmon multipolaires, dont certains présentent un caractère magnétique [1]. Dans ce travail, les auteurs présentaient une mesure de conversion de polarisation en transmission qu'ils attribuaient à la présence d'une résonance magnétique. Toutefois, les mesures présentées, effectuées dans des modes de polarisation linéaires et fixés ne permettent pas de déterminer toutes les propriétés optiques de ce type d'échantillon à cause de la présence d'un couplage magnétoélectrique. En effet, l'extraction de l'indice optique d'un milieu bi-isotrope ou bianisotrope à partir de mesures optiques est une opération peu évidente. Le couplage magnéto-électrique est un effet souvent observé dans les nanostructures complexes. Sa présence complique le problème de détermination de

propriétés optiques effectives, toutefois le mécanisme de ce couplage est bien compris et a été décrit abondamment.

La dispersion spatiale, inhérente aux matériaux structurés à l'échelle mésoscopique, est un effet plus difficile à prendre en compte et peut constituer une limite à la détermination de propriétés optiques effectives comme on l'a vu au premier chapitre (§1.4).

Le but de l'étude du réseau de résonateurs en « U » est de déterminer expérimentalement de façon complète ses propriétés optiques, intimement liées aux résonances de plasmon multipolaires dans les nanostructures. Cela inclut les tenseurs constitutifs de permittivité, de perméabilité et de chiralité, qui seront déterminés tant qualitativement que quantitativement, sur une bande spectrale allant de l'infrarouge au visible. On verra que ces tenseurs peuvent rendre compte de tous les effets associés aux résonances, ce qui inclut le couplage magnéto-électrique et la dispersion spatiale.

La première partie présente l'étude d'un échantillon numérique, utilisant la méthode des éléments finis, et qui permet d'étudier en détail le comportement de chacun des résonateurs en « U » du réseau, plus précisément ses modes de résonance et leurs nombreuses propriétés. Ainsi, on pourra prévoir quels effets optiques vont être observés. La seconde partie détaille les modèles optiques permettant de décrire un métamatériau ayant les propriétés optiques prévues à partir de l'étude numérique, et la façon d'utiliser ces modèles pour calculer la réponse optique des métamatériaux en couches minces. Cette partie permet d'anticiper les caractéristiques des mesures ellipsométriques. Ainsi armés, nous pourrons aborder la troisième partie de ce chapitre, expérimentale, et faire une analyse exhaustive des mesures ellipsométriques.

3.1. INVESTIGATION DES MODES DE RÉSONANCES À L'AIDE DU CALCUL PAR ÉLÉMENTS FINIS

On a présenté au chapitre précédent (§2.3.1) comment utiliser la méthode des éléments finis pour appréhender les résonances de plasmon d'un échantillon numérique. La cellule à partir de laquelle on a simulé le réseau de résonateurs a également été présentée (§2.3.2). On va voir dans cette section que les modes de résonances sont divisés en deux familles, et que la direction de la polarisation joue un rôle fondamental dans l'excitation des résonances. La fig. 3.1 présente une vue schématique du réseau de « U », avec le système d'axes qui servira de repère tout au long de l'étude et les angles définissant la direction de l'onde lumineuse. Les dimensions sont celles de l'échantillon réel qui sera mesuré dans la troisième partie, et dont l'élaboration a été détaillée au chapitre précédent (§2.1.2). Les « U » mesurent 175 nm le long des bras latéraux, 145 nm le long de la base du « U » et 30 nm en épaisseur ; le pas du réseau est de 320 nm .

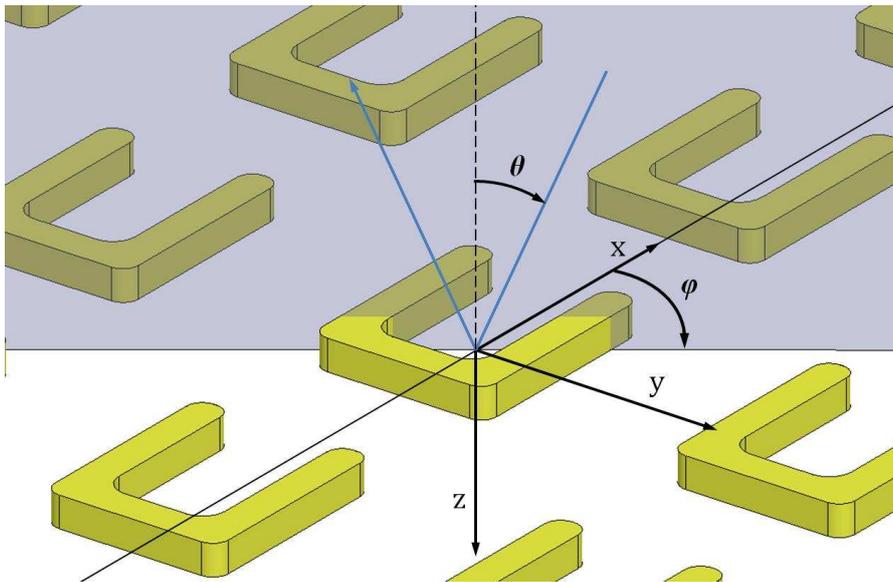


Fig. 3.1 : Vue schématique du réseau de résonateurs en « U », avec le repère de l'échantillon et les angles définissant l'orientation de l'onde incidente (incidence et azimut). La zone grisée représente le plan d'incidence.

Les deux polarisations choisies (x et y) pour l'excitation des résonances sont fixées pour correspondre aux axes optiques propres de la couche mince : l'axe x est un axe de symétrie des « U » et l'axe y est dirigé le long de la base du « U ». Les deux premières sous-parties sont dédiées chacune à un mode de polarisation et aux caractéristiques des résonances associées. On discute plus formellement dans la troisième sous-partie des amplitudes relatives de ces résonances et on présente enfin les tenseurs constitutifs effectifs

permettant de décrire la réponse optique des résonateurs en « U » sur la base des propriétés des résonances observées numériquement.

3.1.1. MODES DE RÉSONANCE EN POLARISATION x

La simulation est tout d'abord effectuée pour une polarisation suivant l'axe x , avec le champ électrique aligné sur les bras latéraux du « U ». La fig. 3.2a présente les coefficients de réflectance R et de transmittance T calculés sur la gamme spectrale 0,7 – 2,5 eV. On peut voir un maximum sur le spectre de R associé à un minimum sur le spectre de T vers 1,2 eV. C'est la signature d'une résonance de plasmon. La position exacte de cette résonance est difficile à déterminer car les courbes R et T sont dominées par la réponse de l'ITO qui devient métallique dans l'infrarouge. La position précise de la résonance est donc déterminée grâce au maximum sur la courbe du courant total moyen $\langle I \rangle$, qui est présentée sur la fig. 3.2b. Le mode de calcul de $\langle I \rangle$ a été présenté au chapitre précédent (§2.3.2). La structure résonne à une énergie de 1,25 eV (990 nm). La fig. 3.3 présente la cartographie du courant instantané à cette énergie. L'oscillation des charges le long du « U » est caractérisée par deux maxima de courant, essentiellement dans les bras latéraux le long de l'axe x et par un nœud de courant au milieu de la base du « U ». Les deux ventres de courant oscillent ensemble dans la même direction, et la symétrie par rapport au plan xz est respectée par le champ de densité de courant \vec{j} .

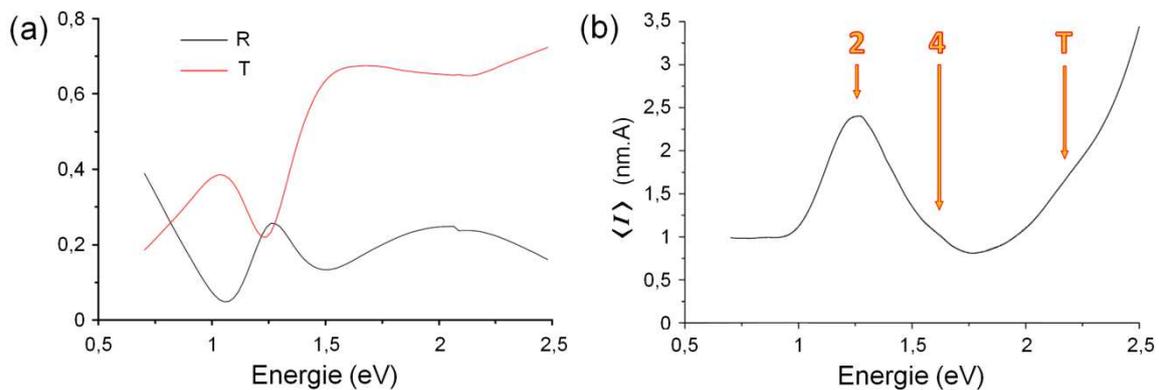


Fig. 3.2 : Spectres de R et T (a) et du courant total moyen $\langle I \rangle$ (b) et en fonction de l'énergie de photons pour une simulation d'un échantillon en incidence normale et en polarisation E_x .

Si on ne considère que les deux bras latéraux du « U », cette résonance est de type dipolaire, elle devrait donc avoir une contribution à l'élément de permittivité ϵ_{xx} . La courbe de courant total moyen $\langle I \rangle$ fait également apparaître un épaulement très peu prononcé vers 1,6 eV (770 nm) ; la cartographie de la densité de courant permet de l'attribuer à un mode de

résonance d'ordre supérieur ; l'oscillation des électrons, présentée sur la fig. 3.4a se fait suivant quatre maxima de courant. Les deux premiers modes identifiés sont d'ordre deux et quatre, seuls les modes pairs peuvent se coupler au champ électromagnétique en polarisation E_x [2]. Dans la suite, les résonances seront désignées par le nombre de maxima de courant qu'elles présentent.

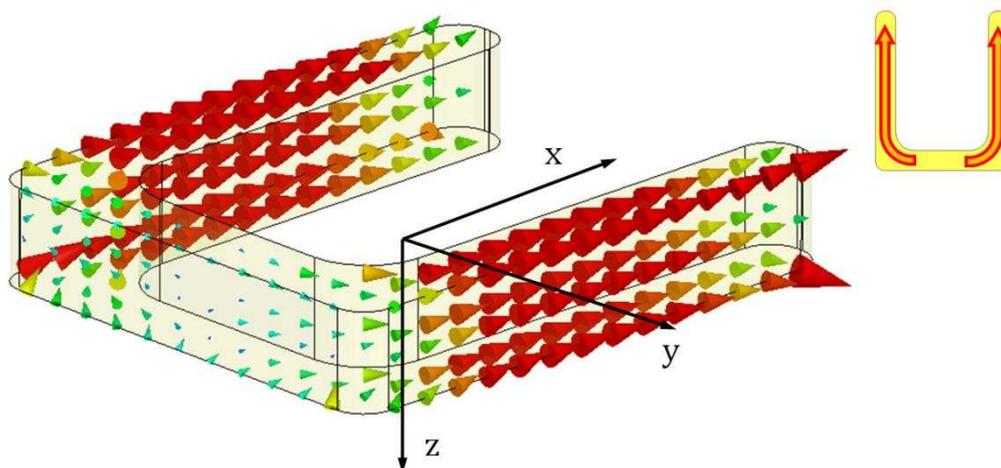


Fig. 3.3 : Cartographie de la densité de courant \vec{j} instantanée à la position spectrale de résonance $E = 1,25$ eV en polarisation E_x

Enfin, la partie haute énergie de la courbe $\langle I \rangle$ est dominée par la contribution des transitions interbandes de l'or, ces transitions électroniques apparaissent comme un courant dans la simulation, qui traduit la polarisation des atomes d'or. Dans cette partie du spectre on discerne encore une légère inflexion vers $2,2$ eV ; il s'agit à nouveau d'un mode de résonance de plasmon, de type différent des modes pairs présentés ci-dessus puisque la cartographie de densité de courant instantané montre que l'oscillation des électrons est transverse dans la base du « U » (fig. 3.4b).

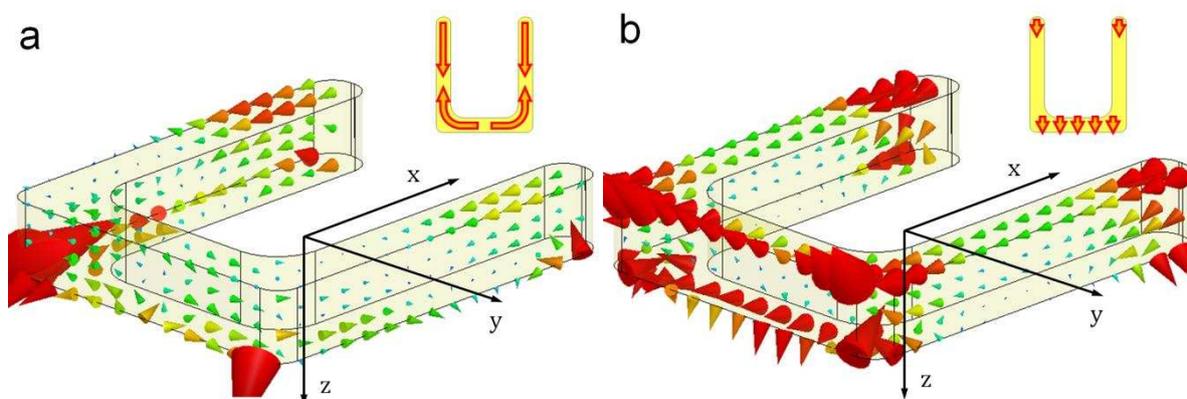


Fig. 3.4 : Cartographie instantanée de la densité de courant \vec{j} à la l'énergie de la résonance du mode d'ordre quatre $E = 1,6$ eV (a) et du mode transverse $E = 2,2$ eV (b) associé à la polarisation E_x .

3.1.2. MODES DE RÉSONANCE EN POLARISATION y

Lorsque le champ électrique est polarisé le long de la base des « U », i.e. suivant l'axe y , les courbes R et T , présentées sur la fig. 3.5a font apparaître un mode de résonance principal vers $1,4 \text{ eV}$. Le maximum correspondant sur le spectre du courant moyen $\langle I \rangle$, visible sur la fig. 3.5b, permet de valider la position à $1,4 \text{ eV}$ (885 nm). Toutefois, la courbe $\langle I \rangle$ fait apparaître clairement deux maxima locaux de part et d'autre du pic principal ; ils seront attribués à deux autres modes de résonance.

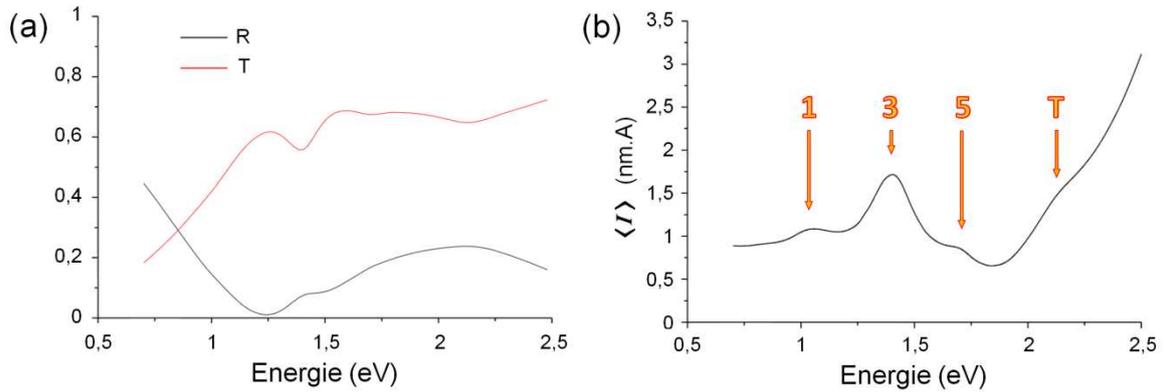


Fig. 3.5 : Spectres de R et T (a) et du courant total moyen $\langle I \rangle$ (b) et en fonction de l'énergie de photons pour une simulation d'un échantillon en incidence normale et en polarisation E_y .

La cartographie du courant instantané représentée sur la fig. 3.6 montre que la résonance correspondant au maximum de $\langle I \rangle$ est caractérisée par trois maxima et deux nœuds de courant le long du « U », il s'agit du mode d'ordre trois. Le courant circule dans des directions opposées dans les bras latéraux du « U ».

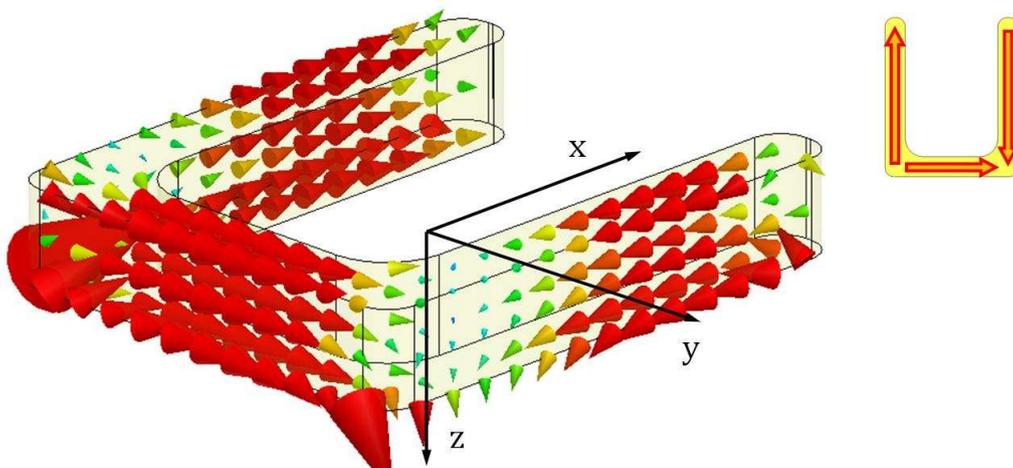


Fig. 3.6 : Cartographie instantanée de la densité de courant \vec{j} à la position spectrale de résonance $E = 1,4 \text{ eV}$ en polarisation E_y

On peut décomposer cette résonance en un dipôle dans la base du « U » et un quadripôle dans les bras latéraux. Le dipôle, excité par un champ E_y implique une contribution à l'élément de permittivité ϵ_{yy} . La cartographie de \vec{j} révèle un plan d'antisymétrie (xz) qui est également associé à la présence d'un moment dipolaire magnétique et par conséquent une contribution à l'élément de perméabilité μ_{zz} [3]. Quant au quadripôle électrique, il est normalement associé à la bianisotropie [4] et à la permittivité ϵ_{yy} [5]. On peut identifier les éléments du tenseur constitutif de chiralité décrivant la bianisotropie liée au quadripôle électrique : il doit y avoir un couplage des champs E_y et H_z , on s'attend donc à ce que le tenseur de chiralité $\bar{\kappa}$ des équations (1.41) et (1.42) ne soit pas nul, en particulier l'élément κ_{yz} .

Si la résonance d'ordre trois domine largement la courbe de courant total moyen, les deux autres modes de résonances sont identifiables : le premier, à $1,0 \text{ eV}$ (1240 nm) est le mode d'ordre un avec une boucle de courant tout le long du « U », représenté sur la fig. 3.7a ; c'est le mode fondamental de la structure. Ce mode a un caractère magnétique comme tous les modes impairs, qui sont excités en polarisation E_y .

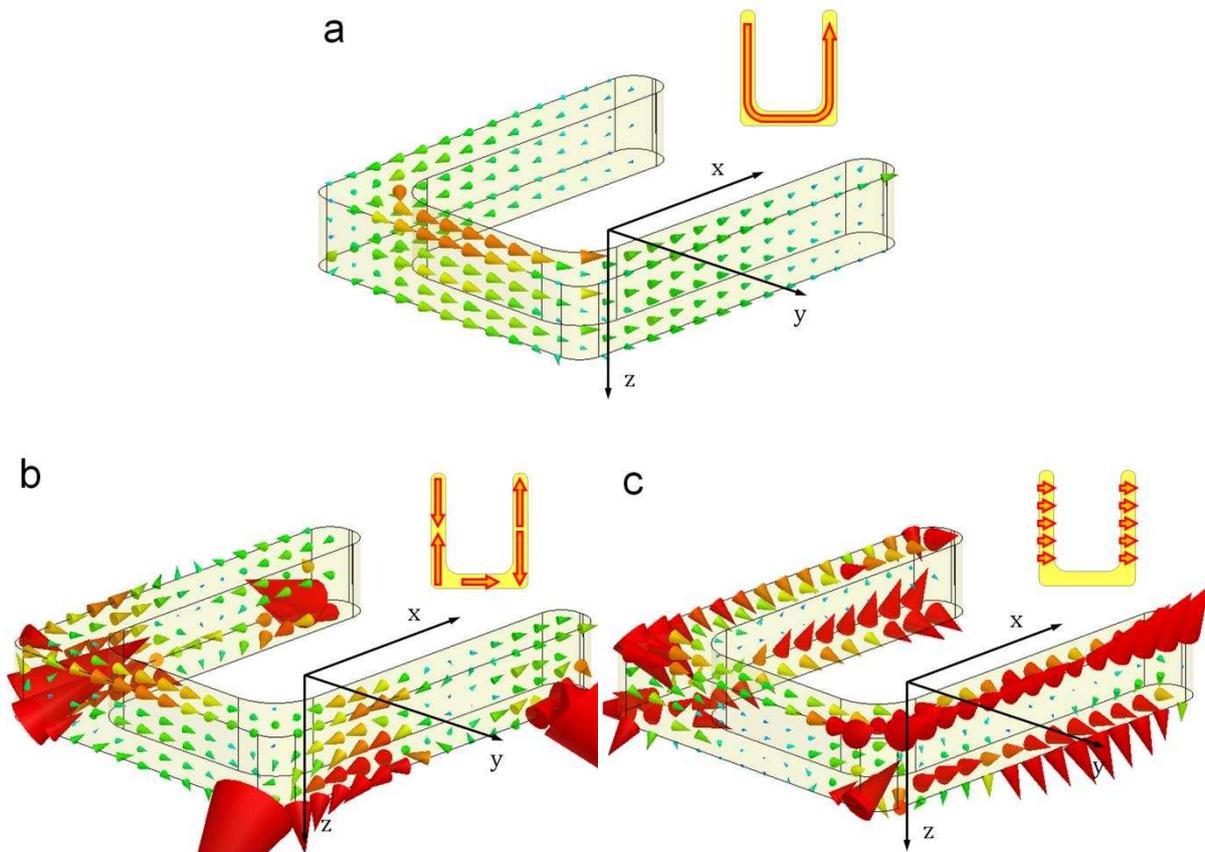


Fig. 3.7 : Cartographie instantanée de la densité de courant \vec{j} à l'énergie de la résonance du mode fondamental $E = 1,0 \text{ eV}$ (a), du mode d'ordre cinq $E = 1,7 \text{ eV}$ (b) et du mode transverse $E = 2,2 \text{ eV}$ (c) associé à la polarisation E_y .

L'autre mode, vers $1,7 \text{ eV}$ (730 nm) sur la courbe de courant total moyen $\langle I \rangle$, est identifié comme le mode d'ordre cinq grâce à la cartographie de courant instantané présentée fig. 3.7b ; il est également visible sur les spectres R et T . Enfin, la partie haute du spectre de la courbe de courant total moyen est très semblable à celle observée pour la polarisation E_x . Il y a une inflexion à la même énergie, $2,2 \text{ eV}$ (560 nm), qui correspond à l'excitation d'un mode de résonance pour lequel l'oscillation des électrons est transverse aux bras latéraux du « U » (fig. 3.7c).

3.1.3. DISCUSSION

On constate une grande variabilité dans l'amplitude des modes de résonance. Le mode le plus intense est le mode d'ordre deux, suivi par le mode d'ordre trois. Les autres modes sont beaucoup moins forts ; on peut l'expliquer par différents phénomènes. Dans notre échantillon numérique, la forte atténuation du mode fondamental est une conséquence du caractère absorbant et métallique de l'ITO dans l'infrarouge. Aucun autre mode ne subit cet effet. C. Rockstuhl *et al.* [2] présentent des structures en « U » dont les modes de résonance ont approximativement les mêmes intensités relatives, à l'exception du mode fondamental : les modes d'ordre un à trois sont forts, et les modes d'ordre supérieur, jusqu'à huit, sont très amortis. La décroissance de l'amplitude des modes à mesure qu'on augmente la fréquence a une origine différente. Tous les oscillateurs physiques qui ont un mode de résonance fondamental et des harmoniques n de ce mode, tels une corde vibrante ou un tube de Helmholtz, montrent une diminution de l'amplitude au fur et à mesure qu'on considère des harmoniques n élevés. A cela s'ajoute l'effet de la fonction diélectrique de l'or : à mesure qu'on se rapproche de la fréquence plasma du métal, vers les hautes énergies, la conductivité devient faible, ce qui contribue à amortir les résonances. Les transitions interbandes n'ont pas d'influence sur les modes de résonance d'ordre un à cinq car elles ne se manifestent qu'à partir de 2 eV .

A partir de l'examen des différents modes qui vient d'être faite, on peut établir les tenseurs constitutifs d'un résonateur en « U ». Les modes pairs contribuent à l'élément de permittivité ε_{xx} , tandis que les modes impairs contribuent aux éléments de tenseurs de permittivité ε_{yy} , de chiralité κ_{yz} et de perméabilité μ_{zz} . Les équations constitutives sans dispersion spatiale, pour le plan d'incidence (x, z) sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
\vec{D} &= \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \vec{E} + \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\kappa_{yz} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \vec{H} \\
\vec{B} &= \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\kappa_{zy} & 0 \end{bmatrix} \vec{E} + \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{zz} \end{bmatrix} \vec{H}
\end{aligned} \tag{3.1}$$

L'ensemble des tenseurs est identique à celui proposé pour les anneaux coupés concentriques [6], conformément au fait que les deux structures, bien que différentes, présentent les mêmes symétries.

3.2. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES RÉSONATEURS EN « U »

L'investigation d'un échantillon virtuel par la méthode des éléments finis nous a permis de définir des tenseurs constitutifs effectifs pour le réseau de résonateurs. On a fait l'hypothèse que le réseau de résonateurs en « U » constitue un milieu effectif réciproque. Le théorème de réciprocité de Lorentz a été présenté au premier chapitre (§1.2.2) ; on a vu qu'il permettait de contraindre les tenseurs constitutifs d'un matériau réciproque, ce qui a réduit le nombre d'éléments inconnus à déterminer pour notre réseau de résonateurs en « U ». On va voir qu'au-delà de cet avantage, le théorème de réciprocité impose des contraintes sur les résultats des mesures optiques. Nous allons les présenter dans un premier temps, puis nous verrons dans un second temps comment utiliser les tenseurs constitutifs pour prévoir le résultat de mesures optiques.

3.2.1. INFLUENCE DE LA RÉCIPROCITÉ

L'étude de l'influence de la réciprocité nécessite de faire abstraction de la dispersion spatiale. Ainsi, dans ce sous-chapitre on se place dans le cadre défini par les tenseurs constitutifs (3.1).

3.2.1.1. CONSÉQUENCES DE LA RÉCIPROCITÉ SUR LES COEFFICIENTS DE FRESNEL

Les symétries qui caractérisent la topographie d'un métamatériau déterminent dans une certaine mesure la forme des tenseurs constitutifs. Cependant, ces symétries ne suffisent pas à déterminer complètement ces tenseurs. En effet, dans le cas des résonateurs en « U » et des métamatériaux en général on s'attend à trouver du couplage magnéto-électrique ; on l'a mis ici en évidence en étudiant les modes de résonances présents. Ce couplage a le même effet que la chiralité, ce qui est contre-intuitif dans un milieu bidimensionnel, mais qui est dû à l'orientation identique de tous les résonateurs comme on l'a déjà vu (§1.2.4.2).

Dans le cadre d'un matériau réciproque, Lifeng Li a étudié les propriétés des transferts de polarisation dans les réseaux composés de matériaux réciproques en fonction des symétries de leur topographie et des tenseurs constitutifs des matériaux composant ces réseaux [7]. Notre réseau de résonateurs en « U » rentre dans le cadre d'une des symétries étudiées. Il s'agit de la symétrie σ_x pour laquelle tous les tenseurs sont symétriques par rapport au plan perpendiculaire à l'axe x , c'est-à-dire le plan (yz) . Pour avoir cette symétrie, il suffit que les trois tenseurs $\bar{\epsilon}$, $\bar{\mu}$ et $\bar{\kappa}$ présentent une symétrie σ_x , ce qui est vérifié si ces tenseurs, qu'on notera de façon générique $\bar{\rho}$, ont tous au moins leurs éléments ρ_{xy} , ρ_{xz} , ρ_{yx} et ρ_{zx} nuls avec la forme suivante :

$$\bar{\rho} = \begin{bmatrix} \rho_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{yy} & \rho_{yz} \\ 0 & \rho_{yz} & \rho_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Alors il apparaît une contrainte de symétrie entre les coefficients de Fresnel associés à la conversion de polarisation [7] :

$$r_{ps} = r_{sp} \quad (3.3)$$

La propriété (3.3) est vérifiée pour le cas des résonateurs en « U » isolés, pour les tenseurs (3.1) à l'angle azimutal 90° . On en conclut qu'à cet azimut la mesure de r_{ps} et r_{sp} doit permettre de mettre en évidence sans ambiguïté la présence de couplage magnétoélectrique représenté par κ_{yz} , s'il est le seul élément de chiralité non nul. La relation (3.3) en est la signature.

3.2.1.2. CONSÉQUENCES DE LA RÉCIPROCITÉ SUR LES MATRICES DE MUELLER

La propriété (3.3) exposée ci-dessus a une conséquence sur la matrice de Mueller mesurée car ces grandeurs sont liées en absence de dépolarisation : les éléments de matrice de Mueller peuvent être calculés à partir des coefficients de Fresnel complexes dans une polarisation donnée (r_p et r_s) et en polarisation croisée (r_{ps} et r_{sp}) ; cela a été montré par l'équation (2.15). Lorsqu'il n'y a pas de transfert de polarisation ($r_{ps} = r_{sp} = 0$) les blocs non-diagonaux de la matrice de Mueller sont nuls :

$$r_{ps} = r_{sp} = 0 \Leftrightarrow \bar{\mathbf{M}} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & & \\ M_{12} & M_{22} & & \\ & & 0 & \\ & & & M_{33} & M_{34} \\ & & & -M_{34} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Le corollaire est que si les blocs non diagonaux présentent un élément non nul, alors il y a un transfert de polarisation.

On peut également montrer que si $r_{ps} = r_{sp} \neq 0$ alors la matrice de Mueller présente une symétrie particulière par rapport à la diagonale :

$$r_{ps} = r_{sp} \neq 0 \Leftrightarrow \bar{\mathbf{M}} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{12} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{13} & M_{23} & M_{33} & M_{34} \\ -M_{14} & -M_{24} & -M_{34} & M_{44} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Ces deux propriétés vont nous permettre de mettre en évidence les propriétés optiques particulières du réseau de résonateurs en « U » à partir des symétries entre les éléments des matrices de Mueller mesurées dans des conditions adéquates.

3.2.2. DÉPENDANCE DES COEFFICIENTS DE FRESNEL AUX TENSEURS CONSTITUTIFS DES « U »

On a vu au chapitre précédent que l'extraction d'informations des mesures ellipsométriques par le truchement d'un modèle requiert le calcul des propriétés optiques d'un empilement de couches minces (§2.4.4.4). La méthode proposée par Abelès [8] permet ce calcul pour des matériaux isotropes ou « simplement » anisotropes, lorsque les propriétés optiques sont mesurées dans un repère où les tenseurs de permittivité et de perméabilité sont diagonaux. On respecte ces conditions lorsque les mesures sont faites dans un des plans d'incidence qui contient deux des axes propres. La prise en compte d'une activité optique, d'une permittivité ou d'une perméabilité non diagonale exige de mettre en œuvre une méthode plus générale.

La méthode de Berreman [9] permet le calcul de la propagation de la lumière dans des milieux stratifiés dont les tenseurs optiques sont arbitrairement complexes. Le calcul proposé par Berreman, présenté en détail en annexe, aboutit à la description formelle de la propagation de la lumière dans un film mince de normale z par une équation aux valeurs propres :

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix} = -i \frac{\omega}{c} \begin{bmatrix} \Delta_{11} & \Delta_{12} & \Delta_{13} & \Delta_{14} \\ \Delta_{21} & \Delta_{22} & \Delta_{23} & \Delta_{24} \\ \Delta_{31} & \Delta_{32} & \Delta_{33} & \Delta_{34} \\ \Delta_{41} & \Delta_{42} & \Delta_{43} & \Delta_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

ou en abrégé :

$$\frac{\partial}{\partial z} \vec{\psi} = -i \frac{\omega}{c} \bar{\Delta} \vec{\psi} \quad (3.7)$$

Les composantes du vecteur $\vec{\psi}$ sont les projections des champs \vec{E} et \vec{H} dans le plan de la couche. La matrice $\bar{\Delta}$ porte toute l'information sur la propagation de la lumière dans le matériau ; les éléments Δ_{ij} sont des fonctions de l'angle d'incidence θ_i , de l'indice du milieu ambiant et des éléments de tenseurs constitutifs de la couche mince.

Les deux blocs quasi-diagonaux décrivent la propagation du champ, le bloc supérieur gauche correspond aux composantes des champs (E_x, H_y) donc à la polarisation p , le bloc inférieur droit à celles des champs (E_y, H_x) donc à la polarisation s dans le cadre de l'ellipsométrie. Les blocs non-diagonaux sont liés aux transferts de champs entre les deux polarisations, ce qui correspond à la conversion de polarisation.

$$\bar{\Delta} = \left[\begin{array}{c|c} f(r_p) & f(r_{ps}) \\ \hline f(r_{sp}) & f(r_s) \end{array} \right] \quad (3.8)$$

On va voir que la forme de la matrice $\bar{\Delta}$ permet de prédire les propriétés optiques d'une couche mince et offre la possibilité de trouver des propriétés effectives. On examinera tout d'abord la matrice $\bar{\Delta}$ valable dans le cas des résonateurs en « U » sans dispersion spatiale, pour une lumière illuminant la couche mince suivant le plan d'incidence xz , puis suivant le plan yz . Enfin, on s'intéressera aux matrices $\bar{\Delta}$ décrivant une couche de résonateurs en « U » spatialement dispersive.

3.2.2.1. MATRICE DELTA POUR LA DIRECTION x

Les tenseurs constitutifs d'un échantillon de type résonateurs en « U » sans dispersion spatiale ont été déduits de l'analyse des résonances de plasmon multipolaires et présentés dans l'équation (3.1)

Dans ce cas, la matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ caractéristique de la couche effective décrivant le réseau de résonateurs pour une onde dont le plan d'incidence est (x, z) doit avoir une forme simple, car c'est le plan qui contient les bras latéraux des « U » et donc l'axe optique propre x . On définit cette configuration comme l'angle azimutal 0° :

$$\bar{\bar{\Delta}}(0^\circ) = \begin{bmatrix} 0 & 1 - \frac{(\sin \theta_i)^2}{\epsilon_{zz}} & 0 & 0 \\ \epsilon_{xx} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \epsilon_{yy} - \frac{\kappa_{yz}^2 + \sin^2 \theta_i}{\mu_{zz}} & 0 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

ou sous une forme plus compacte : $\bar{\bar{\Delta}}(0^\circ) = \begin{bmatrix} 0 & \mathbf{a} & 0 & 0 \\ \mathbf{b} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{u} \\ 0 & 0 & \mathbf{v} & 0 \end{bmatrix}$ (3.10)

$$\mathbf{a} = 1 - \frac{(\sin \theta_i)^2}{\epsilon_{zz}} \quad ; \quad \mathbf{b} = \epsilon_{xx}$$

$$\mathbf{u} = 1 \quad ; \quad \mathbf{v} = \epsilon_{yy} - \frac{\kappa_{yz}^2 + \sin^2 \theta_i}{\mu_{zz}}$$

On constate que les deux blocs non-diagonaux sont nuls, ce qui indique qu'il n'y a pas de conversion de polarisation au cours de la propagation dans le matériau pour le plan d'incidence (x, z) . Les états propres de polarisation de la couche mince sont par conséquent simples, ce sont les états s et p : $E_s = E_y$ et E_x est la projection de E_p sur la surface de l'échantillon. Dans cette configuration, il est donc possible de faire des mesures de R et T indépendantes en polarisation s et p pour déterminer des constantes optiques selon l'hypothèse généralement faite dans la littérature. Il est toutefois nécessaire de prendre en compte le terme de bianisotropie κ_{yz} , qui affecte le champ polarisé s .

La simplicité de la matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ fait qu'il est également possible de calculer de façon analytique les coefficients de réflexion r_p et r_s sur une couche mince d'épaisseur d , faible devant la longueur d'onde λ , en passant par un développement limité en d/λ . La longueur d'onde minimale de la lumière pour laquelle on peut obtenir des résonances de plasmon est d'environ 500 nm ($2,5 \text{ eV}$), car à une énergie supérieure les transitions interbandes de l'or dominant la réponse électromagnétique. L'épaisseur $d = 30 \text{ nm}$ des « U » est faible rapportée à cette longueur d'onde minimum et donc $d/\lambda \ll 1$. Les coefficients ainsi calculés permettent d'évaluer la sensibilité des mesures aux éléments de tenseurs à déterminer, et

de mettre en évidence d'éventuelles corrélations. En posant θ_s comme l'angle de réfraction dans le substrat, puis r_{p0} et r_{s0} comme la réflectivité du substrat nu, respectivement en polarisation p et s , on obtient :

$$r_p = r_{p0} - 2i \frac{n_s^2 \cos \theta_i}{(\cos \theta_s + n_s \cos \theta_i)^2} \left(\mathbf{b} - \frac{\cos^2 \theta_i}{n_s^2} \mathbf{a} \right) \left(\frac{d}{\lambda} \right) + O \left\{ \left(\frac{d}{\lambda} \right)^2 \right\} \quad (3.11)$$

$$r_s = r_{s0} + 2i \frac{\cos \theta_i}{(\cos \theta_s + n_s \cos \theta_i)^2} (\mathbf{u}(n_s^2 \cos^2 \theta_i) - \mathbf{v}) \left(\frac{d}{\lambda} \right) + O \left\{ \left(\frac{d}{\lambda} \right)^2 \right\} \quad (3.12)$$

$$\text{avec } r_{p0} = \frac{\cos \theta_s - n_s \cos \theta_i}{\cos \theta_s + n_s \cos \theta_i} ; r_{s0} = \frac{\cos \theta_i - n_s \cos \theta_s}{\cos \theta_i + n_s \cos \theta_s} \text{ et } \cos \theta_s = \sqrt{1 - ((\sin \theta_i)/n_s)^2} \quad (3.13)$$

Les coefficients de réflexion s'écrivent comme la réflectivité du substrat nu additionné d'un terme en d/λ , et qui dépend de l'angle d'incidence θ_i , de l'indice optique du substrat n_s et des éléments de tenseurs constitutifs.

Le coefficient r_p à l'azimut 0° ne permet de sonder que les éléments ε_{xx} et ε_{zz} . En faisant des mesures à différents angles d'incidence on doit pouvoir lever la corrélation entre ε_{xx} et ε_{zz} , grâce à la dépendance de ε_{zz} avec $\sin^2 \theta_i$. Il est toutefois nécessaire de faire des mesures dans une large gamme d'angles d'incidence, sans quoi la sensibilité à ε_{zz} est faible.

La première remarque que l'on peut faire sur le coefficient r_s est qu'il dépend bien entendu de ε_{yy} puisque E_s est aligné sur l'axe y , mais qu'il dépend également d'un terme κ_{yz}/μ_{zz} puisque la composante z du champ \vec{B} de l'onde est sensible aux éléments κ_{yz} et μ_{zz} . Ce qui est moins intuitif, c'est que même en incidence normale cette dépendance en κ_{yz}/μ_{zz} apparait alors que le champ \vec{B} n'a plus de composante selon z . Une onde électromagnétique est en fait sensible à la chiralité κ_{yz} si au moins une de ses deux composantes E_y ou H_z est non nulle. La seule configuration favorable en incidence normale est le coefficient r_x (c'est-à-dire r_p à l'azimut 0°). Quant à la contribution de μ_{zz} , on verra qu'elle apparait systématiquement comme un terme modérateur de la chiralité. Au final, il est nécessaire de prendre en compte la chiralité et la perméabilité pour déterminer correctement ε_{yy} , et une mesure à un seul angle d'incidence est insuffisante. En multipliant les mesures à différents angles d'incidence, il devrait être possible de décorrélérer ε_{yy} , κ_{yz} et μ_{zz} avec les mêmes réserves que pour les mesures de r_p et en notant qu'une corrélation entre trois variables est beaucoup plus complexe à lever qu'entre deux.

3.2.2.2. MATRICE DELTA POUR LA DIRECTION y

Toujours sans tenir compte de la dispersion spatiale, on s'intéresse au plan d'incidence (y, z) qui contient le deuxième axe optique y , et qui correspond à l'azimut 90° . La matrice $\bar{\Delta}$ doit garder une forme assez simple à l'azimut 90° et ainsi apporter une information supplémentaire pour résoudre le problème de la détermination des éléments de tenseurs ; elle s'écrit comme suit :

$$\bar{\Delta}(90^\circ) = \begin{bmatrix} 0 & 1 - \frac{\sin^2 \theta_i}{\varepsilon_{zz}} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{yy} - \frac{\kappa_{yz}^2}{\mu_{zz}} & 0 & i \frac{\kappa_{yz}}{\mu_{zz}} \sin \theta_i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -i \frac{\kappa_{yz}}{\mu_{zz}} \sin \theta_i & 0 & \varepsilon_{xx} - \frac{\sin^2 \theta_i}{\mu_{zz}} & 0 \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

ou sous une forme plus compacte : $\bar{\Delta}(90^\circ) = \begin{bmatrix} 0 & \mathbf{a} & 0 & 0 \\ \mathbf{b}' & 0 & \mathbf{c} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{u} \\ -\mathbf{c} & 0 & \mathbf{v}' & 0 \end{bmatrix}$ (3.15)

$$\mathbf{b}' = \varepsilon_{yy} - \frac{\kappa_{yz}^2}{\mu_{zz}} \quad ; \quad \mathbf{v}' = \varepsilon_{xx} + \frac{\sin^2 \theta}{\mu_{zz}}$$

$$\mathbf{c} = i \frac{\kappa_{yz}}{\mu_{zz}} \sin \theta$$

On remarque immédiatement que les éléments Δ_{23} et Δ_{41} sont non nuls, ce qui indique qu'à l'azimut 90° il y a, en incidence oblique, de la conversion de polarisation, induite par la chiralité. Il est donc possible de déterminer sans ambiguïté le rapport κ_{yz}/μ_{zz} en mesurant les coefficients r_{ps} et r_{sp} , à priori égaux. En combinant des mesures aux azimuts 0 et 90° , on peut lever la corrélation entre ε_{yy} et κ_{yz}^2/μ_{zz} constatée à l'azimut 0° . Quant aux éléments des blocs diagonaux de (3.14), ils gardent globalement la même forme, mais les corrélations sont différentes : le quadrant contenant \mathbf{a} et \mathbf{b}' indique des corrélations entre ε_{yy} , κ_{yz}^2/μ_{zz} et $\sin^2 \theta_i/\varepsilon_{zz}$. Ces trois termes ont été isolés précédemment, et ce quadrant montre que la mesure de r_p permet d'améliorer la décorrélation globale. Enfin, la corrélation indiquée par le terme \mathbf{v}' entre ε_{xx} et $\sin^2 \theta_i/\mu_{zz}$ laisse entrevoir la possibilité d'obtenir μ_{zz} , avec encore une fois des réserves en raison de la nécessité de faire des mesures suivant une large gamme d'angles d'incidence. Finalement, les corrélations compliquées peuvent être levées par la combinaison de mesures aux deux azimuts. Il est intéressant de noter que la conversion de

polarisation disparaît en incidence normale. On retrouve dans ces conditions la matrice $\overline{\overline{\Delta}}(0^\circ)$, avec les rôles de p et s intervertis, et donc les mêmes réserves sur la possibilité de déterminer des constantes optiques effectives.

A l'azimut 90° , les développements limités (3.11) et (3.12) pour obtenir r_p et r_s deviennent trop compliqués à cause de la conversion de polarisation ; ils ne permettraient pas par ailleurs de tirer davantage d'information sur la relation entre les éléments des tenseurs.

3.2.2.3. MATRICES DELTA PRENANT EN COMPTE LA DISPERSION SPATIALE

Nous avons vu au premier chapitre (§1.4) que la dispersion spatiale pouvait être suffisamment forte pour qu'on ne puisse pas définir de propriétés optiques effectives. Le critère qui se dégagait pour définir la limite de la dispersion spatiale entre des effets forts ou accommodables était la valeur du rapport de la taille t des résonateurs au pas du réseau a : $t/a \cong 0,5$. En deçà de cette valeur, le couplage entre résonateurs est suffisamment faible pour qu'on puisse prétendre rendre compte les effets de la dispersion spatiale dans des éléments de tenseurs constitutifs supplémentaires. L'échantillon qu'on étudie ici, présenté sur la fig. 3.8 est un cas limite : Le rapport t/a pour le réseau de résonateurs en « U » vaut 0,55 dans la direction x et 0,45 dans la direction y .

La dispersion spatiale a pour effet de coupler entre eux tous les champs électromagnétiques impliquées dans les résonances, c'est-à-dire les composantes D_x , D_y et B_z aux composantes E_x , E_y et H_z . Certaines composantes sont déjà directement couplées par l'effet local des résonances ; la dispersion spatiale nous conduit à introduire à minima deux éléments de tenseur supplémentaires κ_{xz} et ε_{xy} . Les équations constitutives d'un réseau de résonateurs en « U » spatialement dispersif sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \vec{E} + \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i\kappa_{xz} \\ 0 & 0 & -i\kappa_{yz} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \vec{H} \\ \vec{B} &= \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ i\kappa_{yz} & i\kappa_{zy} & 0 \end{bmatrix} \vec{E} + \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{zz} \end{bmatrix} \vec{H} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Avec ces nouveaux tenseurs, les matrices $\overline{\overline{\Delta}}$ aux azimuts 0° et 90° deviennent :

$$\bar{\bar{\Delta}}(0^\circ) = \begin{bmatrix} 0 & 1 - \frac{(\sin \theta_i)^2}{\varepsilon_{zz}} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{xx} - \frac{\kappa_{xz}^2}{\mu_{zz}} & 0 & \varepsilon_{xy} - \frac{\kappa_{xz}}{\mu_{zz}}(\kappa_{yz} + i \sin \theta_i) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \varepsilon_{xy} - \frac{\kappa_{xz}}{\mu_{zz}}(\kappa_{yz} - i \sin \theta_i) & 0 & \varepsilon_{yy} - \frac{\kappa_{yz}^2 + \sin^2 \theta_i}{\mu_{zz}} & 0 \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

$$\bar{\bar{\Delta}}(90^\circ) = \begin{bmatrix} 0 & 1 - \frac{\sin^2 \theta_i}{\varepsilon_{zz}} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{yy} - \frac{\kappa_{yz}^2}{\mu_{zz}} & 0 & -\varepsilon_{xy} + \frac{\kappa_{yz}}{\mu_{zz}}(\kappa_{xz} + i \sin \theta_i) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -\varepsilon_{xy} + \frac{\kappa_{yz}}{\mu_{zz}}(\kappa_{xz} - i \sin \theta_i) & 0 & \varepsilon_{xx} - \frac{\kappa_{xz}^2 + \sin^2 \theta_i}{\mu_{zz}} & 0 \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

On peut remarquer une différence avec les matrices précédentes : quels que soient l'angle azimutal et l'angle d'incidence, on peut s'attendre à observer une conversion de polarisation, y compris en incidence normale. Le raisonnement qu'on a fait à partir du théorème de réciprocité et des symétries des tenseurs constitutifs ne tient plus car la prise en compte de la dispersion spatiale par de nouveaux éléments de tenseur détruit la symétrie σ_x qui a été présenté dans la partie précédente (§3.2.1.1). La dispersion spatiale doit donc se manifester par une conversion de polarisation à l'azimut 0° , avec $r_{ps} \neq r_{sp} \neq 0$.

Par ailleurs, toutes les corrélations entre les éléments de tenseur sont complexes et il ne semble plus vraiment possible de les décorrélérer. Toutefois, on pourra s'appuyer sur toute l'analyse faite pour les tenseurs sans dispersion spatiale si la dispersion spatiale est faible, i.e. $(\kappa_{xz}, \varepsilon_{xy}) \ll \kappa_{yz}$, pour déterminer des constantes optiques effectives comme nous allons le voir dans la partie expérimentale.

Notre analyse de propriétés des matrices $\bar{\bar{\Delta}}$ et la prise en compte des symétries particulières des tenseurs constitutifs permet de dégager les grandes lignes des protocoles de mesure, au niveau des angles d'incidence et d'azimut qui permettront une détermination expérimentale des effets optiques présents dans les réseaux de résonateurs en « U ». Les matrices (3.17) et (3.18) vont nous permettre de faire tous les calculs optiques pour la suite.

3.3. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Les résonateurs en « U » sont des structures largement étudiées depuis 2005, l'ellipsométrie généralisée va nous permettre une approche à la fois qualitative et quantitative des propriétés optiques découlant des résonances que l'approche numérique et théorique qui a été présentée nous a permis d'anticiper. L'échantillon mesuré est celui dont la fabrication a été présentée au chapitre précédent (§2.1.2) et qui a fait l'objet de la simulation HFSS présentée au début de ce chapitre (§3.1). La fig. 3.8 montre une image MEB de ce réseau de résonateurs en « U ».

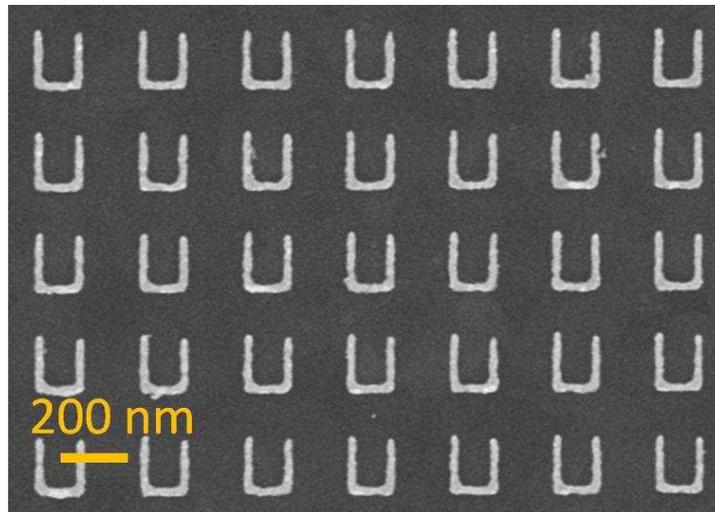


Fig. 3.8 : Image MEB de l'échantillon étudié dans ce chapitre.

L'ellipsométrie ne permet pas de mesurer directement les coefficients de Fresnel, mais le rapport entre ces coefficients. L'avantage est que les mesures se font en une seule étape et un seul point de l'échantillon, sans nécessiter de référence en intensité. L'inconvénient est qu'on rajoute des corrélations entre les éléments de tenseurs dont dépendent r_p , r_s , r_{ps} et r_{sp} par rapport à des mesures directes de ces coefficients. C'est la multiplication des angles d'incidence et d'azimut qui permettent de pallier à cela. On présente les résultats des mesures d'ellipsométrie généralisée sous la forme Mueller-Jones qui a deux avantages : d'une part, c'est un résultat en termes d'intensité lumineuse, qui est la grandeur physique directement mesurée et qui contient aussi l'information sur la phase de la lumière. D'autre part, la propriété importante $r_{ps} = r_{sp}$ est directement visible dans la matrice de Mueller (eq. 3.10), contrairement à la présentation en matrice de Jones ellipsométrique (eq. 2.20).

3.3.1. RÉALISATION DES MESURES ELLIPSOMÉTRIQUES

Les mesures d'ellipsométrie généralisée ont été effectuées à l'aide de l'ellipsomètre V-VASE (J.A. Woolam) présenté au chapitre précédent (§2.4.4.2). On a vu dans la partie précédente que la multiplication des angles d'incidence permettait de mieux déterminer les tenseurs optiques du métamatériau, cependant il existe des limites expérimentales à la gamme d'angles d'incidence θ_i accessibles. La limite inférieure de 17° est dictée par l'encombrement des bras source et détecteur et la limite supérieure de θ_i est liée à la taille de l'échantillon : le spot produit par le bras source de l'ellipsomètre a un diamètre de $260 \mu m$, à rapporter aux $(320 \times 320) \mu m^2$ de l'échantillon. En incidence normale cette configuration permet au spot de ne sonder que la zone d'intérêt sur le substrat. Toutefois, en augmentant l'angle d'incidence, le spot s'ovalise et une partie du faisceau incident éclaire une portion du substrat sans « U » ; ainsi la fraction du spot utile est réduite. Cet effet ne gêne pas l'observation de la signature des effets optiques sur les matrices de Mueller, mais il devra être pris en compte dans les calculs du modèle de couche mince. Au final, on choisit de se limiter à 50° d'incidence pour les mesures ellipsométriques. On a donc fait une série de mesures à 20° , 30° , 40° et 50° d'incidence, dans la gamme spectrale $500 - 1700 \text{ nm}$ par pas de 10 nm . On a vu que les azimuts 0° et 90° étaient particulièrement pertinents pour la détermination des propriétés optiques effectives, c'est donc à ces azimuts que les mesures ont été faites. On y a adjoint les mesures à l'azimut intermédiaire de 45° , afin de contraindre davantage le modèle. L'élément de matrice de Mueller M_{11} est l'intensité totale mesurée ; il n'est pas présenté et tous les autres éléments de matrice sont normalisés par rapport à cet élément. Les éléments présentés sont donc des intensités réduites, sans dimension.

L'alignement précis du plan d'incidence de l'ellipsomètre avec l'un des axes optiques de l'échantillon n'est pas trivial ; il n'est pas possible de chercher une direction sans conversion de polarisation, puisque cela n'existe pas pour ce type d'échantillon comme nous l'avons vu au §2.2.3. A l'azimut 0° , l'influence complexe de la dispersion spatiale fait qu'il ne doit pas y avoir de relation particulière entre r_{ps} et r_{ps} ; en revanche à l'azimut 90° la chiralité κ_{yz} doit dominer la conversion de polarisation avec $r_{ps} = r_{sp}$ si on néglige la dispersion spatiale. On fait donc un repérage grossier de l'azimut 90° puis on fait plusieurs mesures de part et d'autre de cet azimut. L'azimut 90° vrai est celui pour lequel on observe le corollaire de $r_{ps} \cong r_{sp}$, c'est-à-dire $M_{13} \cong M_{31}$ et $M_{23} \cong M_{32}$. La fig. 3.9 présente ces éléments de matrice pour cinq azimuts différents, de 122° à 126° . La référence de ces angles est celle de la platine goniométrique sur laquelle l'échantillon était fixé avec une orientation aléatoire. On voit que les courbes des éléments de matrice sont quasiment superposés à l'azimut de la

platine 124° ; cet azimut correspond par conséquent au plan d'incidence yz et à l'azimut vrai 90° .

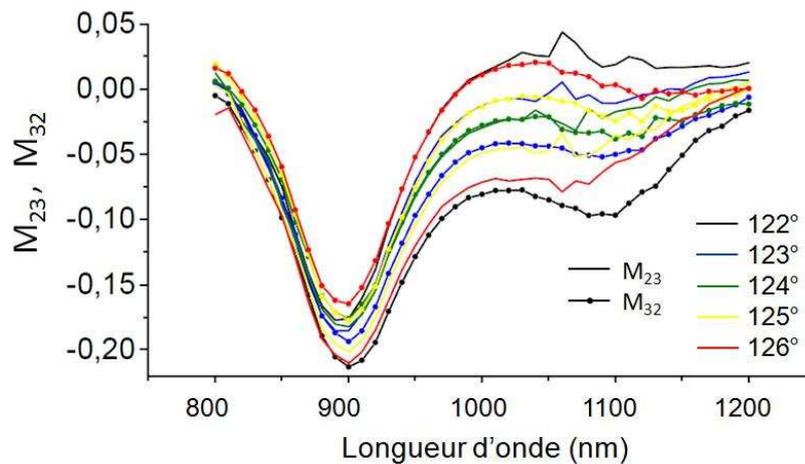


Fig. 3.9 : Éléments de matrice M_{23} et M_{32} en fonction de la longueur d'onde de la lumière à 40° d'incidence pour cinq plans d'incidence autour de l'azimut identifié comme l'azimut 90° .

La figure fig. 3.10 présente les éléments de matrice mesurés de façon synthétique à l'azimut 90° . Tous les éléments de la matrice sont normalisés par rapport à l'élément M_{11} qui définit la réflectivité pour une lumière non polarisée et qui n'est pas présenté. Toutes les valeurs des éléments de matrice sont dans l'intervalle $[-1 ; 1]$. L'échelle de couleurs permet d'avoir une vision qualitative de chaque élément sur toute la gamme spectrale et sur toute la gamme d'angles d'incidence. La couleur verte indique une valeur nulle. Les éléments des blocs diagonaux M_{12} , M_{21} , M_{33} et M_{34} présentent des variations importantes sur tout le spectre et toute la gamme d'angles d'incidence. Elles sont liées à la réponse de l'ITO et de la couche de résonateurs. L'élément M_{22} vaut 1 aux extrémités du spectre ; c'est sa valeur théorique pour un échantillon qui ne produit pas de conversion de polarisation. Il présente par contre des variations sur la bande $800 - 1200 \text{ nm}$, qui correspond aux longueurs d'onde des résonances d'ordre deux et trois. Les éléments des blocs non diagonaux M_{13} , M_{14} , M_{23} , M_{24} , M_{31} et M_{32} ont une valeur proche de zéro sauf dans la même bande spectrale des résonances. On a vu que ces blocs sont liés à l'intensité de la conversion de polarisation, tout comme le bloc M_{22} ; tout laisse donc à penser que les résonances de « U » sont à l'origine de cette conversion par l'intermédiaire du couplage magnétoélectrique et de la dispersion spatiale.

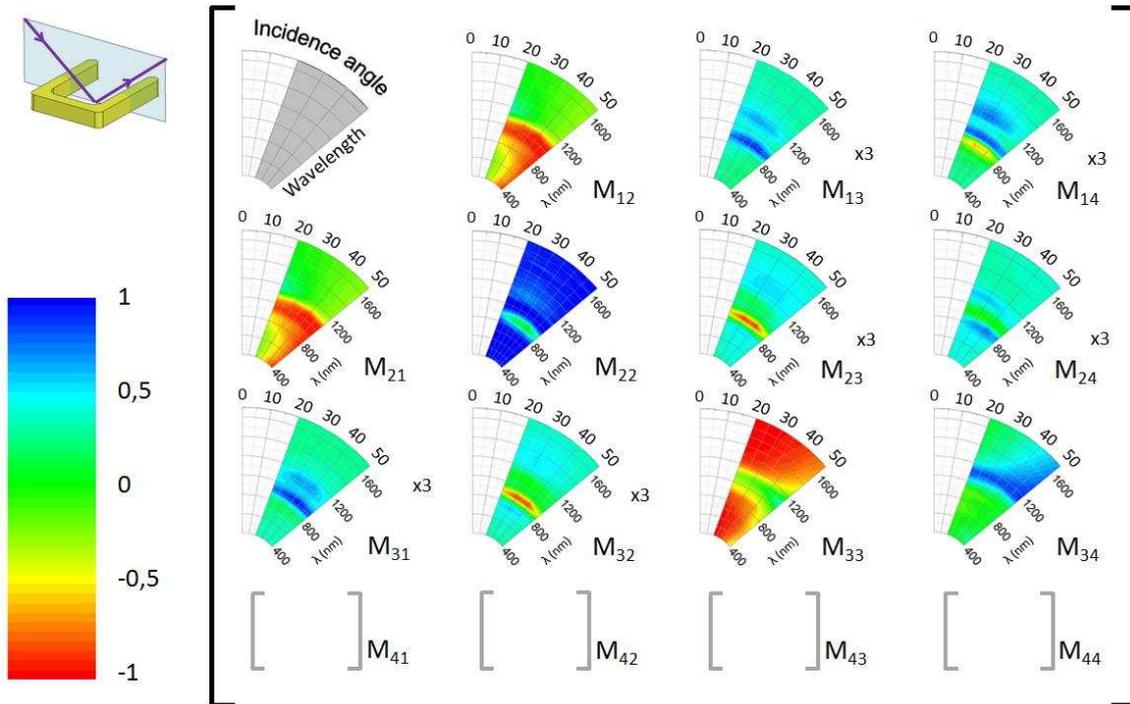


Fig. 3.10 : Matrices de Mueller mesurées selon les angles d'incidence de 20 à 50° à l'azimut 90°. L'échelle radiale est la longueur d'onde de la lumière, l'échelle angulaire correspond à l'angle d'incidence. Chaque élément est normalisée par l'élément M_{11} les valeurs des éléments de matrice sont représentés suivant une échelle de couleurs, elle est amplifiée d'un facteur trois pour les blocs non-diagonaux. Pour l'élément M_{22} , c'est l'écart par rapport à l'unité qui est multiplié par un facteur quarante.

La matrice de Mueller mesurée à l'azimut 0° est présentée sur la fig. 3.11. Les blocs diagonaux montrent ici aussi des variations sur toute la gamme spectrale ; elles sont aussi liées à la réponse de l'ITO et de la couche de résonateurs. L'élément M_{22} est très peu différent de l'unité. Les blocs non-diagonaux ont une intensité maximale plus faible qu'à l'azimut 90°, mais toujours nulle en dehors de la bande 800 – 1200 nm.

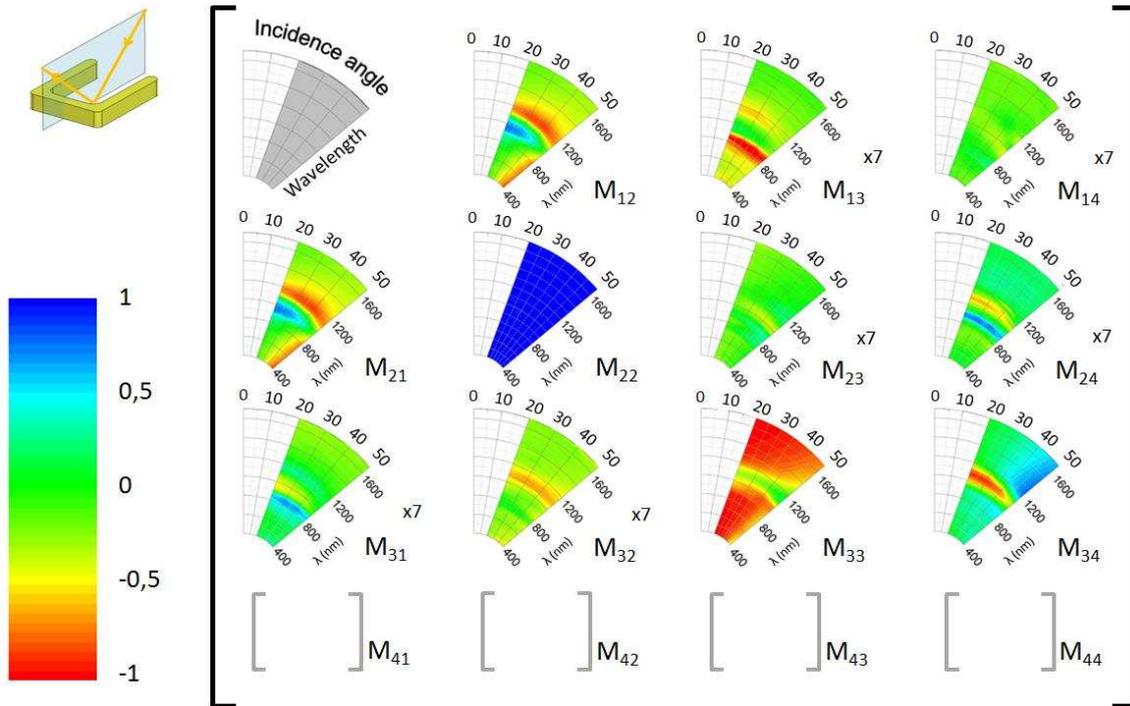


Fig. 3.11 : Matrices de Mueller mesurées selon les angles d'incidence de 20 à 50° à l'azimut 0°. L'échelle radiale est la longueur d'onde de la lumière, l'échelle angulaire correspond à l'angle d'incidence. La valeur des éléments de matrice est représentée suivant une échelle de couleurs, elle est amplifiée d'un facteur sept pour les blocs non-diagonaux. Pour l'élément M_{22} , c'est l'écart par rapport à l'unité qui est multiplié par un facteur quarante.

Enfin, la fig. 3.12 présente la matrice de Mueller mesurée à l'azimut 45°. Tous les éléments de matrice présentent des variations importantes, y compris les éléments des blocs non-diagonaux ce qui indique une conversion de polarisation très intense. A cet azimut, la lumière est à son maximum de sensibilité à l'anisotropie $\epsilon_{xx}/\epsilon_{yy}$. C'est cette anisotropie qui est responsable de la conversion de polarisation.

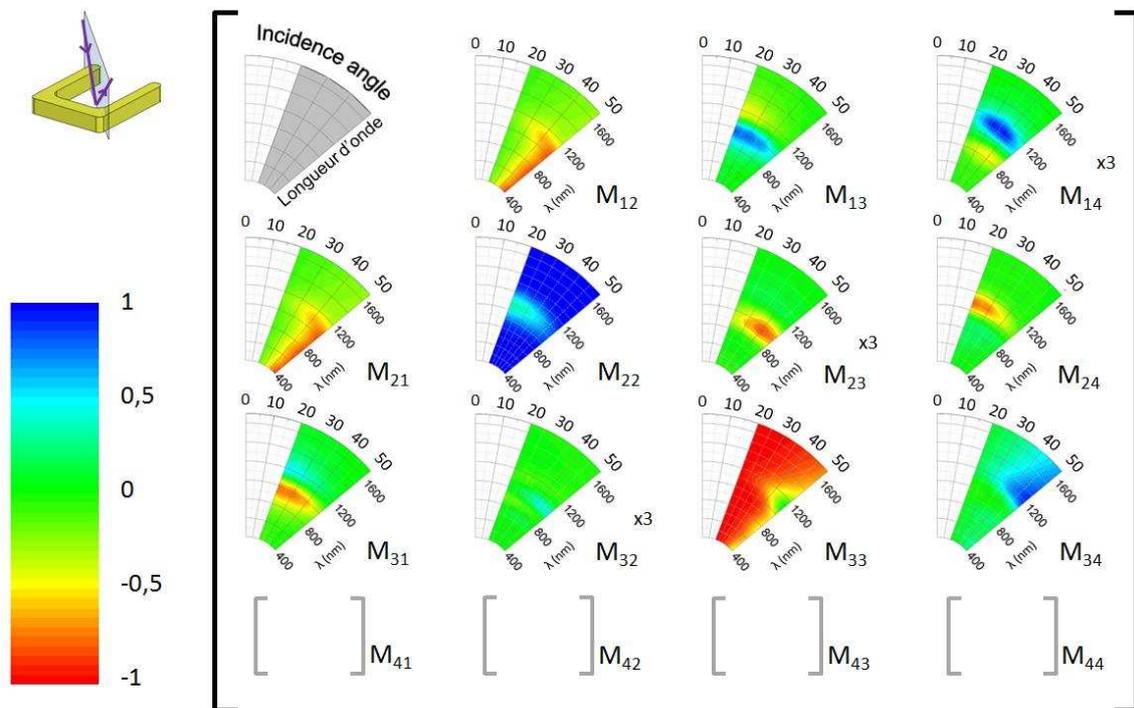


Fig. 3.12 : Matrices de Mueller mesurées selon les angles d'incidence de 20 à 50° à l'azimut 45°. L'échelle radiale est la longueur d'onde de la lumière, l'échelle angulaire correspond à l'angle d'incidence. La valeur des éléments de tous les éléments de matrice est représentée suivant une même échelle de couleurs.

3.3.2. MISE EN ÉVIDENCE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES PARTICULIÈRES

L'analyse numérique, associée à une étude formelle des propriétés optiques par l'intermédiaire des matrices $\bar{\Delta}$ nous a permis de prévoir un comportement chiral pour notre échantillon, ainsi qu'un effet de dispersion spatiale. Un examen des matrices de Mueller mesurées sur notre échantillon va nous permettre de les mettre clairement en évidence.

3.3.2.1. MISE EN ÉVIDENCE DU COUPLAGE MAGNÉTOÉLECTRIQUE

On a vu dans l'analyse de la matrice $\bar{\Delta}$ à l'azimut théorique 90° que l'égalité des conversions de polarisation $r_{ps} = r_{sp}$ était la signature de la chiralité intrinsèque des « U ». On a utilisé cette hypothèse pour aligner au mieux le faisceau de l'ellipsomètre sur l'axe optique y en utilisant le corollaire (3.5) qui se traduit dans nos mesures par une égalité entre les éléments M_{13} et M_{31} d'une part, puis M_{23} et M_{32} d'autre part. Cela constituait une validation de fait de l'hypothèse d'une chiralité beaucoup plus intense que la dispersion spatiale. La fig. 3.13 présente le tracé de ces éléments de matrice pour l'angle d'incidence égal à 40°.

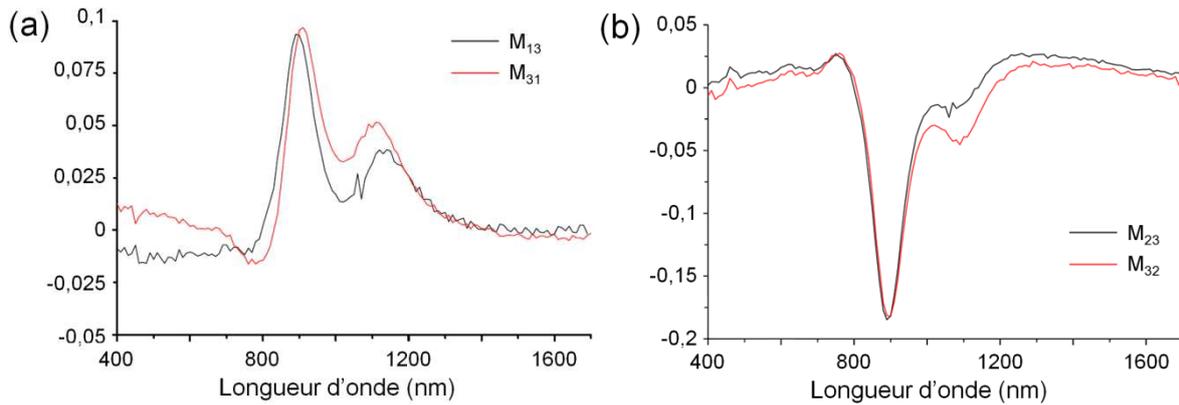


Fig. 3.13 : Éléments des matrices de Mueller M_{13} , M_{31} (a) et M_{23} , M_{32} (b) mesurés en fonction de la longueur d'onde de la lumière, à l'azimut 90° et pour un angle d'incidence de 40° .

Les quatre courbes montrent toutes un extrémum absolu à 900 nm ; ainsi qu'un extrémum local vers 1100 nm . Ces deux longueurs d'onde correspondent respectivement aux fréquences du mode de résonance d'ordre trois et au mode fondamental, qui sont susceptibles de générer un couplage magnétoélectrique comme on l'a vu plus haut (§3.1.2). Le mode d'ordre cinq, attendu vers 730 nm pourrait être à l'origine des extrema très ténus visibles à cette longueur d'onde. Si ces mesures montrent sans ambiguïté un couplage magnétoélectrique, on ne peut préjuger de l'intensité précise de cet effet car la valeur des éléments de matrice de Mueller présentés dépend du rapport κ_{yz}/μ_{zz} . Enfin, l'écart entre les courbes est attribué principalement à la dispersion spatiale ; mais il peut être dû également en partie à un décalage résiduel du plan d'incidence par rapport à l'axe optique Oy . La fig. 3.14 présente les éléments de matrice en regard l'un de l'autre pour toute la gamme d'angles d'incidence ; on voit que l'égalité subsiste et donc la mise en évidence de la chiralité peut être étendue aux autres angles d'incidence. On constate que les minima sur les spectres M_{23} et M_{32} vers 900 nm , associés à la chiralité ne présentent aucun décalage quand on fait varier l'angle d'incidence θ , cela constitue un argument fort pour affirmer que ce mode de résonance ne dépend pas de θ et qu'il est possible de définir un modèle de milieu effectif valable quelque soit θ .

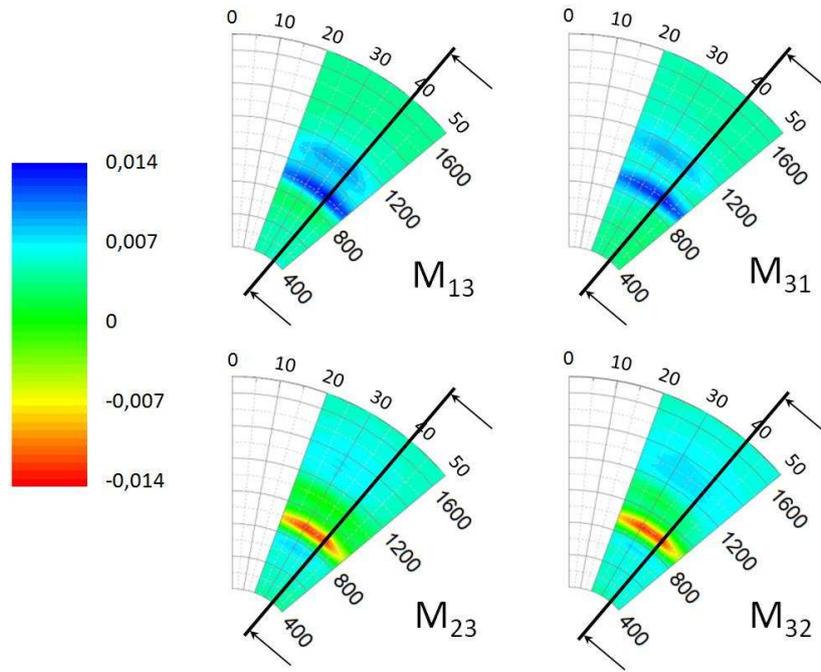


Fig. 3.14 : Éléments des matrices de Mueller M_{13} et M_{31} (haut) ; puis M_{23} et M_{32} (bas) mesurés à l'azimut 90° en échelle de couleurs en fonction de la longueur d'onde de la lumière et de l'angle d'incidence la ligne noire surligne l'angle d'incidence 40° , dont la mesure est tracée dans la fig. 3.13.

3.3.2.2. MISE EN ÉVIDENCE DE LA DISPERSION SPATIALE

Si le couplage magnétoélectrique κ_{yz} est clairement mis en évidence à l'azimut 90° , il ne contribue pas directement à la conversion de polarisation à l'azimut 0° . En conséquence, en l'absence de dispersion spatiale les coefficients r_{ps} et r_{sp} ainsi que les éléments des blocs non diagonaux des matrices de Mueller doivent être nuls à l'azimut 0° . Or, ce n'est pas le cas, comme on l'a vu dans la procédure d'alignement du plan d'incidence de l'ellipsomètre sur les axes optiques des « U » : il n'y n'existe pas d'azimut auquel la conversion de polarisation s'annule. La fig. 3.15 présente les éléments M_{13} , M_{31} , M_{23} et M_{32} mesurés à 40° d'incidence. On voit que $M_{13} \neq M_{31}$ et $M_{23} \neq M_{32}$, ce qui signifie que $r_{ps} \neq r_{sp}$. La forme des blocs non-diagonaux de la matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ (3.17) ainsi que l'absence de symétrie dans l'ensemble des tenseurs constitutifs permettent d'attribuer cette conversion de polarisation à la dispersion spatiale. On constate qu'il y a un rapport d'environ un à dix entre les intensités de ces éléments des matrices mesurés aux azimuts 0 et 90° . Cela confirme l'hypothèse de dispersion spatiale faible par rapport à la bianisotropie κ_{yz} . Par ailleurs, les éléments de matrice de Mueller de la fig. 3.15 semblent présenter une symétrie particulière : $M_{13} \cong -M_{31}$ et $M_{23} \cong M_{32}$. Toutefois, ces relations apparentes sont plutôt fortuites. Les éléments des tenseurs constitutifs dont dépendent M_{13} , M_{31} , M_{23} et M_{32} sont nombreux d'après l'expression des éléments des blocs non diagonaux de la matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ (3.18) et les corrélations

ne permettent pas d'y voir l'influence dominante d'un des éléments de tenseur. On n'a pour l'instant pas de moyen simple pour vérifier comment l'effet de la dispersion spatiale peut être prise en compte par les éléments de tenseurs, on ne peut donc pas valider ceux qu'on a introduit dans la première partie (§3.2.2.3).

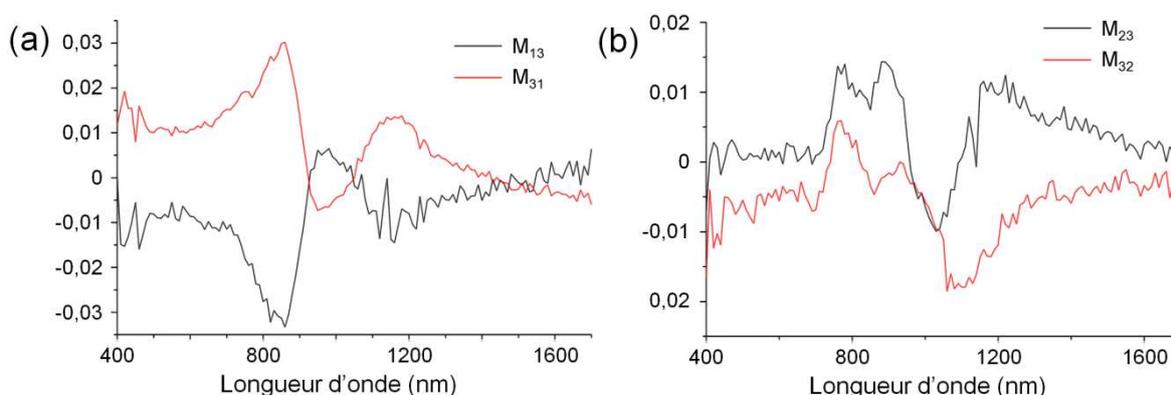


Fig. 3.15 : Éléments des matrices de Mueller M_{13} , M_{31} (a) et M_{23} , M_{32} (b) mesurés en fonction de la longueur d'onde de la lumière, à l'azimut 0° et pour un angle d'incidence de 40°

3.3.3. MODÈLE QUANTITATIF : AJUSTEMENT PAR DES OSCILLATEURS

Une analyse qualitative nous a permis de mettre en évidence le couplage magnétoélectrique intrinsèque des résonateurs en « U » puis la dispersion spatiale.

La méthode de calcul des matrices de Mueller à partir d'un modèle utilise la méthode de Berreman : La matrice $\bar{\Delta}$ est construite à partir des tenseurs constitutifs de la couche mince équivalente aux « U » ; puis de $\bar{\Delta}$ on déduit une matrice de transfert qui permet de calculer les champs à chaque interface entre deux couches de matériau ; enfin on extrait les coefficients de Fresnel et les données ellipsométriques de l'empilement par un produit des matrices de transfert. Le détail est présenté en annexe.

La procédure d'ajustement consistera à minimiser le carré de l'erreur entre cette matrice calculée à partir du modèle et la matrice mesurée.

3.3.3.1. PARAMÈTRES D'INFLUENCE DU MODÈLE

Il est nécessaire de limiter le nombre de paramètres à trouver par la procédure d'ajustement. Les caractéristiques de la couche d'ITO ont été fixées en amont (§2.4.4.5). L'épaisseur de la couche mince effective est fixée à la hauteur des résonateurs en « U », qui est de 30 nm . L'objectif est de déterminer tous les éléments des tenseurs constitutifs q_{ij} de cette couche sur la gamme spectrale mesurée. Seul l'élément ε_{zz} est fixé : aux angles

d'incidence utilisés, le champ E_p y est peu sensible et selon les simulations il ne présente pas de résonance particulière. On fixe donc comme formule de dispersion une loi de milieu effectif de type Maxwell-Garnett, calculée pour un mélange or/vide avec 12% d'or, ce qui correspond aux proportions déduites des images MEB. Les autres éléments q_{ij} sont principalement déterminés par les résonances de plasmon multipolaires, on leur attribue par conséquent à chacun une relation de dispersion correspondant à un oscillateur de Lorentz, qui est la forme la plus simple. Chaque oscillateur est caractérisé par trois ou quatre paramètres :

$$q_{ij}(E) = q_{0ij} + \frac{A_{ij}}{(E_{0ij}^2 - E^2) - i\gamma_{ij}E} \quad (3.19)$$

- q_{0ij} est un réel à déterminer pour les éléments ε_{xx} et ε_{yy}
- $q_{0ij} = 1$ pour l'élément μ_{zz}
- $q_{0ij} = 0$ pour les éléments ε_{xy} , κ_{yz} et κ_{xz}

Les valeurs de l'amplitude A_{ij} , de l'énergie E_{0ij} , et de l'élargissement γ_{ij} de chaque élément de tenseur seront déterminées par l'ajustement du modèle.

Au jeu de paramètres physiques à ajuster vont venir s'ajouter des paramètres liés aux incertitudes expérimentales. Le soin apporté à la réalisation de l'échantillon et des mesures ellipsométriques a permis de limiter les incertitudes, mais il reste deux types de conditions expérimentales qui n'ont pas pu être précisément déterminés. D'une part, les angles azimutaux exacts de la mesure ne sont déterminés qu'avec une incertitude estimée à environ $\pm 0,5^\circ$, comme on l'a vu dans l'étape d'alignement. On ajoute donc deux paramètres supplémentaires φ_0 et φ_{90} au jeu initial, ils correspondent à l'erreur angulaire aux deux azimuts 0° et 90° . D'autre part, on a vu que le spot que forme le faisceau incident sur l'échantillon est elliptique et recouvre en partie seulement la zone à mesurer, pour des angles d'incidence supérieurs à 35° . On mesure donc en réalité à la fois la matrice de Mueller de l'échantillon avec une fraction f de l'intensité lumineuse et la matrice de Mueller du substrat avec la fraction complémentaire $1 - f$. A cette fraction s'ajoute les interstices entre les seize zones effectivement gravées et le petit défaut vers le centre (§2.1.3). Il faut donc déterminer un paramètre $f_{\theta,\varphi}$ pour chaque couple (angle d'incidence θ ; angle azimutal φ). On corrige la matrice de Mueller calculée en faisant une moyenne pondérée avec une matrice de Mueller calculée pour le substrat couvert d'ITO seul :

$$\bar{\mathbf{M}}_{\text{modèle}} = f \cdot \bar{\mathbf{M}}_{U+ITO} + (1 - f) \bar{\mathbf{M}}_{ITO} \quad (3.20)$$

3.3.3.2. PROCÉDURE D'AJUSTEMENT DES MATRICES DE MUELLER

Le nombre de paramètres à déterminer est assez important : il y a dix-sept paramètres physiques pour les oscillateurs. Cela nécessite d'établir une stratégie car un ajustement à l'aveugle n'a aucune chance de converger vers un résultat correct. Pour notre problème, cette stratégie repose sur les liens entre les propriétés optiques et la forme des tenseurs optiques développés au §3.2.2. Quatre étapes successives sont nécessaires pour obtenir un bon accord entre calcul et mesures, et des paramètres réalistes.

On commence par supposer que la dispersion spatiale est faible comparée à l'effet direct des résonances de plasmon et à leurs contributions aux éléments de tenseurs, ce qui est justifié par la faible valeur des éléments de matrice de Mueller non diagonaux à l'azimut 0° : $(|M_{13}|; |M_{31}|; |M_{23}|; |M_{32}|) \ll (1; 1; 1; 1)$. On se trouve à nouveau dans le cas des matrices $\bar{\mathbf{A}}$ (3.9) et (3.14) et des tenseurs constitutifs (3.1). La première étape consiste à ajuster uniquement les paramètres des éléments de tenseur ε_{xx} et ε_{yy} . On choisit de n'intégrer dans le modèle que les deux résonances les plus fortes. Le mode d'ordre deux contribue à ε_{xx} et le mode d'ordre trois à ε_{yy} . Il y a par conséquent deux fois quatre paramètres à déterminer : valeurs asymptotiques q_0 , amplitudes des oscillateurs A , positions dans le spectre d'énergie E_0 et élargissements γ . Les fractions d'intensité utiles $f_{\theta,\varphi}$ sont également variées pour les huit couples $(\theta; \varphi)$. Seuls les éléments des blocs diagonaux des matrices de Mueller aux azimuts 0° et 90° sont ajustés, mais tous les angles d'incidence sont pris en compte. Les valeurs de départ des paramètres des oscillateurs sont déduites des courbes de courant total moyen $\langle I \rangle$ issues du calcul HFSS (fig. 3.2b et fig. 3.5b), du mode d'ordre deux pour ε_{xx} et du mode d'ordre trois pour ε_{yy} . Les valeurs de départ de l'énergie E_0 correspondent aux maxima du courant total et l'amplitude A et l'élargissement γ sont estimés d'après ces mêmes courbes. La fig. 3.16 montre les valeurs des deux matrices avec une superposition des calculs et des mesures pour le seul angle d'incidence 40° . L'ajustement des valeurs calculées et mesurées sur les blocs diagonaux des deux matrices est bon. Les éléments des blocs non diagonaux calculés sont nuls car le modèle ne prévoit pas encore de conversion de polarisation. L'examen des blocs diagonaux des matrices $\bar{\mathbf{A}}$ (3.9) et (3.14) montre que les valeurs obtenues sont biaisées étant donné

que la chiralité κ_{xz} n'est pas prise en compte dans le modèle. On obtient néanmoins des valeurs approchées de ε_{xx} et ε_{yy} .

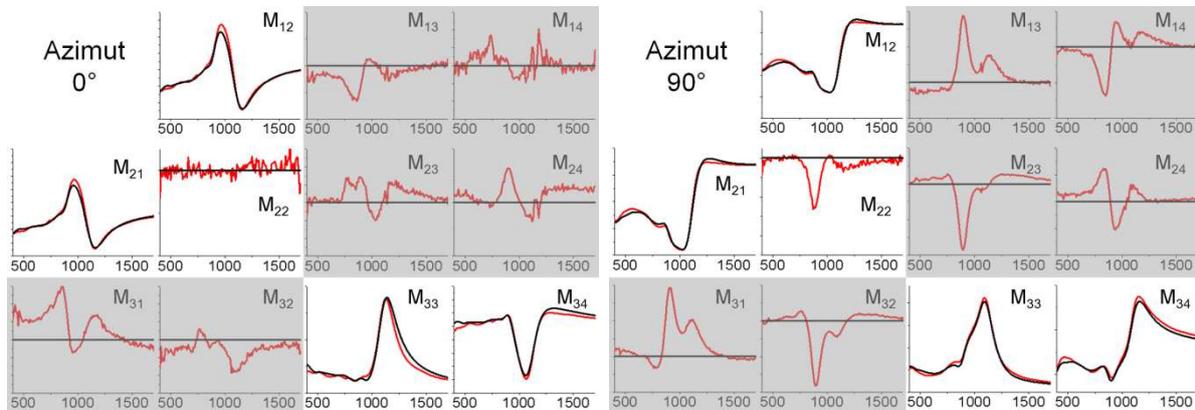


Fig. 3.16 : Éléments des matrices de Mueller en fonction de la longueur d'onde de la lumière, mesurés (rouge) et calculés d'après le modèle ajusté à la première étape (noir), aux azimuts 0° et 90° à 40° d'incidence. L'échelle d'intensité est arbitraire ; les éléments de matrice grisés n'ont pas été inclus dans l'ajustement.

La seconde étape va permettre une détermination approchée des éléments κ_{yz} et μ_{zz} . On a vu que la conversion de polarisation à l'azimut 90° était la signature de la bianisotropie. La matrice $\bar{\Delta}$ à cet azimut (3.14) indique que c'est le rapport κ_{yz}/μ_{zz} qui détermine l'amplitude de cette conversion. On va donc faire varier les paramètres A et γ de chaque oscillateur associé à ces deux éléments, en ajustant uniquement les données des blocs non diagonaux des matrices de Mueller à l'azimut 90° . La valeur de E_0 est fixée à celle obtenue pour l'oscillateur ε_{yy} , étant donné que ces trois éléments de tenseurs sont associés à la résonance d'ordre trois et enfin les paramètres obtenus lors de la première étape sont figés pendant l'ajustement. La fig. 3.17 montre les valeurs des deux matrices avec une superposition des calculs et des mesures, toujours à 40° d'incidence. On obtient un bon ajustement des éléments des blocs non diagonaux à l'azimut 90° simplement en introduisant la chiralité κ_{yz} et la perméabilité effective μ_{zz} . Ces éléments de tenseurs ne modifient que peu les autres valeurs calculées ; en particulier les éléments des blocs non diagonaux à l'azimut 0° restent nuls car le modèle ne prévoit pas de conversion de polarisation.

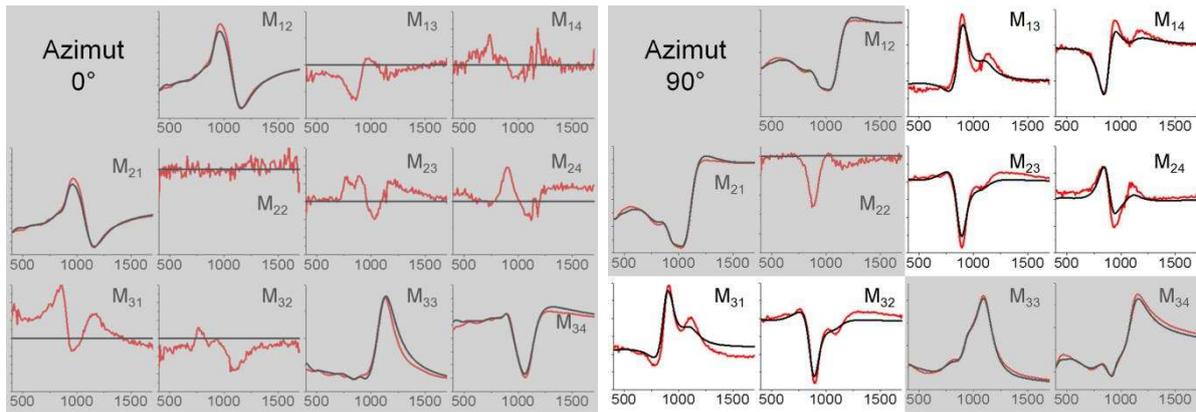


Fig. 3.17 : Éléments des matrices de Mueller en fonction de la longueur d'onde de la lumière, mesurés (rouge) et calculés d'après le modèle ajusté à la seconde étape (noir), aux azimuts 0° et 90° à 40° d'incidence. L'échelle d'intensité est arbitraire ; les éléments de matrice grisés n'ont pas été inclus dans l'ajustement.

La troisième étape va conduire à évaluer les éléments de tenseurs associés à la dispersion spatiale ; on se place dans le cadre des tenseurs (3.16) et des matrices $\bar{\Delta}$ (3.17) et (3.18). La méthodologie est identique à celle de l'étape précédente : la conversion de polarisation observée à l'azimut 0° est l'empreinte des éléments de tenseurs κ_{xz} et ε_{xy} ; on va donc ajuster les paramètres A , E_0 et γ de chaque oscillateur associé à ces deux éléments et les seules données utilisées seront celles des blocs non diagonaux des matrices de Mueller à l'azimut 0° . L'amplitude de la conversion de polarisation observée est toutefois très faible, et peut être due à l'anisotropie $\varepsilon_{xx}/\varepsilon_{yy}$ si il y avait un décalage résiduel dans l'azimut réglé pour la mesure avec l'azimut 0° ; on fera donc varier également le paramètre d'erreur azimutale φ_0 . La fig. 3.18 montre les valeurs des deux matrices avec une superposition des calculs et des mesures, toujours à 40° d'incidence. Les deux oscillateurs ajoutés permettent de bien ajuster les éléments des blocs non diagonaux à l'azimut 0° . A nouveau on voit que l'ajout de ces oscillateurs ne modifie quasiment pas les autres éléments de matrices calculés.

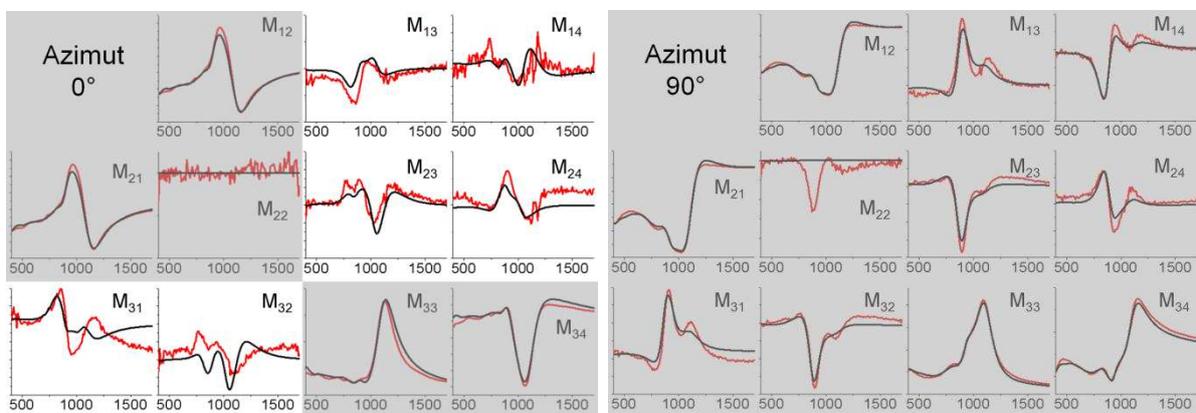


Fig. 3.18 : Éléments des matrices de Mueller en fonction de la longueur d'onde de la lumière, mesurés (rouge) et calculés d'après le modèle ajusté à la troisième étape (noir), aux azimuts 0° et 90° à 40° d'incidence. L'échelle d'intensité est arbitraire ; les éléments de matrice grisés n'ont pas été inclus dans l'ajustement.

Ces trois premières étapes nous ont permis de définir des valeurs approchées pour tous les paramètres du modèle. L'étape finale consiste à laisser libres l'ensemble des paramètres physiques et expérimentaux du modèle, en ajustant l'ensemble des matrices de Mueller aux deux azimuts. Les mesures faites à l'azimut 45° sont introduites dans la procédure d'ajustement afin de contraindre encore davantage le modèle.

3.3.3.3. RÉSULTAT DE L'AJUSTEMENT DU MODÈLE

Les résultats finaux de toute la procédure d'ajustement sont tout d'abord présentés de façon synthétique pour les matrices mesurées aux azimuts 0° et 90° et pour tous les angles d'incidence sur les fig. 3.19 et fig. 3.20. L'ajustement est très bon sur tous les éléments de matrice et tous les angles d'incidence.

La fig. 3.21 présente ensuite le résultat de façon plus quantitative sur les trois matrices de Mueller aux azimuts 0° , 45° et 90° pour le seul angle d'incidence 40° .

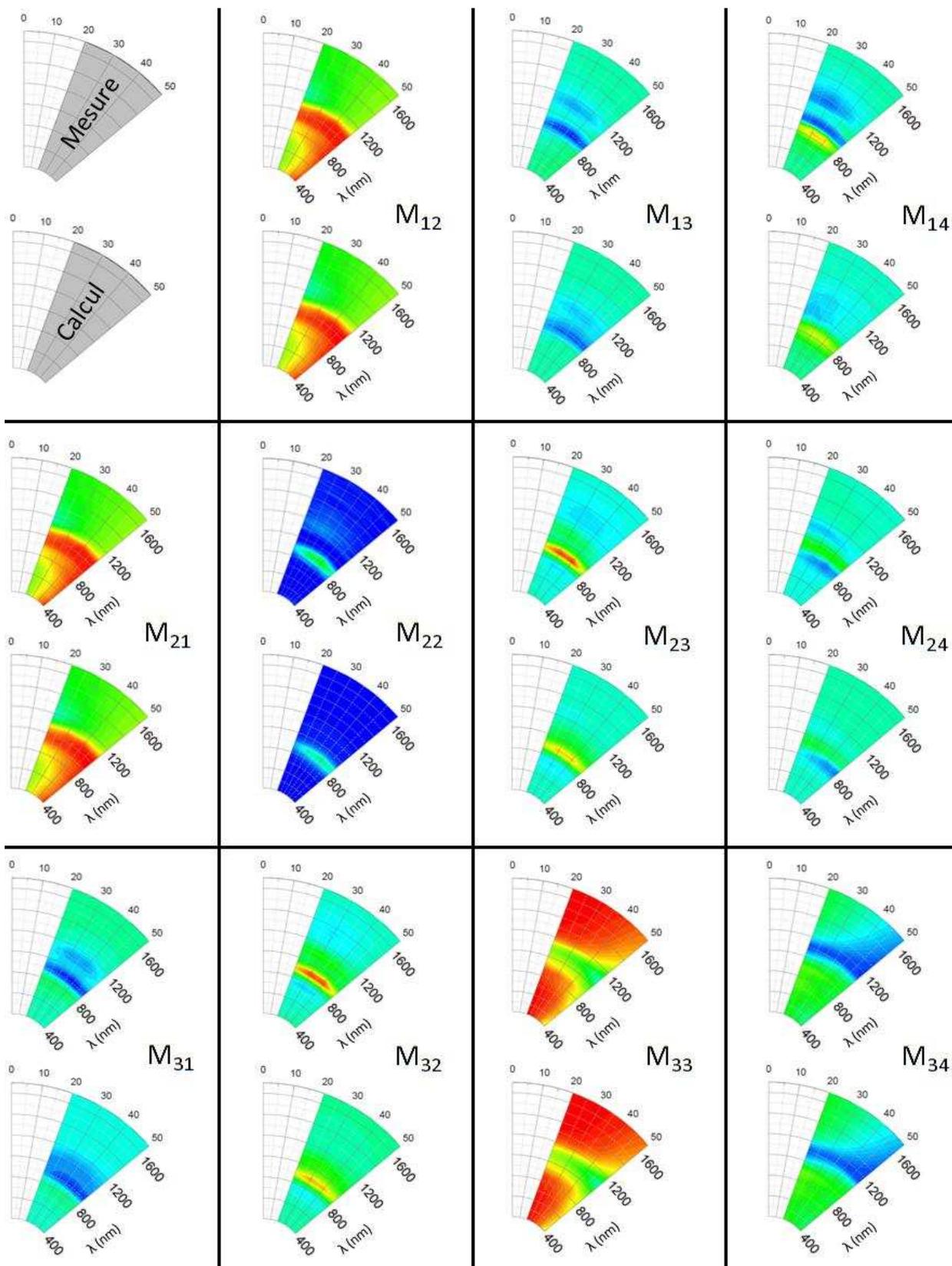


Fig. 3.19 : Matrices de Mueller mesurées et calculées d'après le modèle, selon les angles d'incidence de 20° à 50° à l'azimut 90° . L'échelle radiale est la longueur d'onde de la lumière, l'échelle angulaire correspond à l'angle d'incidence. La valeur des éléments de matrice est représentée suivant une échelle de couleurs, elle est amplifiée d'un facteur trois pour les blocs non-diagonaux. Pour l'élément M_{22} , c'est l'écart par rapport à l'unité qui est multiplié par un facteur quarante.

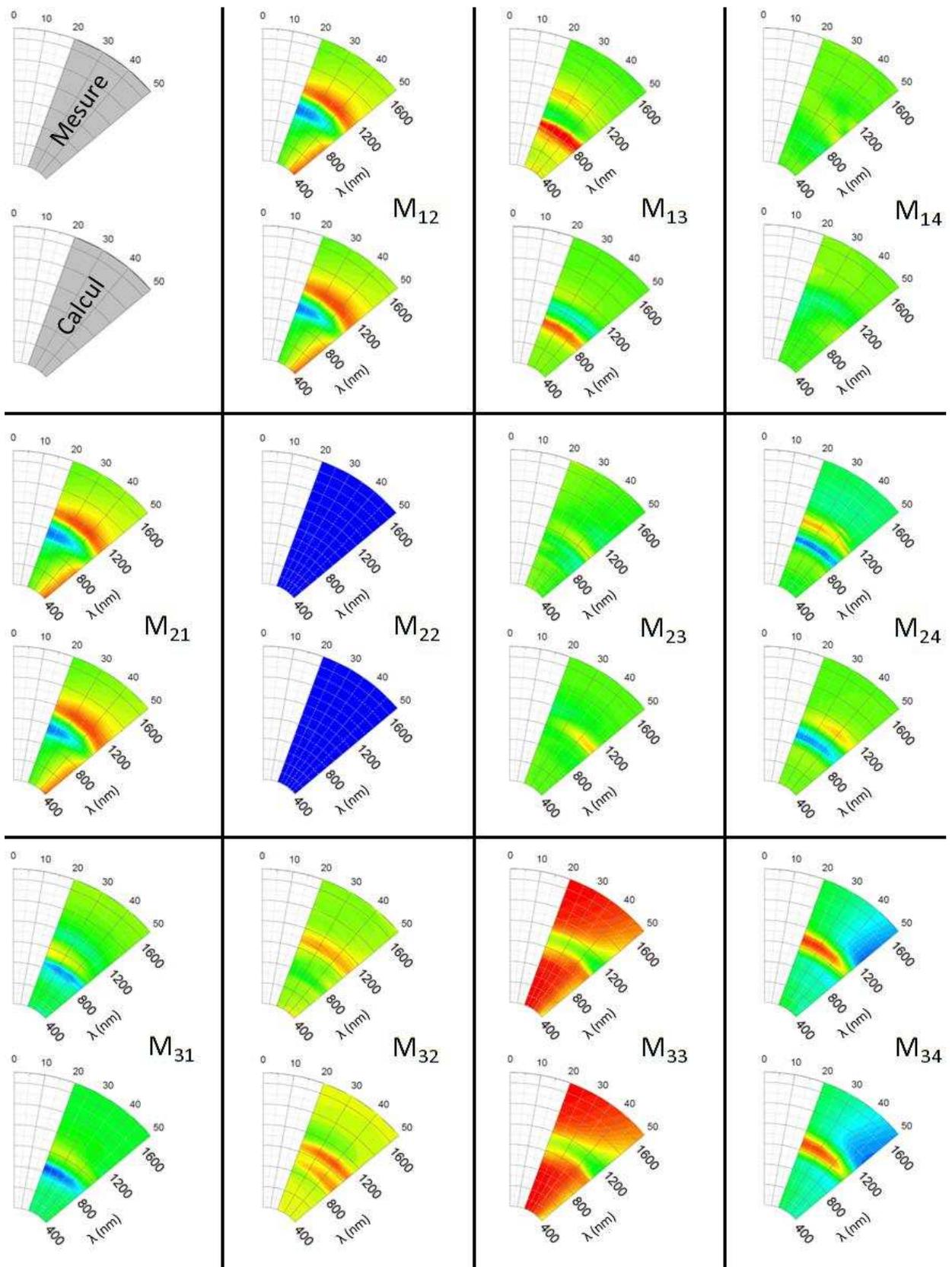


Fig. 3.20 : Matrices de Mueller mesurées et calculées d'après le modèle, selon les angles d'incidence de 20° à 50° à l'azimut 0° . L'échelle radiale est la longueur d'onde de la lumière, l'échelle angulaire correspond à l'angle d'incidence. La valeur des éléments de matrice est représentée suivant une échelle de couleurs, elle est amplifiée d'un facteur trois pour les blocs non-diagonaux. Pour l'élément M_{22} , c'est l'écart par rapport à l'unité qui est multiplié par un facteur quarante.

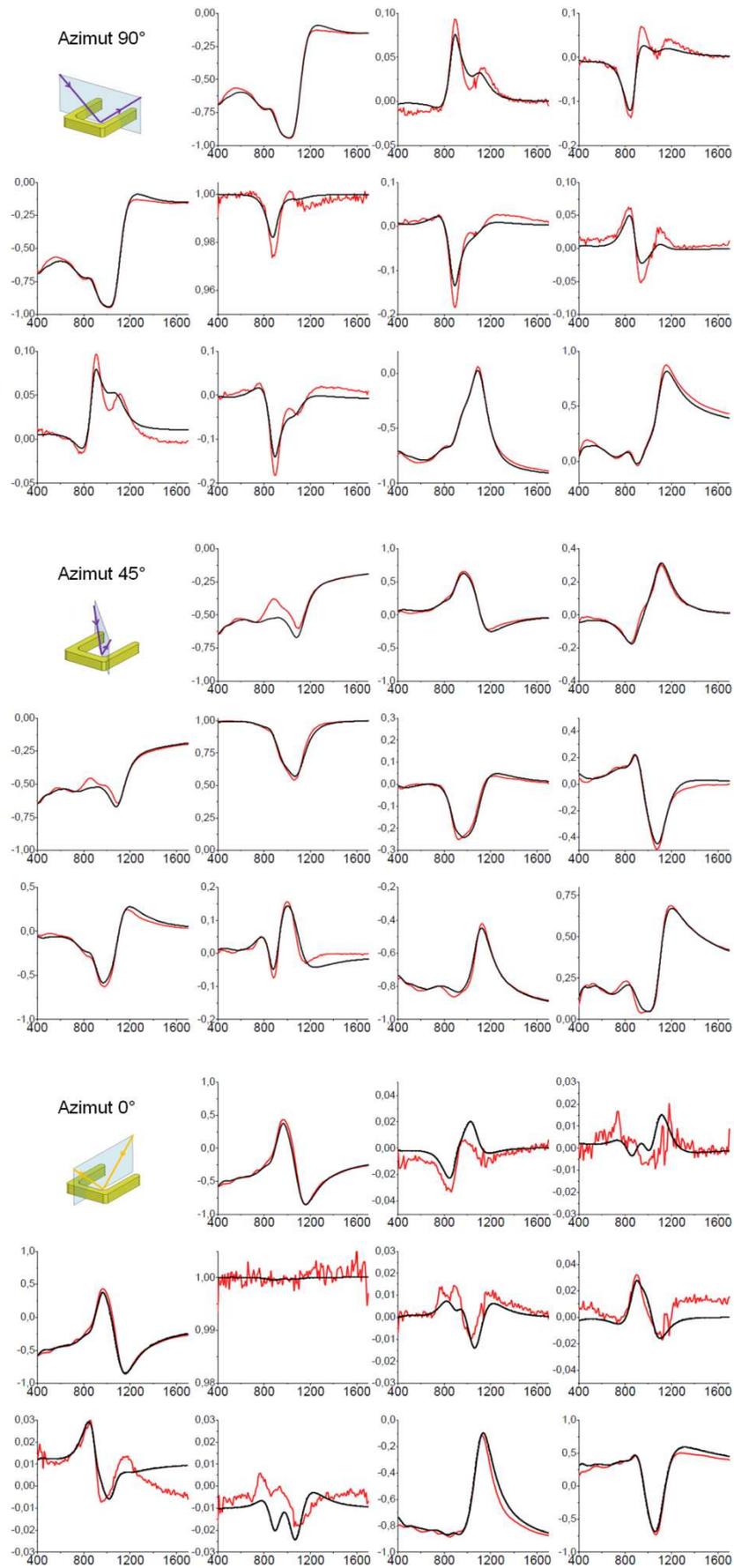


Fig. 3.21 : Éléments des matrices de Mueller en fonction de la longueur d'onde de la lumière, mesurés (rouge) et calculés d'après le modèle final (noir), aux azimuts 0°, 45° et 90° à 40° d'incidence.

La qualité de l'ajustement est remarquable dans les éléments des blocs diagonaux M_{12} , M_{21} , M_{33} et M_{34} , pour les trois azimuts. Ces éléments de matrices sont sensibles essentiellement à l'ITO et aux oscillateurs associés aux modes de résonance d'ordre deux et trois des « U », sur les éléments de tenseur ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , κ_{yz} et μ_{zz} . Les blocs non diagonaux à l'azimut 45° sont aussi très bien ajustés ; ils sont liés à l'anisotropie de permittivité $\epsilon_{xx}/\epsilon_{yy}$. Les deux oscillateurs associés à ces éléments de tenseurs sont donc précisément déterminés par la procédure d'ajustement.

Les blocs non diagonaux à l'azimut 90° présentent une intensité beaucoup plus importante qu'à l'azimut 0° . Ils relatent comme on l'a vu la bianisotropie intrinsèque des résonateurs en « U ». L'accord est bon pour ces éléments au niveau des extrema vers 900 nm , et un peu moins bon au niveau des extrema locaux vers 1100 nm : le calcul présente des formes plus proches d'épaulements que de bandes bien définies. A l'azimut 0° , l'ajustement est un peu moins bon pour les éléments des blocs non diagonaux, qui sont liés notamment aux éléments de tenseurs de dispersion spatiale κ_{xz} et ϵ_{xy} . Toutefois, les calculs reproduisent très bien les variations observées dans les mesures, avec parfois un décalage d'amplitude de l'ordre de 0,01 entre les deux, par exemple au niveau de l'élément M_{32} .

La table 3.1 présente les trois paramètres (A, E_0, γ) des six oscillateurs définissant les éléments de tenseurs correspondant à l'ajustement obtenu pour les matrices de Mueller.

	Mode 2	Mode 3			Dispersion spatiale	
	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	κ_{yz}	μ_{zz}	ϵ_{xy}	κ_{xz}
Amplitude A	7,4 $\pm 0,4$	1,53 $\pm 0,07$	1,17 $\pm 0,06$	0,85 $\pm 0,10$	0,07 $\pm 0,02$	0,26 $\pm 0,04$
Énergie E_0 (eV)	1,22 $\pm 0,01$	1,34 $\pm 0,02$			1,18 $\pm 0,03$	
Élargissement γ (eV)	0,21	0,14	0,17	0,18	0,58	0,16

Tab. 3.1 : Paramètres des oscillateurs obtenus l'issue du processus d'ajustement.

L'ajustement a été fait par ailleurs sur les matrices de Mueller mesurées à chacun des quatre angles d'incidence séparément. Les différentes valeurs des paramètres obtenus ont permis de définir un intervalle, qui est noté sur la table 3.1 comme l'incertitude associée aux valeurs d'amplitude A et d'énergie E_0 de chaque oscillateur.

A côté de ces paramètres associés aux propriétés optiques du réseau de résonateurs, on a obtenu également des valeurs cohérentes pour les paramètres expérimentaux : le décalage résiduel d'alignement sur les azimuts 0° et 90° vaut après ajustement $\varphi_0 = 0,54^\circ$ et $\varphi_{90} = 0,46^\circ$, ces valeurs sont compatibles avec l'incertitude estimée à $\pm 0,5^\circ$ lors de l'alignement. La valeur de la fraction d'intensité utile $f_{\theta,\varphi}$ est présentée sur la fig. 3.22, il y a quatre paramètres $f_{\theta,\varphi}$ pour chacun des trois azimuts. La fraction est d'environ 80% entre 20° et 30° d'incidence pour les trois azimuts, lorsque le spot ne déborde théoriquement pas de la zone gravée. Elle décroît ensuite rapidement à mesure que l'angle d'incidence augmente. Les valeurs qu'on trouve sur toute la plage d'angles sont globalement plus faibles que ce à quoi on s'attendait, bien qu'il faille garder en mémoire que le paramètre $f_{\theta,\varphi}$ prenne aussi en compte les zones de raccord et la partie non gravée de l'échantillon (§2.1). Un autre élément d'explication est la corrélation entre $f_{\theta,\varphi}$ et l'amplitude des oscillateurs. Néanmoins, l'allure des courbes est cohérente avec l'étirement du spot quand l'angle d'incidence augmente.

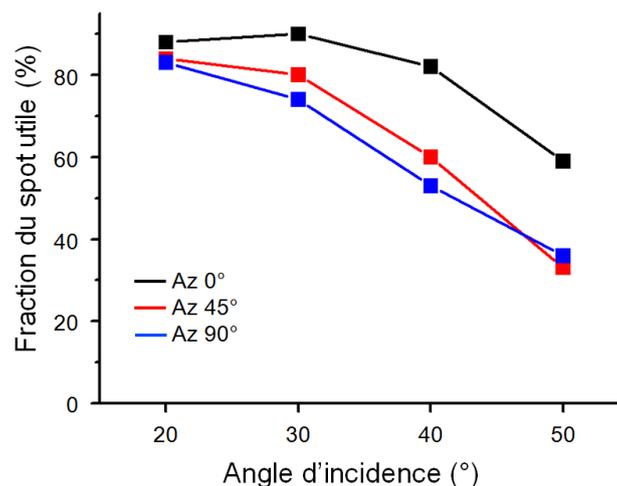


Fig. 3.22 : Paramètres de fraction du spot utile pour les azimuts 0° , 45° et 90° en fonction de l'angle d'incidence

3.3.3.4. DISCUSSION

Malgré le nombre de paramètres ajustés, le modèle qu'on a proposé comme milieu effectif pour le réseau de résonateur en « U » est le plus simple possible, en vertu du principe de parcimonie. Cette simplicité permet d'expliquer en partie les imperfections d'ajustement des courbes détaillées plus haut. Il serait sans doute possible d'améliorer l'ajustement du modèle en ajoutant des termes dans les expressions des éléments des tenseurs, mais ces compléments ne semblent pas absolument nécessaires à l'heure

actuelle. On a vu par exemple que les éléments de tenseur M_{13} , M_{31} , M_{23} et M_{32} à l'azimut 90° , caractéristiques de la chiralité κ_{yz} , n'étaient pas exactement reproduits à la longueur d'onde du mode de résonance fondamental (1100 nm), qui devrait induire un couplage magnéto-électrique. L'écart entre mesure et calcul pourrait donc être attribué à l'absence d'oscillateur à cette longueur d'onde dans le modèle. Toutefois, l'adjonction d'un oscillateur dans l'élément de chiralité κ_{yz} à 1100 nm n'améliore pas l'ajustement de façon immédiate. Deuxième exemple, la forme de toutes les résonances est lorentzienne, c'est celle qui décrit une résonance idéale. Il est tout-à fait possible que les modes de résonance multipolaires qu'on a présenté soient mieux décrits par une forme gaussienne, ou soient caractérisés par un élargissement asymétrique. Le cas de la dispersion spatiale est également sujet à caution : les éléments de tenseurs introduits pour décrire ses effets pourraient correspondre à une fonction différente d'un oscillateur, même si elle découle du caractère résonant des « U ». Enfin, on a fait une hypothèse conservatrice en fixant les trois oscillateurs sur les éléments κ_{yz} , ε_{yy} et μ_{zz} à la même énergie, arguant qu'elles sont liées à un seul et même mode. Il pourrait néanmoins y avoir un décalage entre ces oscillateurs [5].

En dépit de sa simplicité, notre modèle permet de reproduire les mesures de façon remarquable, sur toutes les gammes d'angles d'incidence, d'azimut et sur le spectre mesuré. Les paramètres ajustés sont en accord avec les simulations HFSS : les rapports d'amplitude et d'élargissement entre les oscillateurs associés aux modes deux (ε_{xx}) et trois (ε_{yy} , κ_{yz} et μ_{zz}) sont cohérents avec l'allure des pics observés sur les courbes de courant total moyen $\langle I \rangle$ (fig. 3.2b et fig. 3.5b) : la résonance sur ε_{xx} est beaucoup plus intense et plus large. La position de ces oscillateurs est très proche de celle déduite des simulations HFSS : $1,22^{\pm 0,01}$ pour $1,26$ (ε_{xx}) et $1,34^{\pm 0,02}$ pour $1,40$ (ε_{yy}). La différence de position des résonances entre le modèle et la simulation est inférieure à 5%. Cette différence peut très bien être expliquée par un léger écart entre l'échantillon idéal simulé et l'échantillon mesuré : dimensions et uniformité des « U », épaisseur, rugosité, fonction diélectrique de l'or, etc.

Ce modèle permet également de quantifier précisément l'effet bianisotrope propre aux résonateurs en « U », ou plus exactement le terme κ_{yz}/μ_{zz} puisque ces éléments de tenseur sont corrélés (§3.2.2.2). Les mesures ont aussi mis en évidence la présence de dispersion spatiale, et le modèle offre la possibilité de reproduire ses effets efficacement par deux éléments de tenseur κ_{xz} et ε_{xy} . Le résultat de l'ajustement montre que l'amplitude du terme additionnel κ_{xz} est plus importante que celle de l'oscillateur ε_{xy} . Cet élément de permittivité non diagonal présente d'ailleurs un élargissement très important, qui déborde de la bande d'énergie dans laquelle sont localisées les résonances d'ordre deux et trois. Les deux éléments de tenseur additionnels permettent tout de même de prendre en compte les effets

de la dispersion spatiale pour des résonateurs qui ont une taille t rapportée au pas du réseau a : $t/a \approx 0,5$.

Au final, ce modèle décrit de façon efficace l'ensemble des propriétés optiques effectives du réseau de résonateurs en « U » lorsque la dispersion spatiale est prise en compte : les incertitudes obtenues pour les valeurs des amplitudes des oscillateurs sont faibles, ce qui confirme que le modèle proposé pour le réseau de résonateurs en « U » est valable pour tous les angles d'incidence. Plus encore, l'incertitude associée à la position des résonances est extrêmement faible et démontre qu'il n'y a pas de décalage mesurable des résonances avec l'angle d'incidence. Par conséquent l'hypothèse de départ d'une dispersion spatiale faible et accommodable est validée, et ce pour un rapport de la longueur d'onde au pas du réseau $\lambda/a \approx 3$.

Nous avons eu l'occasion de présenter les limites dans lesquelles on peut définir un milieu effectif dans le premier chapitre (§1.4) sur différents matériaux. On a vu qu'un matériau de type *fishnet* peut être décrit par un milieu effectif seulement si $\lambda/a \geq 10$ [10]. Le calcul des propriétés optiques n'inclut cependant que ε et μ . Ce type de matériau est profondément différent du réseau de résonateurs en « U » par deux aspects. D'une part il est constitué d'un empilement de structures, contrairement à notre échantillon qui est homogène suivant la direction z . La méthode de fabrication de cet empilement fait que les parois des structures ne sont pas verticales, mais présentent un angle qui fait que la base des structures est plus large que leur sommet [11]. D'autre part, le fonctionnement même du métamatériau repose sur un couplage diffractif à l'interface avec le milieu ambiant [12], [13]. Ces deux aspects limitent fortement l'aptitude d'un matériau de type *fishnet* à être décrit par des propriétés optiques effectives. En revanche on a vu que les positions des modes de résonance d'un réseau de « U » n'évoluent plus lorsque le rapport t/a est plus petit que 0,5 [14]. Avec un échantillon présentant cette valeur limite, on a montré qu'un modèle de milieu effectif, avec des modes de résonances fixes, reproduit bien les mesures d'ellipsométrie, y compris les effets de la dispersion spatiale (eq. 1.31).

Enfin, une limitation de ce modèle vient de la dépendance des paramètres ajustés vis-à-vis de l'environnement de la couche mince en z . L'indice du substrat a un effet prépondérant sur la position et la largeur des résonances [15] et l'empilement de plusieurs résonateurs, avec une orientation identique [16], ou en les pivotant deux à deux pour créer une couche mince géométriquement chirale [17], provoque une hybridation des modes de résonance : pour étudier ces matériaux on serait contraint de reprendre à zéro en étudiant numériquement les nouvelles résonances hybrides.

Le modèle de milieu effectif obtenu par ajustement est un résultat complet : il permet de définir par l'intermédiaire de la matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ les deux modes propres de polarisation associés à chaque direction de propagation de la lumière, c'est-à-dire les modes de polarisation qui ne sont pas altérés au cours de la propagation. Ce sont les deux vecteurs propres de $\bar{\bar{\Delta}}$ et les indices optiques correspondants sont les deux valeurs propres de $\bar{\bar{\Delta}}$.

CONCLUSION

Ce chapitre rassemble les éléments d'une étude sur un réseau de résonateurs constituant un modèle de métamatériau ; l'ellipsométrie généralisée y joue un rôle central. Cette étude expérimentale était basée sur un échantillon réalisé par lithographie électronique, dont les résonateurs en forme de « U » mesurent $145 \times 175 \text{ nm}$.

La première partie de l'étude était basée sur les résultats d'une simulation réaliste par la méthode des éléments finis, exécutée à l'aide du logiciel HFSS. Elle nous a permis de mettre en évidence l'existence de deux modes de résonance de plasmon principaux dans un résonateur en « U », le premier de type électrique, vers 990 nm et le second de type magnétique, vers 885 nm . De l'analyse de ces modes de résonance on a établi les relations constitutives d'un réseau de résonateurs en « U », comprenant un tenseur de permittivité et un tenseur de perméabilité de forme diagonale, ainsi qu'un terme de couplage magnétoélectrique.

Par une approche analytique, on a ensuite utilisé des règles de symétrie, associées au théorème de réciprocité pour montrer le lien direct entre la bianisotropie et la présence d'une conversion de polarisation particulière qui se traduit par $r_{ps} = r_{sp}$ en réflexion lorsque l'échantillon est illuminé suivant un plan qui contient la base du « U » (azimut 90°). On a montré comment cette propriété se manifeste de façon immédiate dans des données ellipsométriques présentées sous forme de matrices de Mueller. On a achevé cette partie théorique en introduisant de nouveaux tenseurs prenant en compte la dispersion spatiale, et constaté que dans ce cas, on doit observer une conversion de polarisation avec $r_{ps} \neq r_{sp} \neq 0$ dans les conditions de mesures dans lesquelles on n'observait pas de conversion de polarisation induite par la bianisotropie (azimut 0°).

La partie expérimentale reposait sur des mesures d'ellipsométrie généralisée, qu'on a faites suivant les directions précises où devaient se manifester les preuves de la bianisotropie d'une part et de la dispersion spatiale d'autre part. On a bien observé dans les matrices de Mueller à l'azimut 90° la propriété $M_{13} = M_{31}$ et $M_{23} = M_{32}$, qui démontre le caractère bianisotrope des « U », et à l'azimut 0° la propriété $M_{13} \neq M_{31} \neq 0$ et $M_{23} \neq M_{32} \neq 0$, qui met en évidence la présence de dispersion spatiale.

On a ensuite construit un modèle dans lequel les éléments de tenseurs constitutifs sont exprimés comme des oscillateurs de Lorentz, qui permettent de rendre compte de l'effet des résonances de plasmon. On a développé une procédure qui permet d'ajuster les paramètres

de ce modèle de façon à ce que les mesures à tous les angles d'incidence et tous les azimuts soient reproduits par des calculs faits à partir du modèle sur l'intégralité de la gamme spectrale 400 – 1700 *nm*. Les valeurs des paramètres obtenus par ajustement sont en bon accord avec les simulations HFSS. Le mode de résonance magnétique se décompose en trois contributions, par ordre d'intensité : la permittivité ε , la chiralité κ et la perméabilité μ , les proportions entre les amplitudes de ces contributions sont 1 : 0,8 : 0,6. Le mode électrique ne contribue qu'à la permittivité ε , l'amplitude de l'oscillateur correspondant est le double de la somme des amplitudes des oscillateurs associés au mode magnétique. Enfin, les oscillateurs qui permettent de reproduire l'effet de la dispersion spatiale ont une amplitude plus faible d'un facteur dix environ.

Nous avons démontré que les propriétés optiques d'un réseau de résonateurs en « U » pouvaient être entièrement décrites par un modèle effectif prenant en compte la dispersion spatiale ; cette étude sur une forme bien précise de résonateur peut être appliquée à n'importe quel type de nanostructure résonante.

TRAVAUX CITÉS

- [1] C. Enkrich, M. Wegener, S. Linden, S. Burger, L. Zschiedrich, F. Schmidt, J. F. Zhou, T. Koschny and C. M. Soukoulis, "Magnetic Metamaterials at Telecommunication and Visible Frequencies," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 203901, 2005.
- [2] C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Zentgraf, J. Kuhl and H. Giessen, "On the reinterpretation of resonances in split-ring-resonators at normal incidence," *Optics Express*, vol. 14, p. 8827, 2006.
- [3] J. Petschulat, C. Menzel, A. Chipouline, C. Rockstuhl, Tünnermann, F. Lederer et T. Pertsch, «Multipole approach to metamaterials,» *Physical Review A*, vol. 78, p. 043811, 2008.
- [4] I. P. Theron and H. C. Cloete, "The Electric Quadrupole Contribution to the Circular Birefringence of Nonmagnetic Anisotropic Chiral Media: A Circular Waveguide Experiment," *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, vol. 44, p. 1451, 1996.
- [5] D. Cho, F. Wang, X. Zhang and Y. Shen, "Contribution of the electric quadrupole resonance in optical metamaterials," *Physical Review B*, vol. 78, p. 121101, 2008.
- [6] R. Marqués, F. Medina and R. Rafii-El-Idrissi, "Role of bianisotropy in negative permeability and left-handed metamaterials," *Physical Review B*, vol. 65, p. 144440, 2002.
- [7] L. Li, "Symmetries of cross-polarization diffraction coefficients of gratings," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 17, p. 881, 2000.
- [8] F. Abelès, «Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces,» *Annales de Physique*, vol. 5, p. 596, 1950.
- [9] D. Berreman, "Optics in Stratified and Anisotropic Media: 4x4-Matrix Formulation," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 4, p. 502, 1971.
- [10] C. Menzel, T. Paul, C. Rockstuhl, T. Pertsch, S. Tretyakov and F. Lederer, "Validity of effective material parameters for optical fishnet metamaterials," *Physical Review B*, vol. 81, p. 035320, 2010.
- [11] Z. Ku, J. Zhang et S. R. J. Brueck, «Bi-anisotropy of multiple-layer fishnet negative index metamaterials due to angled sidewall,» *Optics Express*, vol. 17, p. 6782, 2009.
- [12] W. Śmigaj, P. Lalanne, J. Yang, T. Paul, C. Rockstuhl et F. Lederer, «Closed-form expression for the scattering coefficients at an interface between two periodic media,» *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 111107, 2011.
- [13] T. Oates, B. Dastmalchi, G. Isic, S. Tollabimazraehno, C. Helgert, T. Pertsch, E.-B. Kley, M. Verschuuren, I. Bergmair, K. Hingerl et K. Hinrichs, «Oblique incidence ellipsometric characterization and the substrate dependence of visible frequency fishnet metamaterials,» *Optics Express*, vol. 20, p. 11166, 2012.
- [14] I. Sersic, M. Frimmer, E. Verhagen and A. F. Koenderink, "Electric and Magnetic Dipole Coupling in Near-Infrared Split-Ring Metamaterial Arrays," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 213902, 2009.
- [15] C. Jeppesen, N. Mortensen et A. Kristensen, «The effect of Ti and ITO adhesion layers on gold

split-ring resonators,» *Applied physics Letters*, vol. 97, p. 263103, 2010.

[16] N. Liu, H. Guo, L. Fu, S. Kaiser, H. Schweizer et H. Giessen, «Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies,» *Nature Materials*, vol. 7, p. 31, 2008.

[17] N. Liu, H. Liu, S. Zhu et H. Giessen, «Stereometamaterials,» *Nature Photonics*, vol. 3, p. 157, 2009.

CHAPITRE QUATRE

UN MÉTAMATÉRIAU GRANDE SURFACE : LE RÉSEAU DÉSORDONNÉ DE RÉSONATEURS HÉLICOÏDAUX

Pour obtenir des métamatériaux utilisables pour l'optique, il est nécessaire de réaliser des nanostructures métalliques sur de grandes surfaces. Différentes méthodes ont été présentées pour fabriquer de tels échantillons : l'inscription à deux photons [1], la nano-sérigraphie [2], mais sans résultat vraiment marquant aux longueurs d'onde de l'optique. Il semble nécessaire de s'adapter à la contrainte d'un certain désordre dans un échantillon grande surface, par rapport à un échantillon idéal tel que celui qui a été présenté dans le chapitre précédent ; le comportement des nanostructures réalisées doit donc être robuste face à ce désordre.

La technique GLAD, présentée au chapitre deux, permet de fabriquer ce type d'échantillon. Les nanostructures peuvent être réalisées avec des formes tridimensionnelles compliquées, et leur arrangement désordonné est inhérent à la technique GLAD.

Le but de ce chapitre est d'étudier les propriétés optiques de structures inspirées des « U » et de montrer que les résonances présentes dans ces structures peuvent être utilisées dans des métamatériaux malgré le désordre. Des trois échantillons présentés au second chapitre, on choisit celui qui présente les dimensions les plus favorables. Il peut être vu

comme une nanohélice à trois bras, à l'image d'un « U » dont une extrémité serait sortie du plan.

Tout d'abord, la méthode des éléments finis va nous permettre, comme pour le réseau de résonateurs en « U » de décrire les résonances existantes en fonction de la polarisation et des angles d'incidence et d'azimut, à l'aide du logiciel HFSS. On montrera que la dispersion spatiale est très forte dans cet échantillon, ce qui interdit sa représentation en termes de propriétés optiques effectives. On s'intéressera dans un deuxième temps à l'influence du désordre en position des résonateurs sur les résonances détectées, puis à l'effet de modifications sur les dimensions de la nanohélice en présentant une étude paramétrique.

On présentera enfin les mesures d'ellipsométrie généralisée à plusieurs angles d'incidence, en les comparant aux mêmes angles calculés à partir d'un modèle numérique. Cette comparaison permettra de confirmer la pertinence de l'approche numérique et la validité du comportement des résonances observées.

4.1. INVESTIGATIONS À L'AIDE DE CALCULS PAR ÉLÉMENTS FINIS

Cette première partie va nous permettre d'étudier les différents modes de résonance dans un échantillon numérique intégrant des nanohélices avec les dimensions correspondant à l'échantillon réel, visible sur la fig. 4.1. On s'intéressera tout d'abord aux modes excités en incidence normale, en se basant sur l'allure des courbes d'absorption, et sur les cartographies du courant instantané, puis à l'évolution des modes de résonance en incidence oblique. On étudiera ensuite l'influence du désordre et enfin on s'intéressera aux relations entre les modes de résonance et les dimensions des nanohélices.

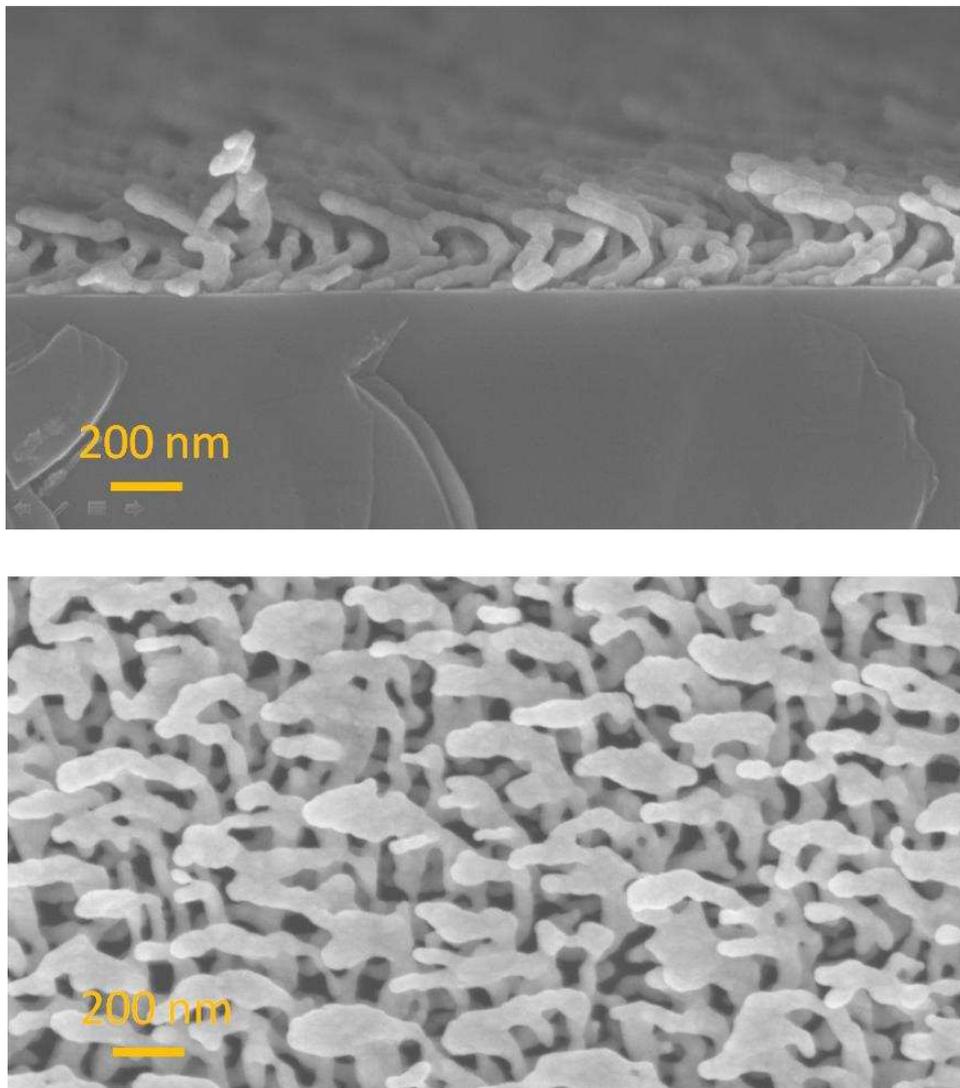


Fig. 4.1 : Images MEB de l'échantillon hélicoïdal en section transverse (en haut) et vu de dessus (en bas). La section du substrat a été faite suivant la direction de la première couche de colonnes.

4.1.1. DESCRIPTION DU MODÈLE NUMÉRIQUE

L'échantillon numérique a été élaboré de la même façon que pour l'étude des résonateurs en « U », présentée dans la section §2.3.2. La cellule unité est présentée sur la fig. 4.2. Elle garde la forme d'un parallélépipède rectangle, avec les mêmes conditions aux limites périodiques simulant un réseau hexagonal. La proximité entre hélices voisines fait que la cellule élémentaire (au sens de la maille élémentaire) rassemble des portions des hélices voisines, qui « entrent et sortent » de la cellule. Les conditions aux limites périodiques font qu'une hélice interrompue par une face de la cellule rentre par la face opposée. Les dimensions de la cellule élémentaire correspondent au pas du réseau hexagonal dans les directions x et y , soit 162 nm et $(162\sqrt{3}) \text{ nm}$. Les dimensions des hélices sont celles issues des images MEB. Le pas du réseau est adapté de façon à avoir une fraction volumique d'argent de la couche mince égale à 25%. Cette valeur a été obtenue en ajustant les fractions volumiques d'un modèle de milieu effectif de type Bruggeman, de façon à reproduire les angles ellipsométriques mesurés sur l'échantillon dans la bande d'énergie des transitions interbandes de l'argent à partir de 4 eV .

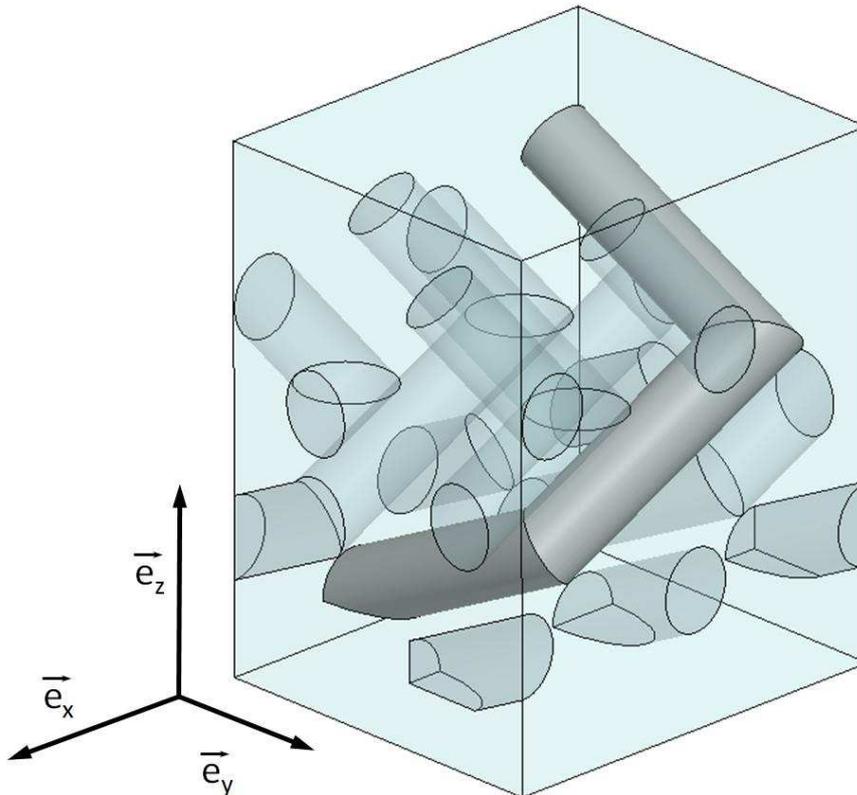


Fig. 4.2 : Vue de la cellule unité utilisée pour la simulation de l'échantillon par la méthode des éléments finis. Pour une meilleure lisibilité, ce sont deux cellules accolées qui sont présentées, afin qu'une hélice entière soit visible.

Le désordre n'est donc pas du tout pris en compte dans les volumes du modèle numérique, mais l'échantillon idéal va permettre de simuler le comportement et les résonances d'une nanohélice fortement couplée à ses voisines. La couche de résonateurs est dans le vide : le calcul ne prend pas en compte le substrat. Celui-ci a en général pour effet de décaler la résonance d'une nanostructure en raison du couplage avec les multipôles image. Toutefois, contrairement aux « U » qui étaient complètement en contact avec l'ITO, les nanohélices ne touchent le substrat que par l'extrémité inférieure du premier bras. Ainsi, les résonances attendues pour les nanohélices ne devraient dépendre de l'indice optique d'un éventuel substrat que de façon très marginale.

La fonction diélectrique de l'argent utilisée dans la simulation est dérivée de celle donnée par Edward D. Palik [3]. Deux phénomènes contribuent à modifier le comportement des électrons libres dans les nanohélices par rapport au métal massif. Le premier est la mauvaise cristallisation du métal qui est inhérente à la méthode de croissance GLAD. Le second est le confinement des électrons à l'intérieur des nanostructures, dont les dimensions caractéristiques sont proches du libre parcours moyen de ces électrons. Ces deux phénomènes contribuent tous deux à augmenter la fréquence de collision ω_c des électrons, qui apparaît dans la fonction décrite par le modèle de Drude. On redéfinit donc une fonction diélectrique avec une contribution de type Drude davantage amortie. Concrètement, on commence par ajuster la partie haute énergie de la fonction diélectrique, dominée par les transitions interbandes, par des oscillateurs de Lorentz, et la partie inférieure, en deçà de 4 eV par un oscillateur de type Drude. La fonction diélectrique corrigée est obtenue en ne modifiant que l'amortissement du terme de Drude. La fréquence plasma $\omega_p = 8,9 \text{ eV}$ reste fixée à celle du métal massif. Un bon ajustement des mesures nécessite de porter l'amortissement du terme de Drude de 0,06 à 1,8 eV (en termes de fréquence de collision : de $\omega_c = 9,2 \cdot 10^{13} \text{ rad. s}^{-1}$ à $\omega_c = 2,7 \cdot 10^{15} \text{ rad. s}^{-1}$) et en le sommant avec les contributions des transitions interbandes. Cette valeur, qui multiplie par un facteur trente l'amortissement du matériau massif, tient également compte de la dégradation de l'argent par oxydation ou sulfuration, qui se produit dès lors que l'échantillon est mis à l'air. L'altération du métal décrite par cet amortissement a pour effet d'élargir les résonances, mais ne modifie pas leur position sur le spectre car elle dépend principalement de ω_p .

Le calcul est effectué en incidence normale et oblique, sur la gamme spectrale 0,05 – 5 eV (25000 – 250 nm). Les calculs de courant total moyen $\langle I \rangle$ n'ont pas été effectués car ils demandaient trop de ressources informatiques, notamment pour les échantillons numériques incluant du désordre. L'étude des caractéristiques des résonances de plasmon va être basée sur les valeurs spectrales de l'absorption A pour les différents états de

polarisation et sur la conversion de polarisation T_{yx} , qui ont été présentés au second chapitre (§2.3.2).

4.1.2. RÉSULTATS NUMÉRIQUES

4.1.2.1. MODES DE RÉSONANCE EN INCIDENCE NORMALE

L'orientation des axes optiques propres des nanohélices sont difficiles à prévoir, à cause de leur caractère chiral et de l'orientation différente des trois bras ; on peut toutefois conjecturer qu'ils ne sont pas dans le plan du substrat. On n'est donc pas en mesure de faire des simulations en alignant la polarisation sur les axes optiques. Les deux modes de polarisation les plus pertinents sont par conséquent en incidence normale les directions x et y qui correspondent aux projections sur le plan du premier et du troisième bras (y) et du second (x)

La fig. 4.3 présente l'absorption A_x sur la gamme d'énergies $0,2 - 5 eV$ ($6200 - 250 nm$). Les maxima de la courbe permettent de repérer les résonances des nanohélices ; leurs caractéristiques précises sont étudiées par l'intermédiaire des cartographies instantanées de la densité volumique de courant \vec{j} dans le métal, comme pour les résonateurs en « U ».

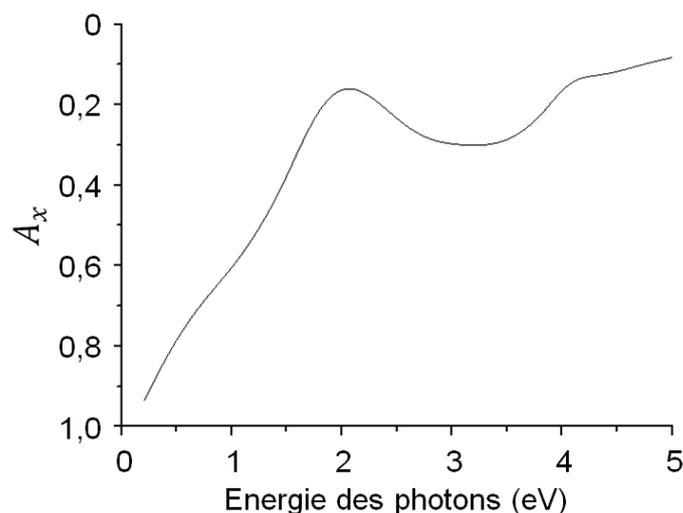


Fig. 4.3 : Spectres de l'absorption A_x en fonction de l'énergie de photons pour une simulation d'un échantillon en incidence normale, en polarisation E_x .

On observe sur la courbe d'absorption polarisation E_x un maximum vers $2 eV$ ($620 nm$). Il correspond au mode de résonance dominant de la structure dans cette configuration. La

cartographie de \vec{j} montre un maximum de courant (fig. 4.4b), situé dans la plus grande partie du second bras de l'hélice et un second maximum dans le troisième bras, où la direction du courant est transverse au bras. Comme le montre la fig. 4.4b, ces deux maxima de courant circulent en opposition de phase. On distingue également un épaulement vers $0,7\text{ eV}$ (1800 nm), qui indique un mode de résonance plus faible ; la cartographie du courant instantané montre un seul maximum de courant dans le second bras (fig. 4.4a). On désignera par la suite ces modes $X1$ (basse énergie) et $X2$ (haute énergie).

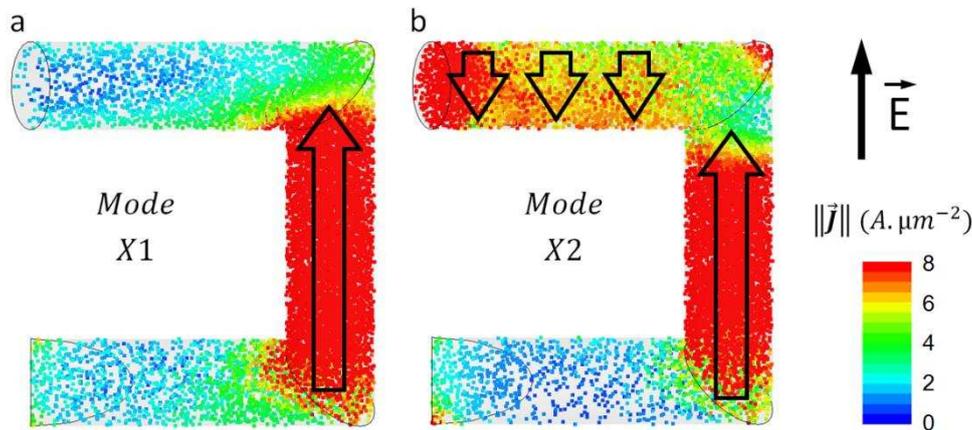


Fig. 4.4 : Cartographie de la densité de courant $||\vec{j}||$ pour la polarisation E_x à l'énergie $E = 0,7\text{ eV}$ correspondant à la première résonance $X1$ (a) et à l'énergie $E = 2\text{ eV}$ correspondant à la seconde résonance $X2$ (b) pour une simulation d'un échantillon en incidence normale. Les flèches noires indiquent la direction globale du courant.

Le mode $X1$, vu la distribution de courant simple, qui se limite au second bras, est considéré comme électrique, il contribuerait donc à la permittivité effective de la couche, mais pas à la perméabilité. Le mode $X2$ est plus complexe et semble correspondre à la superposition de deux modes différents, un semblable au mode basse fréquence et un mode transverse en opposition de phase. La contribution de ce mode est plus difficile à relier aux tenseurs constitutifs. Toutefois, bien que la résonance soit intimement liée à la forme du résonateur, la distribution de courant n'est pas chirale, il ne devrait pas y avoir de contribution supplémentaire de ce mode de résonance au tenseur de couplage magnéto-électrique. Il en va de même pour le mode $X1$. Enfin, un autre épaulement apparaît à haute énergie vers 4 eV (310 nm) ; il est également visible dans le calcul en polarisation E_y ; il n'est pas lié à une résonance de plasmon particulière de la structure mais aux transitions interbandes caractéristiques de l'argent à cette énergie.

La fig. 4.5 présente l'absorption A_y sur la gamme d'énergies $0,2 - 5\text{ eV}$ ($6200 - 250\text{ nm}$) ; deux modes de résonance sont décelables en polarisation E_y . Le premier ($Y1$) se manifeste par un maximum vers 1 eV (1240 nm), il correspond selon la cartographie de courant instantanée présentée fig. 4.6a à une excitation du courant dans le premier et le

troisième bras dans une même direction. Si la figure montre deux maxima de courant en opposition de phase, le retard du bras inférieur ne vaut pas exactement 180° mais environ 110° . Contrairement à un « U », les deux bras ne sont pas parallèles et cette résonance, additionnée au caractère géométriquement chiral de la structure, devrait contribuer au tenseur de chiralité. Le second mode (Y2) apparaît à une énergie plus élevée ($2,6 \text{ eV}$ soit 480 nm) ; la cartographie du courant instantanée, dans la fig. 4.6b, présente essentiellement trois maxima de courant ; un moyennement marqué dans le premier bras, l'autre dans le troisième bras, beaucoup plus marqué ; ils sont dirigés dans des directions opposées. Ici non plus le retard dans le second bras ne vaut pas 180° mais environ 140° . On peut remarquer que cette valeur est particulière : elle correspond au retard l'onde incidente introduit par la propagation, entre le troisième et le premier bras, dû à la différence d'altitude z entre ces deux bras (180 nm , alors qu'un retard de 140° pour une longueur d'onde de 480 nm correspond à 190 nm). On pourrait donc considérer que ces deux bras sont excités de façon indépendante par le champ E . Un troisième maximum, peu intense, est visible dans le second bras de l'hélice où le courant est dirigé transversalement au bras. On peut donc voir ce mode Y2 comme une superposition de deux modes, à l'instar du mode X2.

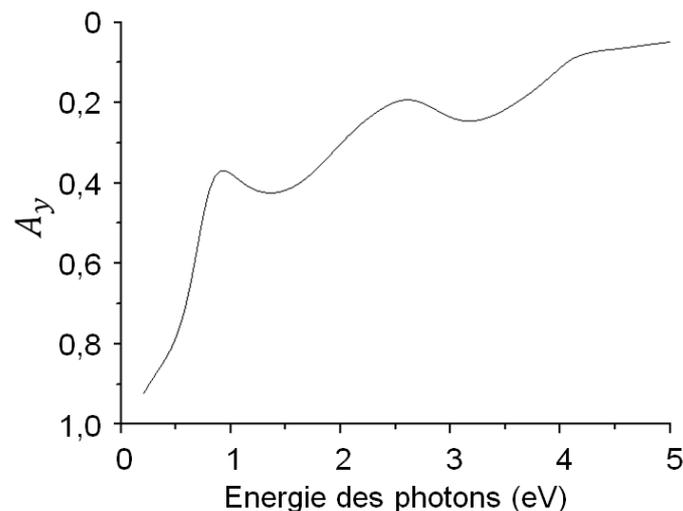


Fig. 4.5 : Spectres de l'absorption A_y en fonction de l'énergie de photons pour une simulation d'un échantillon en incidence normale, en polarisation E_y .

Ces deux modes présentent des similitudes avec le mode d'ordre trois du résonateur en « U ». La différence fondamentale est qu'ils ne sont pas excités par une polarisation dirigée dans le plan qui contient le second bras, mais par une polarisation perpendiculaire. Ces modes Y1 et Y2 sont optiquement plus riches que les modes X1 et X2, cumulant le caractère magnétique et bianisotrope qui a été démontré pour les « U », avec la chiralité géométrique spécifique aux nanohélices.

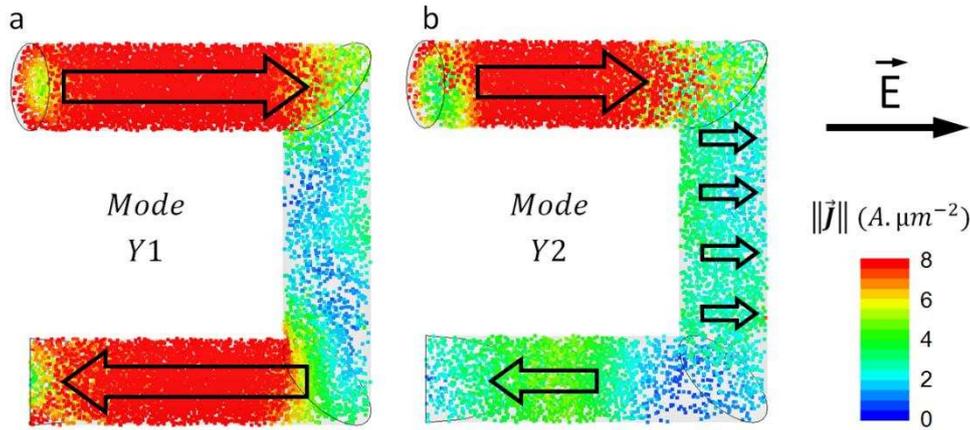


Fig. 4.6 : Cartographie de la densité de courant $||\vec{j}||$ pour la polarisation E_y à l'énergie $E = 1 \text{ eV}$ correspondant à la première résonance (a) et à l'énergie $E = 2,6 \text{ eV}$ correspondant à la seconde résonance (b) pour une simulation d'un échantillon en incidence normale. Les flèches noires indiquent la direction globale du courant.

Les résonances observées dans cet échantillon ne peuvent être classées de façon aussi précise que ce qui a été présenté pour les « U », en modes pairs ou impairs. Il y a plusieurs raisons à cela : la symétrie de la nanostructure est plus faible, et en incidence normale la polarisation n'est jamais alignée sur aucun bras de l'hélice. L'épaisseur importante de la couche induit un retard dans la propagation de l'onde entre le bras supérieur et le bras inférieur et ainsi le déphasage absolu entre les courants des différents bras ne vaut pas exactement 0° (courants dans une même direction) ou 180° (directions opposées) comme dans le cas du « U ». A cela s'ajoute l'effet de la superposition partielle de plusieurs hélices suivant la direction de propagation de la lumière, qui entraîne un fort couplage entre elles. Au final, malgré la grande similitude dans la géométrie des résonateurs entre « U » et hélices, plusieurs effets concourent à ce que les modes résonants présentent des différences.

4.1.2.2. MODES DE RÉSONANCE EN INCIDENCE OBLIQUE

La complexité de la structure fait qu'il est possible d'observer d'autres effets optiques en illuminant l'échantillon en incidence oblique. Les modes de polarisation x et y sont remplacés par p et s , adaptés à une incidence non normale. La fig. 4.7 et la fig. 4.9 présentent les valeurs de l'absorption A_p et A_s pour des angles d'incidence allant jusqu'à $\pm 70^\circ$, en échelle de couleurs. Les lignes noires permettent de visualiser l'évolution des maxima de A_p et A_s , associés aux modes de résonance.

La fig. 4.7a présente les valeurs de A_s lorsque le plan d'incidence contient le second bras de l'hélice et pour une polarisation s , suivant l'axe Oy . Cette figure est quasiment

symétrique par rapport à la normale au substrat, alors que la structure elle-même ne l'est pas. On peut l'expliquer par la direction du champ \vec{E}_s , qui ne dépend pas de l'angle d'incidence. On constate que l'intensité absorbée par les nanostructures augmente avec l'angle d'incidence, à l'exception de la partie du spectre au-delà de 3 eV (410 nm) ; avec un maximum autour de $\pm 60^\circ$. L'évolution de la position des deux résonances Y1 et Y2 varie fortement avec l'angle d'incidence. La fig. 4.7b présente la valeur de A_p pour le même plan d'incidence. Le champ électrique incident est donc aligné avec le second bras lorsque l'angle d'incidence est égal à celui des bras. Contrairement à la configuration précédente, la figure est très asymétrique par rapport à la direction verticale. On peut l'expliquer par la combinaison de l'asymétrie de la structure et de la direction du champ \vec{E}_p qui varie avec l'angle d'incidence.

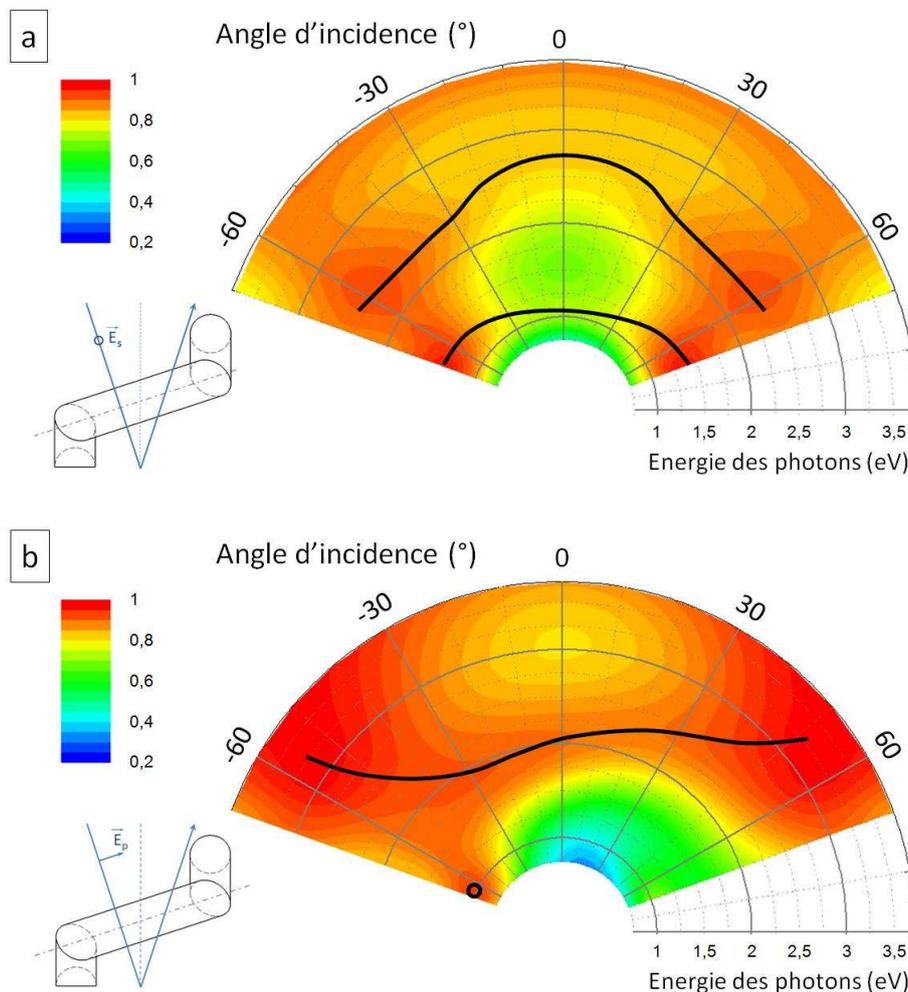


Fig. 4.7 : Spectres des absorptions A_s et A_p en fonction de l'énergie de photons (échelle radiale) et de l'angle d'incidence (échelle angulaire) pour une simulation d'un échantillon numérique idéal, avec (x, z) pour plan d'incidence et en polarisation s (a) et p (b). Les valeurs sont représentées suivant une échelle de couleurs.

Cette asymétrie est associée à l'excitation d'un nouveau mode de résonance signalé par un maximum de A_p vers 1 eV (1240 nm) et -70° d'incidence. La cartographie de la

densité de courant $\|\vec{j}\|$ esquissée sur la fig. 4.8 montre que \vec{j} s'organise en une boucle ; elle permet d'identifier ce mode au mode d'ordre zéro des « U ». Il se trouve donc à la même position que le mode X1, qui est visible dans une autre configuration d'excitation et présente une distribution de courant différente.

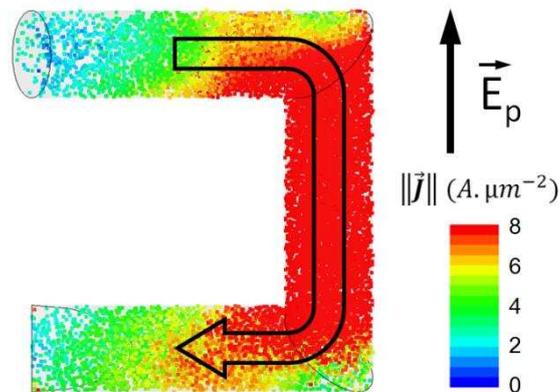


Fig. 4.8 : Cartographie de la densité de courant $\|\vec{j}\|$ instantanée générée par une onde électromagnétique en polarisation E_s , en incidence à 70° selon le plan (x, z) à l'énergie $E = 1 \text{ eV}$.

On peut le rapprocher du mode Y1, qui présente une distribution de courant assez proche (fig. 4.4a) avec un seul maximum de courant ; et une position voisine ($0,7 \text{ eV}$). Toutefois, la différence d'absorption entre les azimuts 0° et -70° vers $0,7-1 \text{ eV}$ indique que le mode présentant une boucle de courant domine totalement aux angles d'incidence élevés. Enfin, dans la partie haute du spectre on remarque une forte valeur d'absorption, symétrique cette fois-ci, vers $\pm 55^\circ$ d'incidence et entre 3 et $3,5 \text{ eV}$ ($410 - 350 \text{ nm}$). La cartographie du courant dans cette configuration (non représentée) montre qu'il s'agit toujours du mode de résonance X2. On retient au final une forte dépendance des résonances au vecteur d'onde \vec{k} .

La fig. 4.9 présente les absorptions A_p et A_s obtenues en utilisant le plan d'incidence (y, z) . La fig. 4.9a donne ces valeurs lorsque la lumière est polarisée p . On constate que la figure est quasiment symétrique, et montre simplement une atténuation importante des deux modes résonants Y1 (1 eV , 1240 nm) et Y2 ($2,6 \text{ eV}$, 480 nm) quand l'angle d'incidence augmente. A $\pm 70^\circ$ d'incidence, les résonances ne sont plus visibles et la valeur de l'absorption est faible, environ $0,5$ sur tout le spectre. Enfin, la fig. 4.9b donne l'absorption A_s pour une illumination en polarisation s . Elle est encore quasiment symétrique. On observe une augmentation du maximum lié au mode de résonance X2, quand le vecteur d'onde se fait plus oblique. L'absorption maximale se produit vers $\pm 60^\circ$, avec un décalage spectral à $2,2 \text{ eV}$ (620 nm) contre 2 eV (560 nm) en incidence normale.

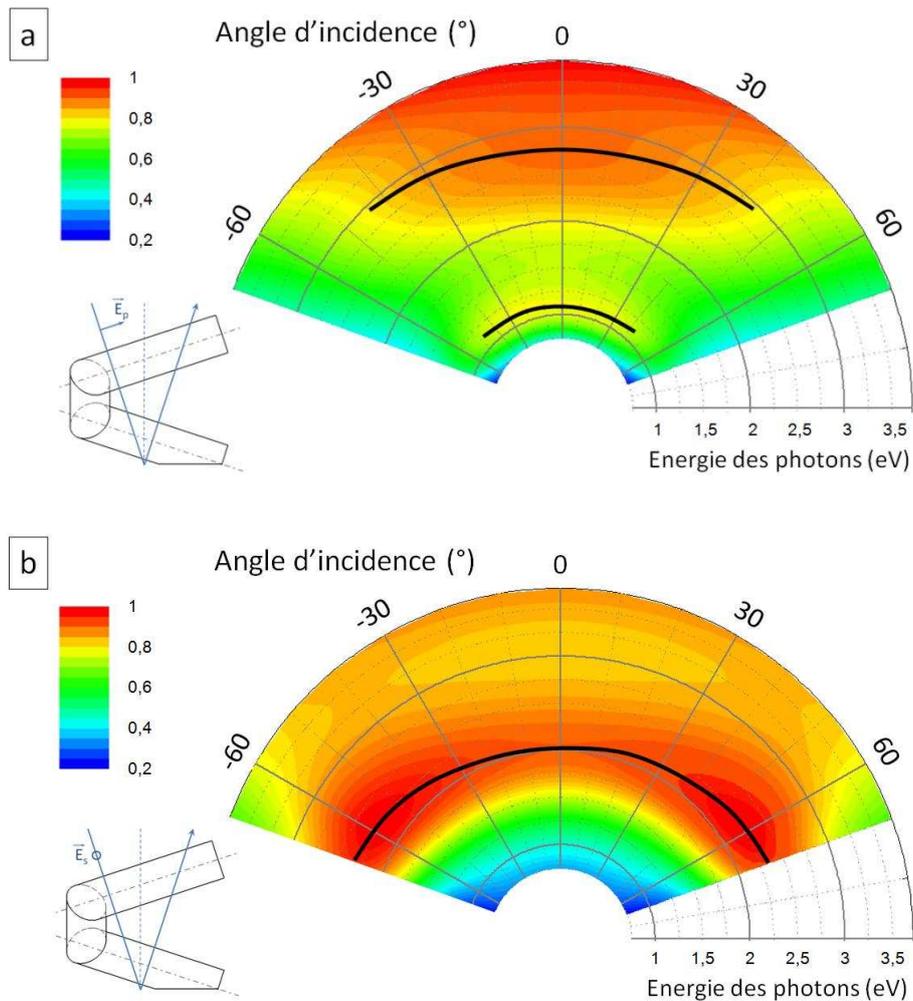


Fig. 4.9 : Spectres des absorptions A_p et A_s en fonction de l'énergie de photons (échelle radiale) et de l'angle d'incidence (échelle angulaire) pour une simulation d'un échantillon numérique idéal, avec (y, z) pour plan d'incidence et en polarisation p (a) et s (b). Les valeurs sont représentées suivant une échelle de couleurs.

Les cinq modes de résonance identifiés dans l'échantillon idéal présentent des décalages en énergie quand l'angle d'incidence varie, et la gamme angulaire dans laquelle ils sont excités est très variable d'un mode à l'autre. Ce sont deux indices qui permettent de supposer que la dispersion spatiale est forte.

4.1.3. INFLUENCE DU DÉSORDRE

Les images MEB (fig. 4.1) permettent de constater l'absence d'ordre au niveau du positionnement des structures, à quelque échelle que ce soit. Toutefois, à courte distance on estime que les distances d'une spire à ses premières voisines sont comparables, autour d'une valeur moyenne et que cette valeur moyenne est la même pour toutes les spires ; cela est une conséquence de l'effet d'ombrage. Le premier pas vers un échantillon numérique réaliste consiste à étudier l'influence de la périodicité. A partir d'un réseau hexagonal

parfaitement ordonné, dont le pas vaut 162 nm , on déplace dans des directions aléatoires chaque résonateur, sur une distance de 10% de la valeur du pas, dans une cellule constituée de deux fois trois mailles hexagonales élémentaires qui permet de simuler douze nanohélices différentes. On fait une hypothèse d'ergodicité en postulant que la moyenne d'un grand nombre de simulations est équivalente à une simulation sur une grande surface. Au final le modèle est toujours périodique dans les directions x (486 nm) et y (561 nm) ; par conséquent on conserve dans la simulation l'organisation à cette distance. On réalise dix simulations avec des décalages aléatoires différents, et on fait la moyenne des spectres des absorptions obtenus pour chaque simulation, pour chaque état de polarisation en incidence normale. On compare alors les spectres à ceux obtenus pour le modèle périodique (fig. 4.10). Dans les deux polarisations, le désordre ne modifie quasiment pas les caractéristiques des résonances : les deux courbes se superposent assez bien. Tout au plus, on note un léger amortissement des modes de résonance, signalé par des pics moins marqués. Enfin, l'absence d'anomalie de Wood aux longueurs d'onde correspondant à la période suivant x (486 nm soit $2,5\text{ eV}$) et y (561 nm soit $2,2\text{ eV}$) confirme la supposition que l'ordre à ces distances n'a pas d'importance.

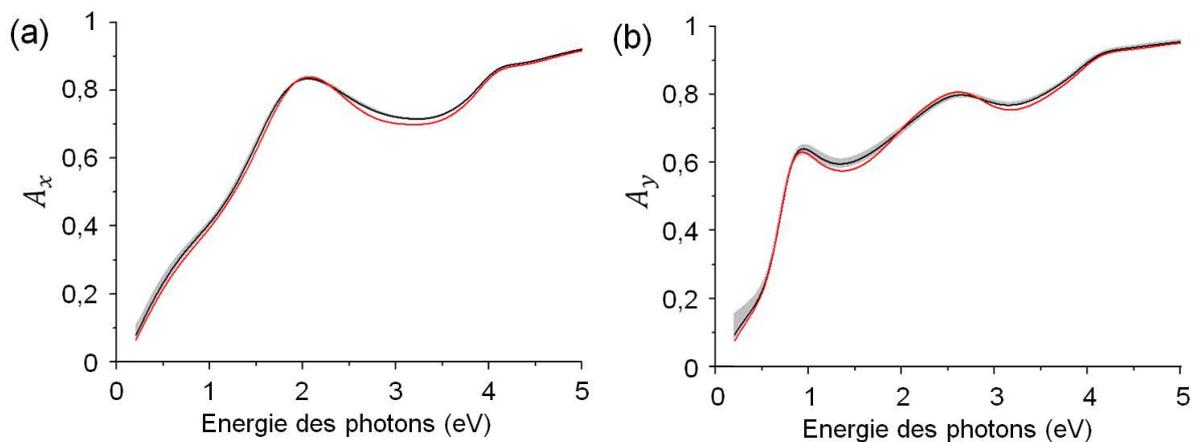


Fig. 4.10 : Spectres des absorptions A_x et A_y en fonction de l'énergie de photons pour une simulation d'un échantillon en incidence normale, en polarisation E_x (a) et E_y (b). La valeur pour un réseau périodique est tracée en rouge, la valeur pour les résonateurs décalés aléatoirement l'est en noir, la zone grise est l'intervalle entre les courbes minimale et maximale de l'ensemble des dix simulations.

4.1.4. ÉTUDE PARAMÉTRIQUE

Les images MEB (fig. 4.1) montrent également une variabilité des caractéristiques géométriques des structures (longueur, angle, diamètre) qui est difficile à quantifier. On veut connaître l'influence des dimensions caractéristiques de l'hélice sur les propriétés optiques. La méthode utilisée ici est de faire plusieurs simulations en ne variant qu'une des

dimensions caractéristiques des résonateurs à la fois. On étudie l'influence de cette dimension sur l'absorption et sur l'intensité de la conversion de polarisation en transmission T_{yx} . Cette grandeur apporte une information sur la force des effets optiques à l'origine du transfert de polarisation, c'est-à-dire l'anisotropie optique (électrique ou magnétique), le couplage magnéto-électrique, et la dispersion spatiale.

Les paramètres caractéristiques de l'échantillon numérique sont nombreux : inclinaison, longueur et diamètre des bras, épaisseur et fraction volumique d'argent dans la couche mince équivalente, pas de l'hélice et enfin pas du réseau. Il n'est pas possible d'étudier l'influence d'un seul paramètre, *toutes choses égales par ailleurs* : par exemple le diamètre des bras l va modifier la fraction volumique d'argent ; la longueur des bras aura un impact sur l'épaisseur. Nous avons pris le parti de conserver égale à 25% la fraction volumique f_{Ag} d'argent de la couche mince, afin d'avoir une absorptivité de fond constante. Le paramètre f_{Ag} dépend uniquement du diamètre D des hélices, de l'inclinaison θ des bras par rapport à la normale et du pas du réseau V :

$$f_{Ag} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{D^2}{V^2 \cos \theta} \quad (4.1)$$

On va étudier l'influence de trois paramètres en particulier : tout d'abord l'inclinaison θ des bras, puis leur diamètre D et enfin leur longueur l . C'est le pas du réseau qui sera adapté au besoin pour conserver la fraction volumique d'argent dans la couche. Les valeurs choisies pour les paramètres variés encadrent les valeurs moyennes observées sur les images MEB (fig. 4.1), et les paramètres gardés constants ont la valeur moyenne déterminée sur ces mêmes images qu'on rappelle ici : $l = 200 \text{ nm}$, $D = 60 \text{ nm}$ et $\theta = 65^\circ$

4.1.4.1. INFLUENCE DE L'INCLINAISON DES BRAS

On commence par faire quatre simulations en faisant varier l'inclinaison des bras, avec des valeurs comprises entre 60° et 70° , la longueur des bras et leur diamètre restant fixés respectivement à 200 nm et 60 nm . L'épaisseur de la couche est affectée par l'inclinaison θ et vaut entre 205 nm (pour $\theta = 70^\circ$) et 300 nm (pour $\theta = 60^\circ$). Les résultats sont présentés dans la fig. 4.11. En polarisation E_x le mode $X1$ est fortement affecté, est semblé totalement disparaître de la courbe A_x pour les bras inclinés à 60° . Le mode $X2$ est quant à lui amplifié lorsque l'inclinaison des bras augmente. Les modes excités en polarisation E_y ont une dépendance similaire avec l'angle d'incidence des bras. Le mode $Y1$ semble amorti quand

l'inclinaison des bras augmente, toutefois l'absorption de fond est visiblement affectée par l'inclinaison des colonnes ; par conséquent l'évolution des pics correspondant aux résonances Y1 et Y2 est difficile à évaluer. L'augmentation de l'épaisseur de la couche quand on diminue l'inclinaison permet d'expliquer cette modification de l'absorption de fond. Dans tout les cas, on note que la position des résonances ne varie pas de façon notable avec l'angle des bras, pour la gamme d'angles étudiée

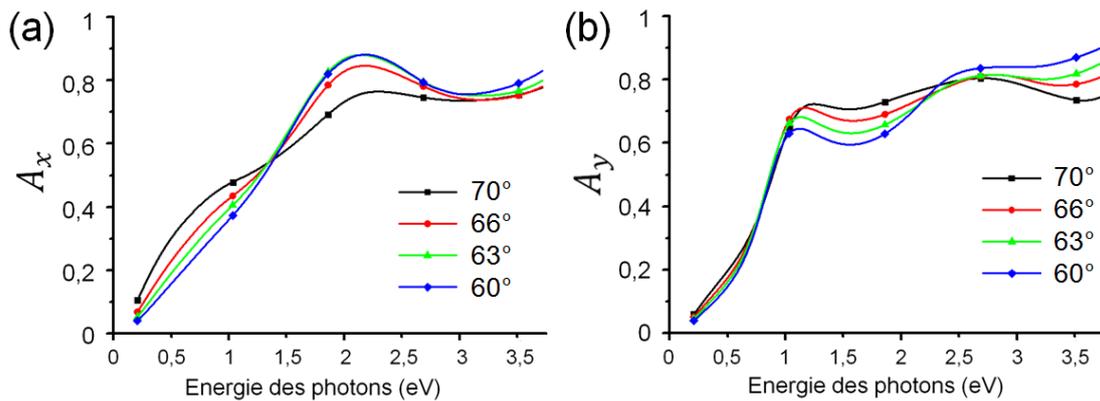


Fig. 4.11 : Spectres des absorptions A_x et A_y en fonction de l'énergie de photons pour quatre simulations d'un échantillon en incidence normale, en polarisation E_x (a) et E_y (b). Les quatre couleurs correspondent à quatre inclinaisons différentes des bras.

La conversion de polarisation (fig. 4.12) présente deux bandes qui se recouvrent partiellement, elles sont centrées vers 1,2 et 2 eV (1030 et 620 nm). Ces positions correspondent respectivement aux modes X2 et Y1. Les deux autres modes ne produisent que peu de conversion de polarisation : vers 0,7 eV (1770 nm), énergie du mode X1, la courbe est proche du zéro. Autour de l'énergie du mode Y2, vers 2,6 eV (480 nm), la courbe décroît plus lentement, signe que ce mode contribue un peu à la conversion de polarisation.

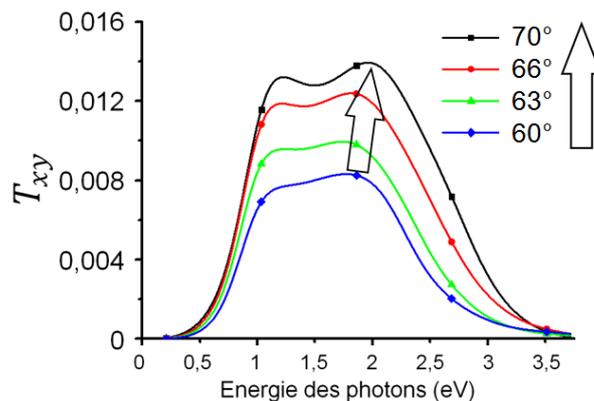


Fig. 4.12 : Spectres de conversion de polarisation en intensité entre les modes E_x et E_y , rapportée à l'intensité totale, en fonction de l'énergie des photons pour quatre simulations d'un échantillon en incidence normale. Les quatre couleurs correspondent à quatre inclinaisons différentes des bras.

Enfin, on voit que l'intensité de la conversion de polarisation diminue quand l'inclinaison des bras augmente. On peut encore invoquer l'effet de l'épaisseur de la couche, qui influe directement sur l'intensité transmise. Deux autres effets peuvent contribuer à la modification des résonances qu'on observe : d'une part le couplage d'un ventre de courant avec le champ électrique est meilleur quand la projection de \vec{E} sur les bras maximale, donc à 70° . D'autre part, l'angle entre le premier et le troisième bras de l'hélice varie de 40° à 60° , ce qui modifie le couplage entre ces deux bras.

4.1.4.2. INFLUENCE DU DIAMÈTRE DES BRAS

Le diamètre des bras a une influence différente sur les caractéristiques des résonances. On fait à nouveau une série de quatre simulations avec des valeurs de diamètre allant de 49 à 71 nm, l'angle et la longueur des bras valant respectivement 65° et 200 nm. La fig. 4.13 présente les absorptions A_x et A_y pour différents diamètres. Le mode X1 et les modes Y1 et Y2 subissent tous trois un léger décalage vers les hautes énergies lorsque le diamètre des bras augmente.

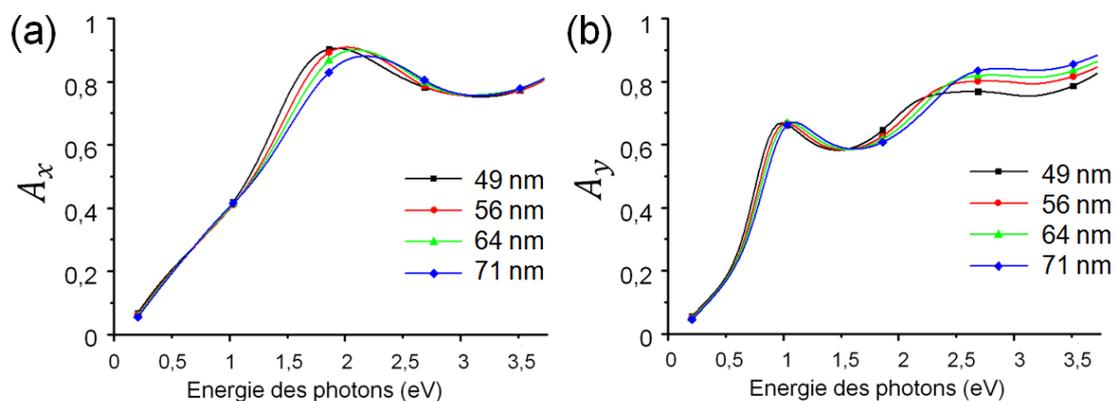


Fig. 4.13 : Spectres des absorptions A_x et A_y en fonction de l'énergie de photons pour quatre simulations d'un échantillon en incidence normale, en polarisation E_x (a) et E_y (b). Les quatre couleurs correspondent à quatre diamètres différents pour les bras.

L'amplitude des résonances ne semble pas affectée. Quant à la courbe de conversion de polarisation (fig. 4.14), elle présente le même décalage des résonances observé sur les courbes A_x et A_y , mais on observe également une forte amplification liée à l'accroissement du diamètre. Cet effet est moins facile à expliquer car il n'est pas visible sur les courbes d'absorption, et parce que l'épaisseur ne varie quasiment pas à f_{Ag} constante.

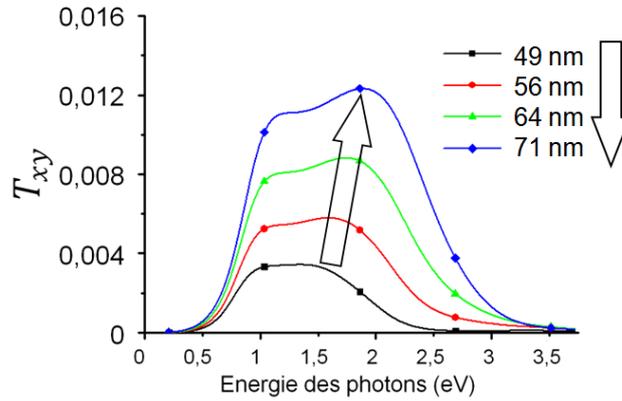


Fig. 4.14 : Spectres du taux de conversion de polarisation en intensité entre les modes E_x et E_y , rapportée à l'intensité totale, en fonction de l'énergie des photons pour quatre simulations d'un échantillon en incidence normale. Les quatre couleurs correspondent à quatre longueurs différentes des bras.

4.1.4.3. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DES BRAS

Enfin, on s'intéresse à l'impact de la longueur l des bras sur les propriétés des résonances, en réalisant des simulations avec des longueurs allant de 148 à 246 nm. L'inclinaison des bras est de 66° et leur diamètre de 64 nm ; l'épaisseur de la couche est affectée par la longueur des bras et passe de 180 nm (pour $l = 148\text{nm}$) à 300 nm (pour $l = 246\text{nm}$). La fig. 4.15 montre que l'énergie de chacune des résonances est fortement décalée vers les faibles valeurs lorsque la longueur des bras augmente, mais il n'y a que peu de variation d'intensité des pics, donc a priori pas de dépendance de l'amplitude des résonances à la longueur des bras.

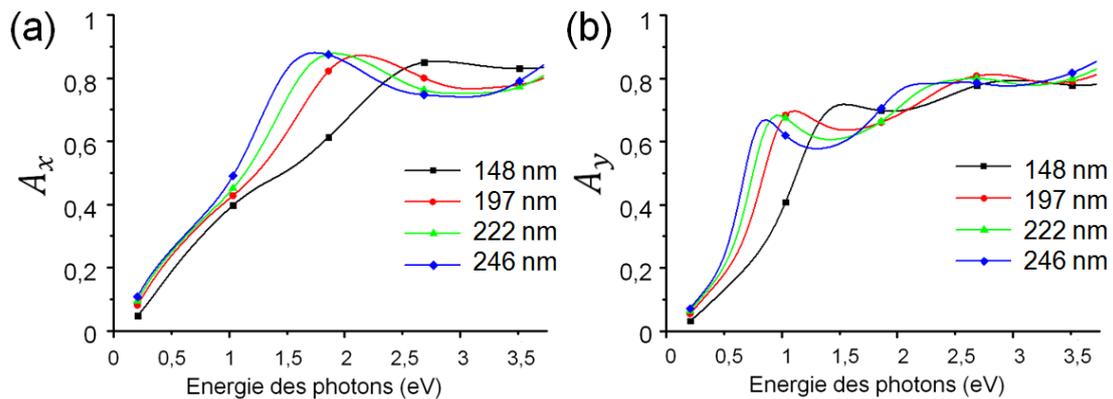


Fig. 4.15 : Spectres des absorptions A_x et A_y en fonction de l'énergie de photons pour quatre simulations d'un échantillon en incidence normale, en polarisation E_x (a) et E_y (b). Les quatre couleurs correspondent à quatre longueurs différentes pour les bras.

La courbe de conversion de polarisation (fig. 4.16) confirme le décalage en énergie. Toutefois, on constate que l'intensité de la conversion de polarisation est beaucoup plus importante pour une valeur plus faible de la longueur des bras, en dépit de la diminution de

l'épaisseur de la couche. Deux effets sont susceptibles de concourir à modifier fortement T_{xy} . D'abord, l'augmentation de l'épaisseur de la couche, à f_{Ag} constant fait que l'onde excite davantage le bras supérieur et moins le bras inférieur. Le caractère chiral de la résonance, qui implique les deux bras est ainsi amoindri. Ensuite, en augmentant la longueur l des bras on éloigne le premier et le troisième bras, ce qui dégrade le couplage entre eux : Lorsque l devient supérieur au pas du réseau (162 nm), il y a un écrantage par les hélices voisines, et le troisième bras est davantage couplé avec les troisièmes bras immédiatement voisins qu'avec les deux premiers bras.

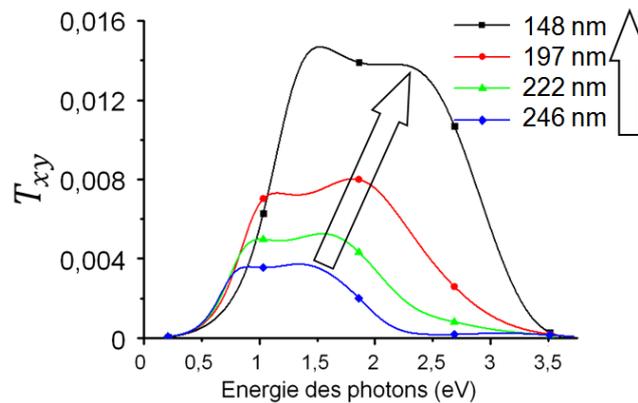


Fig. 4.16 : Spectres du taux de conversion de polarisation en intensité entre les modes E_x et E_y , rapportée à l'intensité totale, en fonction de l'énergie des photons pour quatre simulations d'un échantillon en incidence normale. Les quatre couleurs correspondent à quatre longueurs différentes des bras.

4.1.4.4. DISCUSSION

Au-delà du désordre en position, l'échantillon fabriqué présente une variabilité dans les différentes dimensions de l'ensemble des résonateurs. L'influence de ces dimensions sur les résonances a été détaillée ci-dessus ; on peut en déduire l'effet de la dispersion qu'elles présentent.

La dispersion d'inclinaison des bras est difficile à discerner sur les images MEB (fig. 4.1), parce que les nanohélices au voisinage de la ligne de coupe de l'échantillon ont visiblement été affectées lors du clivage du substrat. Toutefois, les résonateurs visibles en second plan, dont on ne voit que le troisième bras, présentent un angle d'inclinaison très homogène. On s'attend donc à ce que les effets d'amplification et d'atténuation des résonances exposés au §4.1.4.1 soient donc marginaux dans l'échantillon réel.

Il en va autrement du diamètre des nanohélices : on peut voir qu'au sein d'une même structure, le diamètre varie considérablement. Le décalage en énergie associé (§4.1.4.2) se

traduit pour un échantillon désordonné par un élargissement et un amortissement des résonances dans l'échantillon réel.

La longueur des bras est contrôlée par la durée de la croissance, elle semble elle aussi homogène dans l'échantillon. Le fort décalage observé quand on allonge les bras devrait donc contribuer seulement à un léger amortissement des résonances dans un échantillon désordonné.

Quand on met en regard les résultats des simulations appliquées au diamètre et à la longueur des bras, il ressort que ce n'est pas le rapport d'aspect *longueur/diamètre* qui détermine les positions des résonances dans le spectre, comme pour un ellipsoïde allongé, mais la dimension hors-tout des hélices, qui dépend essentiellement de la longueur des bras et marginalement de leur diamètre et inclinaison.

Enfin, l'ensemble des courbes de conversion de polarisation T_{xy} montre que cette grandeur est très sensible à toute variation de la forme des résonateurs. On observe des variations d'un facteur quatre (fig. 4.14 et fig. 4.16) provoquées par les modifications assez limitées des dimensions des hélices. On peut s'attendre à ce que les angles ellipsométriques mesurés associés à la conversion de polarisation soient difficiles à reproduire par une simulation.

4.2. MESURES PAR ELLIPSOMÉTRIE

On a réalisé des mesures en ellipsométrie généralisée sur l'échantillon, sur la gamme spectrale 0,05 – 3,5 eV (25000 – 350 nm) à 25° d'incidence, en collaboration avec l'équipe de Hans Arwin (Université de Linköping, Suède). Cette configuration permet d'exciter les résonances déduites des simulations HFSS en incidence normale. Une seconde série de mesures a été réalisée à l'INSP sur la gamme spectrale 0,75 – 3,5 eV (1650 – 350 nm) à 70° d'incidence de façon à sonder les résonances associées aux angles d'incidence élevés. L'alignement en azimut de l'échantillon n'a pu être effectué qu'avec une précision moyenne, en alignant le bras source de l'ellipsomètre sur le méplat qui a servi de référence pour le positionnement du substrat dans le bâti d'évaporation. Il n'est pas possible d'adopter la même approche que pour les « U » pour déduire les propriétés optiques du réseau de nanohélices, notamment les tenseurs constitutifs. Cette approche consistait d'une part à tirer avantage des symétries fortes des « U » pour mettre en évidence des effets optiques, et d'autre part à construire un modèle dont les paramètres puissent être défini par ajustement entre angles ellipsométriques mesurés et calculés. On a vu que l'échantillon de nanohélices présentait des résonances plus complexes que les « U », et il n'y a pas de condition de mesure particulière qui permette de révéler un effet de façon isolée.

La présente étude ellipsométrique va donc reposer sur une comparaison entre les angles mesurés et ceux calculés à partir des résultats d'une simulation HFSS afin de vérifier la validité des résultats numériques. On prend en compte la dispersion en taille occasionnée par le caractère stochastique de la croissance. Les angles ellipsométriques ($\psi_E, \psi_{ps}, \psi_{sp}, \Delta_E, \Delta_{ps}, \Delta_{sp}$) ont été calculés à partir des coefficients de Fresnel issus de la simulation. Afin d'avoir une simulation la plus réaliste possible, on a ajouté un substrat silicium par rapport aux simulations effectuées pour l'étude paramétrique. Les simulations suivant plusieurs azimuts autour de la valeur exacte, ici 90°, ont permis de constater que les angles ellipsométriques simulés concordent le mieux aux valeurs mesurées pour un azimut de 85°. C'est naturellement cet azimut qui a été utilisé dans les simulations présentées ci-dessous.

La fig. 4.17 et la fig. 4.18 présentent les angles ellipsométriques mesurés et simulés sous forme de matrice de Jones, respectivement pour 25° et 70° d'incidence. C'est la fonction sinus de l'angle Δ qui a été tracée, à cause des définitions différentes de l'origine des phases entre la mesure et le calcul. Deux résultats de calcul sont présentés. Le premier

concerne un échantillon numérique idéal (cf. §4.1.1). Le second est basé sur une cellule constituée de deux fois trois mailles hexagonales élémentaires, ce qui permet de simuler douze nanohélices différentes. Le désordre en position des résonateurs n'a pas été pris en compte étant donné qu'il influe très peu sur les propriétés optiques ; chaque nanohélice se trouve sur un nœud du réseau. La dispersion dans les dimensions de chaque hélice (longueur : $188\text{nm} < l < 210\text{nm}$, diamètre $54\text{nm} < D < 66\text{nm}$ et angle $60^\circ < \theta < 67^\circ$) reproduit la dispersion estimée d'après les images MEB.

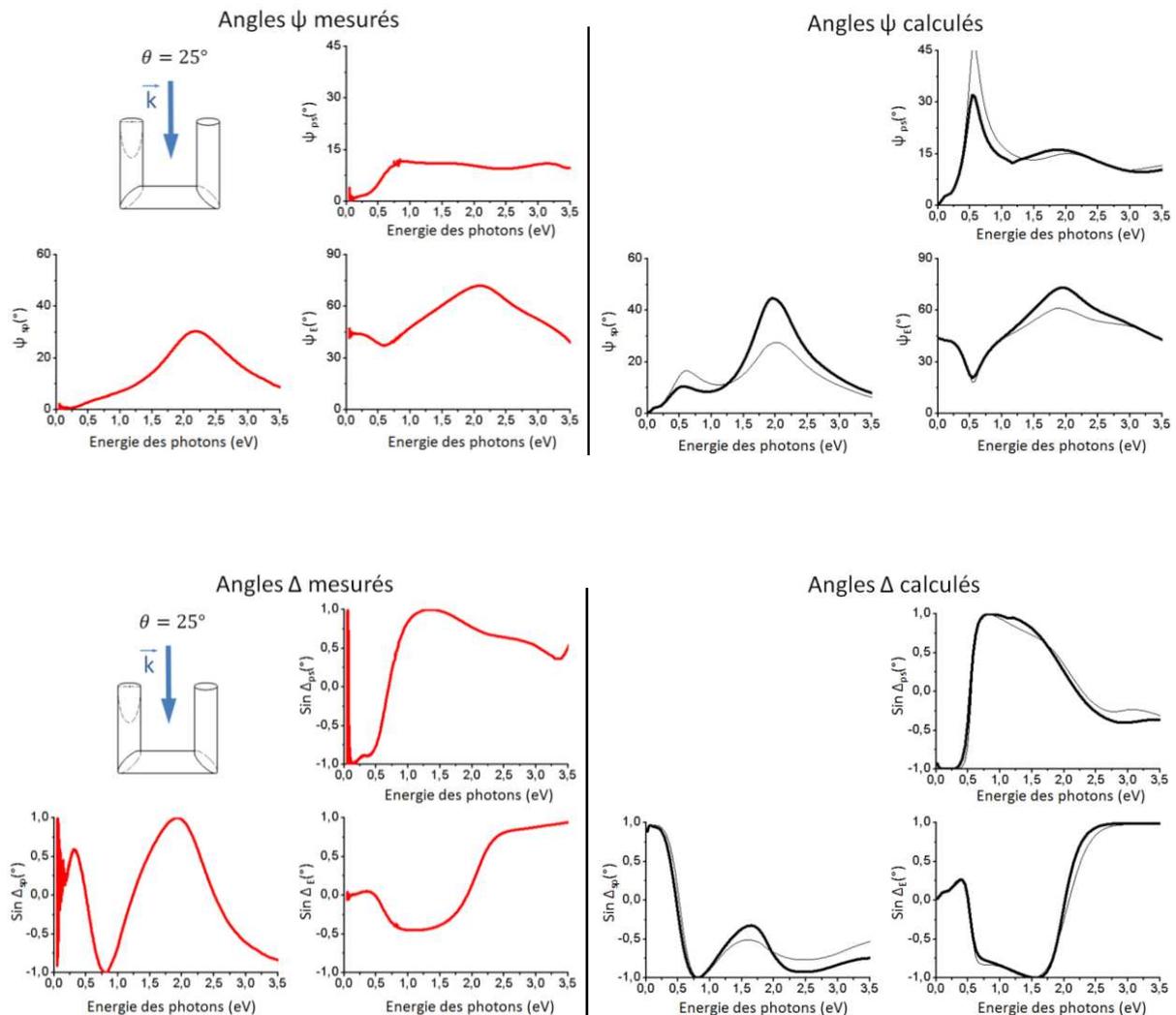


Fig. 4.17 : Angles ellipsométriques présentés sous forme de matrice de Jones, en fonction de l'énergie des photons. Les valeurs correspondent à une onde incidente décalée de 5° par rapport au plan (y, z) (azimut 85°) avec un angle de 25° . Sont tracées les valeurs des angles ψ et Δ mesurées (rouge) et calculées (noir) pour un modèle idéal (trait fin) et pour un modèle avec une dispersion en taille (trait épais).

Les résultats à 25° d'incidence montrent un bon accord entre calcul et mesure pour les éléments diagonaux ψ_E et Δ_E . La courbe mesurée ψ_E présente un maximum vers 2 eV (620 nm) fidèlement reproduit par le calcul. A la même position la courbe mesurée $\sin \Delta_E$ présente un point d'inflexion, également bien visible sur les valeurs calculées ; l'amplitude

est toutefois plus importante dans le calcul. Les calculs présentent un pic marqué sur l'angle ψ_{ps} vers 0,6 eV, et un creux sur ψ_E à la même énergie ; ces éléments sont beaucoup moins marqués sur les mesures. Ils sont liés à un minimum du coefficient de réflexion en polarisation p , qui s'annule quasiment dans les calculs.

La comparaison des coefficients non diagonaux de la matrice de Jones est moins simple. Les angles ψ_{ps} et ψ_{sp} présentent les mêmes tendances dans les mesures et les calculs, avec toujours un certain amortissement dans la mesure. C'est également le cas de $\sin \Delta_{ps}$; en revanche, l'accord est moins bon entre les valeurs mesurées et calculées de $\sin \Delta_{sp}$ entre 1,5 et 2,5 eV où les calculs ne reproduisent pas bien la remontée de $\sin \Delta_{sp}$ vers +1.

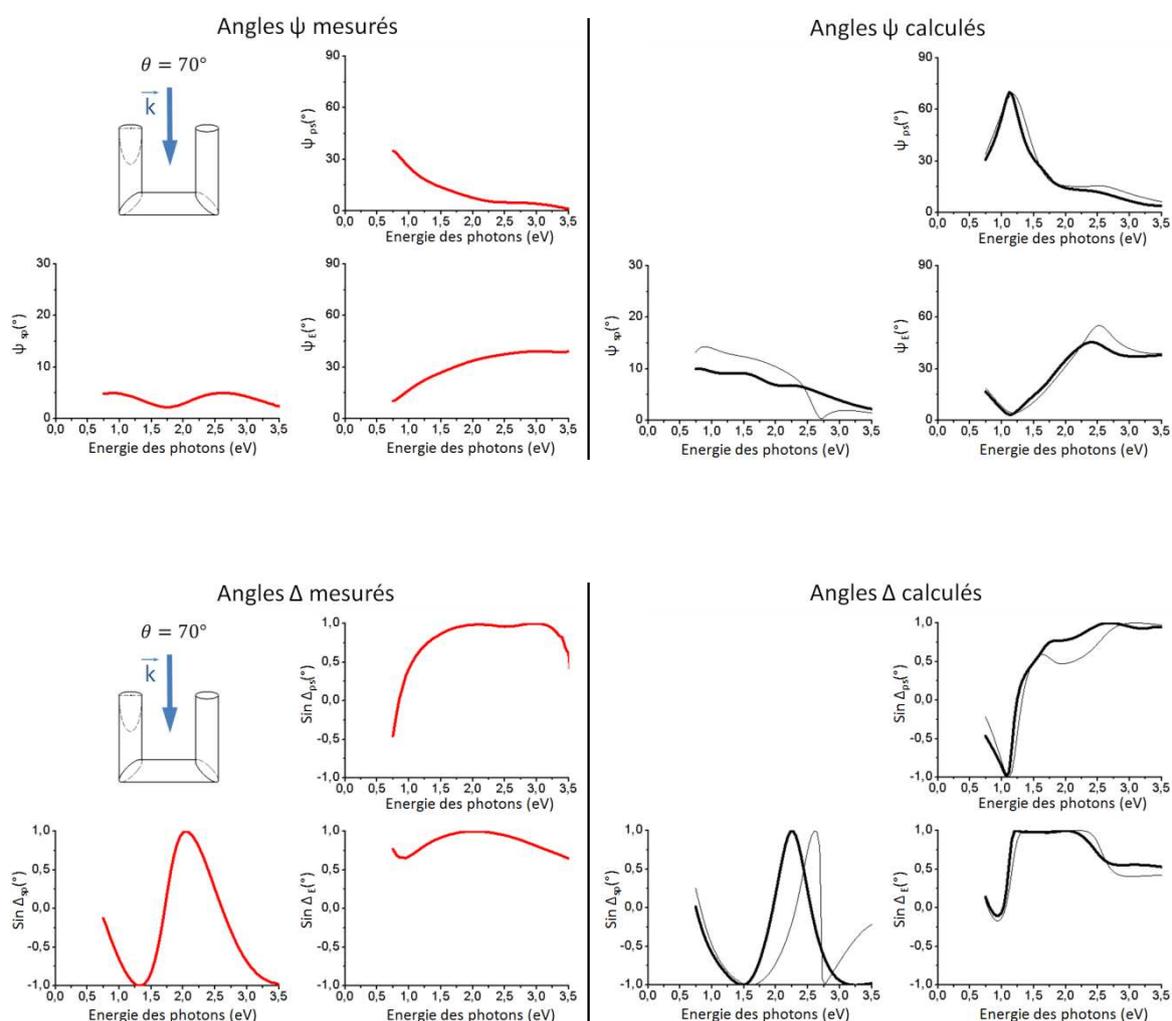


Fig. 4.18 : Angles ellipsométriques présentés sous forme de matrice de Jones, en fonction de l'énergie des photons. Les valeurs correspondent à une onde incidente décalée de 5° par rapport au plan (y, z) (azimut 85°) avec un angle de 70° . Sont tracées les valeurs des angles ψ et Δ mesurées (rouge) et calculées (noir) pour un modèle idéal (trait fin) et pour un modèle avec une dispersion en taille (trait épais).

Les mêmes remarques peuvent être faites sur les résultats à 70° . L'ensemble des angles ellipsométriques est assez bien reproduit par la mesure, y compris $\sin \Delta_{sp}$. On

remarque encore un lissage des courbes par rapport à la simulation. D'autre part, la simulation montre un pic prononcé sur les valeurs ψ_{ps} et Δ_{ps} vers $1,1 \text{ eV}$. Ces éléments semblent décalés hors du spectre dans la mesure, en dessous de $0,75 \text{ eV}$. On observe également un décalage dans le même sens des courbes Δ_{sp} .

Finalement, les tendances des angles ellipsométriques sont bien reproduites par les calculs, et la dispersion en taille des résonateurs contribue à améliorer le résultat. Il n'y a pas d'élément de forme (extrémum local, etc.) notable qui ne soit pas reproduit par le calcul variation. L'écart résiduel entre les mesures et les calculs signifie que certains phénomènes sont mal pris en compte par le calcul par éléments finis. Au-delà du désordre en taille et en position, et de la mauvaise qualité du métal (oxydation, sulfuration), on peut remarquer sur les images MEB de l'échantillon plusieurs anomalies : d'une part, il y a un certain nombre d'hélices interrompues, qui n'ont pas pu croître au-delà de la nanoparticule sphérique ou de la colonne simple ; cela est lié à l'effet d'ombrage. D'autre part, on remarque sur l'image MEB de la fig. 4.1b, qui présente une vue de dessus de l'échantillon, que la croissance du troisième bras de l'hélice ne se fait pas uniquement sur le sommet de la colonne précédente, mais sur une partie du flanc de la colonne. Les hélices ont donc tendance à s'élargir au fur et à mesure de la croissance, c'est un phénomène qui va de pair avec l'apparition de structures interrompues. Enfin, on constate que les bras d'une même couche ont tendance à se souder entre eux au cours de la croissance. La conséquence de ces anomalies est difficile à étudier numériquement. Toutes ces nanostructures inachevées ou dégradées peuvent avoir leurs propres modes de résonances, totalement différents de ceux déduits des simulations. Comme d'autre part le couplage entre structures voisines est important, les nanohélices défectueuses modifient également les résonances de leurs voisines. Toutes ces anomalies devraient contribuer à une dégradation des résonances au niveau de l'amplitude, et à une contribution au fond d'absorption. Une partie de leurs effets sont sans doute pris en compte de façon phénoménologique par l'amortissement du terme de Drude de la fonction diélectrique de l'argent.

Malgré le désordre pris en compte explicitement dans le modèle et implicitement via le terme de Drude amorti, les angles ellipsométriques calculés reproduisent les caractéristiques générales des angles mesurés. Cela nous amène à conclure que les modes de résonance observés grâce à la simulation numérique sont aussi présents dans les nanohélices réalisées expérimentalement.

CONCLUSION

On a présenté dans ce chapitre l'étude de nanohélices d'argent réalisées par la technique GLAD. L'étude des résonances excitées en incidence normale a permis d'identifier quatre modes de résonances, un de type électrique vers 1800 nm et trois de type magnétique avec un caractère chiral, vers 1240 nm , 620 nm et 480 nm . L'étude de l'évolution des modes quand on fait varier les angles d'incidence et d'azimut a montré que la position spectrale des modes de résonance se décale de plusieurs dizaines de nanomètres avec l'incidence, ce qui atteste que la dispersion spatiale est très importante et empêche toute détermination de propriétés optiques effectives. La suite de l'étude numérique consistait à se rapprocher de l'échantillon réel, en simulant ses imperfections. On a montré que le désordre en position a une influence négligeable sur les résonances mais qu'en revanche les dimensions des nanohélices ont un impact sur la conversion de polarisation générée par les résonances ainsi que sur leur position. La conversion de polarisation est très affectée par une modification limitée du diamètre, de la longueur ou de l'inclinaison des bras ; en revanche c'est majoritairement la taille hors-tout des résonateurs qui fixe les positions des résonances. Toutefois, ce paramètre a été bien contrôlé lors de la croissance de l'échantillon réel.

La partie expérimentale était fondée sur des mesures d'ellipsométrie généralisée réalisées à deux angles d'incidence différents, 25° et 70° ; ces mesures ont été comparés avec les résultats de deux simulations, l'une correspondant à un échantillon idéal, l'autre prenant en compte la dispersion dans les dimensions des nanohélices. L'accord très satisfaisant dans les deux cas a permis d'affirmer que les résonances observées numériquement correspondent aux phénomènes qui se déroulent dans l'échantillon réel. La prise en compte de la dispersité dans les dimensions des nanostructures permet d'amortir les variations spectrales trop marquées dans le modèle idéal.

Notre étude montre que les nanohélices réalisées par GLAD supportent des modes de résonance de plasmon multipolaires de type électrique et magnétique, avec un caractère chiral ; la présence de ce type de résonance est indispensable au fonctionnement de métamatériaux.

TRAVAUX CITÉS

- [1] J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. v. Freymann, S. Linden and M. Wegener, "Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer," *Science*, vol. 325, p. 1513, 2009.
- [2] T. Oates, B. Dastmalchi, G. Isic, S. Tollabimazraehno, C. Helgert, T. Pertsch, E.-B. Kley, M. Verschuuren, I. Bergmair, K. Hingerl and K. Hinrichs, "Oblique incidence ellipsometric characterization and the substrate dependence of visible frequency fishnet metamaterials," *Optics Express*, vol. 20, p. 11166, 2012.
- [3] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, vol. 1, Academic Press, 1985.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse m'a permis de développer une méthode d'analyse des propriétés optiques de matériaux nanocomposites faits de résonateurs plasmoniques. Deux types d'échantillons ont été étudiés en détail pour y parvenir : des matériaux modèles composés de résonateurs en « U » disposés suivant un réseau à maille carrée, et des couches minces faites de nanohélices réalisées par une méthode de dépôt en incidence rasante. La procédure suivie a été la même pour chaque type d'échantillon.

La première étape est une caractérisation structurale des échantillons, à l'aide de techniques de microscopie, tels l'AFM ou le MEB. Une fois que la morphologie des structures est bien déterminée, elle est utilisée pour construire un échantillon virtuel dont le comportement est analysé numériquement par le logiciel HFSS basé sur la méthode des éléments finis. On peut ainsi identifier les modes de résonance inhérents aux structures simulées, et connaître précisément toutes leurs propriétés : position spectrale, amplitude, distribution de courant, symétries, conditions de polarisation nécessaires à leur excitation, etc. Il devient possible, grâce à cette compréhension des résonances, de prévoir les propriétés optiques des échantillons simulés. Cela est fait par une analyse formelle sur des échantillons idéaux tels que les réseaux de résonateurs en « U » et par une analyse numérique sur les échantillons du type des nanohélices, qui présentent des imperfections. Enfin, la réalisation de mesures ellipsométriques permet de tester les prédictions issues de

l'étape d'analyse. Dans le cas d'un échantillon idéal tel que le réseau de résonateurs en « U », j'ai montré que des mesures faites dans des conditions bien précises permettent d'attester des effets prévus par l'analyse. Il est alors possible de construire un modèle effectif et d'ajuster les paramètres de ce modèle afin de reproduire exactement les mesures. Dans le cas d'un échantillon de type nanohélices, la confrontation est directe entre les angles ellipsométriques mesurés et ceux calculés à partir des résultats de la simulation numérique.

L'étude exhaustive d'un échantillon de type réseau de résonateurs en « U » a permis d'obtenir de nombreux résultats, qui n'auraient pas été possibles sans le caractère idéal de l'échantillon mesuré : la dispersion en taille des nanostructures est quasiment nulle et le degré de symétrie très important. Cela a permis de définir des conditions de mesures qui ont révélé deux propriétés fondamentales de ce type de matériau : la chiralité d'abord et la dispersion spatiale ensuite. Ce n'est qu'en tenant compte de ces propriétés qu'un modèle effectif a pu être défini pour décrire l'intégralité des propriétés optiques de ce réseau de résonateurs en « U ». Tous les éléments des tenseurs constitutifs ont alors été obtenus sur une gamme spectrale étendue par une procédure d'ajustement de mesures ellipsométriques. La fiabilité du modèle est assurée par un grand nombre de conditions de mesure, qui permettent de contraindre sévèrement l'ajustement des paramètres du modèle. Le résultat de cet ajustement a permis de montrer que la dispersion spatiale est suffisamment faible pour ne pas empêcher la description du réseau de « U » en termes de milieu effectif. Il s'agit de la première détermination complète des propriétés optiques effectives pour un tel matériau qui tient compte des résonances de plasmon multipolaires. Toute la procédure développée dans le chapitre trois, combinant une analyse des résonances par la méthode des éléments finis, un raisonnement sur les symétries du matériau et l'ajustement de mesures ellipsométriques constitue une méthode efficace qui peut être appliquée à la détermination des propriétés effectives de n'importe quel métamatériau. En cela cette thèse marque un progrès important dans l'étude des propriétés optiques effectives des métamatériaux pour l'optique.

Si les résultats ne sont pas aussi exhaustifs sur des échantillons de type nanohélices fortement couplées et non-idéales, c'est parce que la dispersion spatiale très forte qui caractérise ce type d'échantillon interdit purement et simplement la description du matériau en termes de milieu effectif. De plus, la forme complexe des nanohélices n'a pas encore permis de trouver des conditions de mesures discriminantes contrairement à un échantillon

idéal. Les mesures ellipsométriques sur ce type d'échantillon ont été comparées aux calculs des angles ellipsométriques correspondants, calculés d'après un modèle HFSS réaliste. Le bon accord constaté permet d'attester de la validité des caractéristiques microscopiques des résonances de plasmon multipolaires observées grâce à la simulation ; ces résonances sont utilisables dans le cadre d'un processus d'ingénierie visant à modéliser les propriétés optiques effectives d'un métamatériau.

Ce travail de thèse ouvre la perspective de réaliser de vrais métamatériaux en modifiant certains aspects des échantillons qui ont été présentés. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de façon indiscutable la présence d'une perméabilité effective dans le réseau de résonateurs en « U », parce que le paramètre μ_{zz} qui la décrit était fortement couplé au paramètre κ_{yz} décrivant le couplage magnétoélectrique. La résonance assez forte sur l'élément μ_{zz} renvoyée par le modèle n'est donc pas un argument définitif. Il faudrait sans doute faire des mesures en mode guidé afin de déterminer de façon plus fine la valeur de μ_{zz} . Par ailleurs, il serait possible d'atteindre un indice optique négatif en combinant des résonateurs électriques, qui permettent d'avoir un minimum de permittivité, avec des éléments présentant une résonance chirale sur la même bande ; le résultat serait un indice négatif suivant certaines directions de propagation et pour des modes de polarisation elliptiques bien précis.

Dans le domaine des métamatériaux grande surface, l'utilisation de l'utilisation de substrats préparés avec des plots métalliques permettrait la croissance par GLAD d'hélices espacées les unes des autres et de revenir à une dispersion spatiale accommodable. La troisième dimension complique sensiblement le problème de détermination des propriétés optiques à cause de la perte de symétrie, mais elle apporte un degré de liberté supplémentaire et des résonances plus riches.

ANNEXES

A.1. CALCUL OPTIQUE PAR LA MÉTHODE DE BERREMAN

La méthode proposée par Abelès [1] permet le calcul de la propagation de la lumière dans un matériau stratifié dont les couches sont isotropes ou « simplement » anisotropes, c'est-à-dire lorsque les propriétés optiques se limitent à des tenseurs de permittivité et de perméabilité diagonaux. La prise en compte de l'activité optique, d'une permittivité ou d'une perméabilité non diagonales exige de mettre en œuvre une méthode plus générale.

La méthode de Berreman [2] permet le calcul de la propagation de la lumière dans des milieux stratifiés dont les tenseurs optiques sont arbitrairement complexes.

Le point de départ du calcul est l'écriture sous forme matricielle des équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère (1.3) et (1.4) :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -\frac{\partial}{\partial x} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -\frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\partial}{\partial y} & -\frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \\ H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \\ B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Soit en abrégé :

$$\begin{bmatrix} 0 & \bar{\mathbf{R}} \\ -\bar{\mathbf{R}} & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{pmatrix} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \vec{D} \\ \vec{B} \end{pmatrix}$$

Où $\bar{\mathbf{R}}$ est l'opérateur rotationnel :

$$\bar{\mathbf{R}} = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -\frac{\partial}{\partial x} \\ -\frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

On a par ailleurs les relations constitutives suivantes :

$$\begin{pmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{pmatrix} = \bar{\bar{M}} \begin{pmatrix} \vec{D} \\ \vec{B} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{avec } \bar{\bar{M}} = \begin{bmatrix} \bar{\bar{\epsilon}} & -i\bar{\bar{\kappa}} \\ i\bar{\bar{\kappa}}^T & \bar{\bar{\mu}} \end{bmatrix}$$

Les expressions (A.1) et (A.3) donnent alors, pour des solutions harmoniques en $e^{-i\omega t}$:

$$\begin{bmatrix} 0 & \bar{\bar{R}} \\ -\bar{\bar{R}} & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{pmatrix} = -i\frac{\omega}{c} \bar{\bar{M}} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

On considère une couche mince infinie suivant le plan (x, y) illuminée par une onde plane de vecteur d'onde \vec{k}_0 avec un angle d'incidence θ_0 . Le plan d'incidence est le plan (x, z) . La symétrie du problème, ainsi que les conditions de conservation des composantes tangentielles des champs aux interfaces de la couche mince permettent de simplifier le tenseur $\bar{\bar{R}}$:

$$\bar{\bar{R}} = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -i\xi \\ 0 & i\xi & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Où ξ est la projection de \vec{k}_0 sur l'axe x ; seules les dérivations suivant z subsistent. Cette simplification permet de réarranger (A.1) en un système matriciel (4x4), avec seulement les composantes des champs selon x et y . On arrive à une équation aux valeurs propres :

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix} = -i\frac{\omega}{c} \begin{bmatrix} \Delta_{11} & \Delta_{12} & \Delta_{13} & \Delta_{14} \\ \Delta_{21} & \Delta_{22} & \Delta_{23} & \Delta_{24} \\ \Delta_{31} & \Delta_{32} & \Delta_{33} & \Delta_{34} \\ \Delta_{41} & \Delta_{42} & \Delta_{43} & \Delta_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

ou en abrégé :

$$\frac{\partial}{\partial z} \vec{\psi} = -i\frac{\omega}{c} \bar{\bar{\Delta}} \vec{\psi} \quad (\text{A.7})$$

Les éléments de matrice Δ_{ij} sont des fonctions de θ_0 , de l'indice du milieu ambiant et des éléments de tenseurs constitutifs de la couche mince. La forme de la matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ va permettre de prédire les propriétés optiques de la couche mince.

Le bloc supérieur gauche correspond aux composantes des champs (E_x, H_y) donc à la polarisation p , le bloc inférieur droit à celles des champs (E_y, H_x) donc à la polarisation s dans le cadre de l'ellipsométrie. Les blocs non-diagonaux sont liés aux transferts de champs entre les deux polarisations ; ce qui correspond à la conversion de polarisation.

$$\bar{\bar{\Delta}} = \left[\begin{array}{c|c} f(r_p) & f(r_{ps}) \\ \hline f(r_{sp}) & f(r_s) \end{array} \right] \quad (\text{A.8})$$

Si $\bar{\bar{\epsilon}}$ et $\bar{\bar{\mu}}$ sont diagonaux et $\bar{\bar{\kappa}} = \bar{\mathbf{0}}$, $f(r_p)$ et $f(r_s)$ sont les matrices d'Abélès en polarisation p et s . La matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ va nous permettre de faire des calculs exacts des coefficients de Fresnel r_p , r_s , r_{ps} et r_{sp} par l'intermédiaire des matrices de transfert.

A.2. CALCUL DES MATRICES DE MUELLER À PARTIR DU MODÈLE

L'ajustement des mesures requiert le calcul exact des matrices de Mueller à partir du modèle. Cela commence par l'écriture des tenseurs constitutifs du métamatériau équivalent au réseau de « U » à l'azimut 0° , puis on leur applique un produit par une matrice de rotation, ce qui permet d'avoir l'expression des tenseurs à l'azimut de la mesure. On en déduit la matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ pour l'azimut considéré en utilisant les formules établies par Berreman [2].

Pour une couche homogène d'épaisseur h , la matrice $\bar{\bar{\Delta}}$ ne dépend pas de l'altitude z . On peut relier les vecteurs $\vec{\psi}$ de part et d'autre de la couche à partir de (A.7) :

$$\vec{\psi}(z-h) = e^{-i\frac{\omega}{c}\bar{\bar{\Delta}}h} \vec{\psi}(z) \quad (\text{A.9})$$

Il y a quatre solutions : les vecteurs propres ψ_j décrivent deux modes propres de polarisation propagatifs (suivant $+z$) et rétropropagatifs (suivant $-z$) dans le matériau, c'est-à-dire les états de polarisation qui ne sont pas altérés au cours de la propagation ; les valeurs propres correspondantes de $\bar{\bar{\Delta}}$, q_j , sont les constantes de propagation associées, c'est-à-dire l'indice optique du point de vue de la lumière polarisée.

On peut aussi écrire (A.9) sous la forme :

$$\vec{\psi}(z-h) = \bar{\bar{T}}(h) \vec{\psi}(z) \quad (\text{A.10})$$

$$\text{Avec } \bar{\mathbf{T}}(h) = \bar{\boldsymbol{\Psi}}(z) \overline{e^{-iq_j h}} \bar{\boldsymbol{\Psi}}^{-1}(z)$$

La matrice $\bar{\boldsymbol{\Psi}}$ contient les vecteurs propres ψ_j et le terme $\overline{e^{-iq_j h}}$ est une matrice diagonale dont les j éléments diagonaux sont les termes $e^{-iq_j h}$.

La matrice $\bar{\mathbf{T}}$ est la matrice de transfert de la couche mince de métamatériau, elle relie les amplitudes des champs de part et d'autre d'une couche mince d'épaisseur h :

$$\begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix}_{z=0} = \bar{\mathbf{T}}_{\text{Méta}} \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix}_{z=h} \quad (\text{A.11})$$

Ce formalisme est particulièrement adapté à un échantillon stratifié, puisqu'il suffit de faire le produit des matrices des différentes couches pour obtenir les champs de part et d'autre de l'empilement ; pour les échantillons de type résonateur en « U » il y a deux couches d'ITO supplémentaires :

$$\begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix}_{\text{surface}} = \bar{\mathbf{T}}_{\text{Méta}} \cdot \bar{\mathbf{T}}_{\text{ITO}_2} \cdot \bar{\mathbf{T}}_{\text{ITO}_1} \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix}_{\substack{\text{interface} \\ \text{substrat}}} \quad (\text{A.12})$$

Le produit des trois matrices $\bar{\mathbf{T}}$ donne la matrice de transfert de l'empilement, il décrit la propagation cohérente dans le milieu stratifié. La connexion avec le milieu ambiant se fait en écrivant que les composantes tangentielles du champ total immédiatement au dessus de la surface sont égales aux composantes tangentielles juste en dessous de la surface, soit $(E_x^{inc})_{z=0^-} + (E_x^{refl})_{z=0^-} = (E_x)_{z=0^+}$ où E_x^{inc} et E_x^{refl} les composantes du champ électrique incident et réfléchi suivant x . On fait de même avec les composantes H_y , E_y et H_x . En utilisant les relations générales entre les modules de \vec{E} et \vec{H} ($|\vec{H}| = \sqrt{\varepsilon/\mu} |\vec{E}|$) et pour un milieu ambiant non magnétique on a :

$$\begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{L}}_{\text{amb}} \begin{pmatrix} E_x^{inc} \\ E_x^{refl} \\ E_y^{inc} \\ E_y^{refl} \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

Le passage du milieu ambiant est donc décrit par une matrice de transition $\bar{\mathbf{L}}_{\text{Amb}}$. On fait de même pour l'interface avec le substrat, en supposant qu'il n'y a que de la lumière

transmise, et on obtient la relation entre les composantes incidentes, réfléchies et transmises du champ \vec{E} .

$$\begin{pmatrix} E_x^{inc} \\ E_x^{refl} \\ E_y^{inc} \\ E_y^{refl} \end{pmatrix} = \bar{L}_{Amb}^{-1} [\bar{T}_{Méta} \cdot \bar{T}_{ITO_2} \cdot \bar{T}_{ITO_1}] \bar{L}_{Sub} \begin{pmatrix} E_x^{trans} \\ 0 \\ E_y^{trans} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (A.14)$$

Cette relation va permettre de calculer les coefficients de Fresnel, c'est-à-dire les éléments de la matrice de Jones, et d'en déduire la matrice de Mueller en appliquant le formalisme de Mueller-Jones (cf. (2.16)) [3].

A.3. PROGRAMMATION DU CALCUL DES ANGLES ELLIPSOMÉTRIQUES

Le calcul des matrices de Mueller a été programmé sous Matlab par l'équipe au cours de ma thèse ; Il a été implémenté dans une procédure d'ajustement des mesures. L'organigramme présenté sur la figure A.1 détaille les éléments de ce programme.

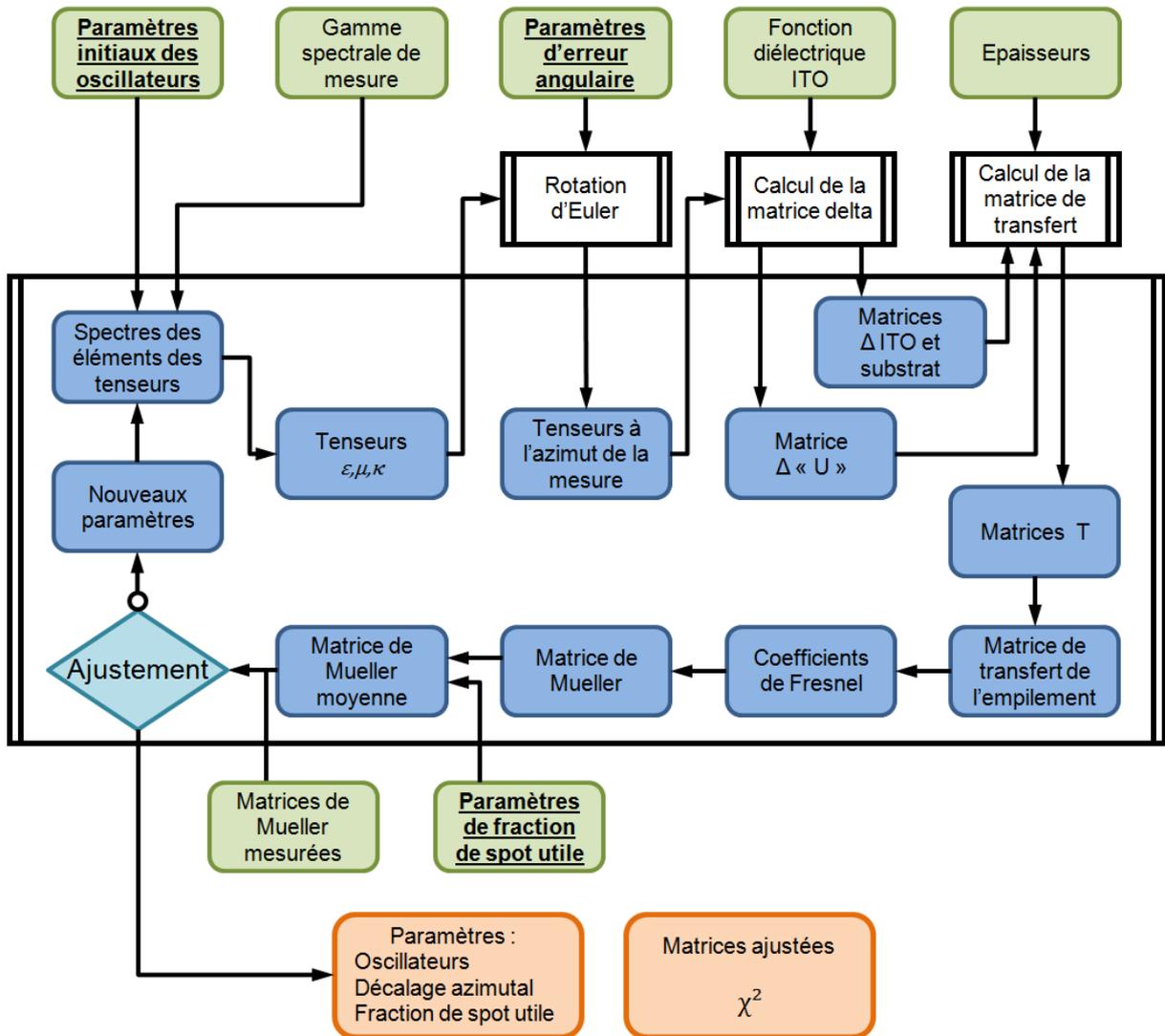


Fig. A1 : Organigramme du programme MATLAB d'ajustement des mesures ellipsométriques à partir du modèle effectif.

TRAVAUX CITÉS

- [1] F. Abelès, «Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces,» *Annales de Physique*, vol. 5, p. 596, 1950.
- [2] D. Berreman, "Optics in Stratified and Anisotropic Media: 4x4-Matrix Formulation," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 4, p. 502, 1971.
- [3] M. Schubert, "Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems," *Physical Review B*, vol. 53, p. 4265, 1995.