



HAL
open science

Modélisation de la dynamique électron-photon-phonon dans des nano-structures métalliques confinantes

Stéphane Coudert

► **To cite this version:**

Stéphane Coudert. Modélisation de la dynamique électron-photon-phonon dans des nano-structures métalliques confinantes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0044 . tel-02926332

HAL Id: tel-02926332

<https://theses.hal.science/tel-02926332>

Submitted on 31 Aug 2020

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

.....

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par Stéphane Coudert

**Modélisation de la dynamique électron-photon-phonon dans des nano-structures
métalliques confinantes**

.....

Sous la direction de Guillaume Duchateau et de Stefan Dilhaire

Thèse soutenue le 29 mai 2020

Membres du jury :

Fabrice Vallée	Directeur de Recherches CNRS	ILM Lyon	<i>Rapporteur</i>
Jean-Philippe Colombier	Professeur Université Jean Monnet	Laboratoire Hubert Curien S ^t Étienne	<i>Rapporteur</i>
Vladimir T. Tikhonchuk	Professeur Émérite Université de Bordeaux	CELIA Bordeaux	<i>Président</i>
Éric Suraud	Professeur Université Paul Sabatier	Laboratoire de Physique Théorique Toulouse	<i>Examineur</i>
Guillaume Duchateau	Chercheur CEA	CELIA Bordeaux	<i>Directeur</i>
Stéfan Dilhaire	Professeur Université de Bordeaux	LOMA Bordeaux	<i>Co-directeur</i>
Philippe Lalanne	Directeur de Recherches CNRS	LP2N Bordeaux	<i>Invité</i>

...ce n'est qu'un mot; ce qui compte, c'est l'interaction...

Rama Kandra, Matrix Revolution

Remerciements

C'est une longue histoire la thèse. Cette histoire n'est pas écrite ici. Ce qui est écrit ici n'en est que l'aboutissement, le dernier chapitre, la dernière page avant l'épilogue. Il manque évidemment toutes les péripéties, les rebondissements, et surtout les sentiments. Excitation, fierté, découragement, empathie, joie, tristesse, deuil, désespoir, colère, emballement, consolation, détente, panique, échappement, amitié, amour, insomnie, émerveillement, surprise, déception, espoir... En trois ans et demi de vie et de travail, je suis passé par ces étapes de manière plus ou moins chaotique. Cela n'a pas grand chose d'exceptionnel en soi, mais m'amène à la deuxième catégorie d'éléments (et non des moindres) de l'histoire qui n'est pas écrite :

Les personnages.

Ils sont nombreux, et ces quelques pages leurs sont dédiées. Elles sont là pour les remercier, tou-te-s ce-lle-ux qui m'ont aidé, consciemment ou pas et pour montrer –si besoin est– que ma thèse ne s'est pas faite toute seule.

Un premier remerciement pour Philippe Balcou qui a su me dire qu'en cas de difficulté majeure, son bureau de directeur de laboratoire me serait toujours ouvert. Le souvenir de cette courte discussion dans son bureau m'a accompagné tout du long et m'a aidé à tenir dans les moments difficiles.

Merci à tous les membres de l'équipe qui étaient là au début. Pour m'avoir accueilli, pour être sortis, être allés manger ensemble, pour avoir discuté. Merci à Xavier L., à Jonathan P. et à Teddy P. pour avoir été parmi les premiers à m'aider à me sentir inclus dans ce laboratoire.

Merci à Arnaud C. dont j'ai eu le plaisir de partager le bureau pendant le tout premier mois ; pour sa simplicité et son accueil.

Un grand merci à celles et ceux rencontré-e-s au cours de mes voyages de thèse, des neiges des alpes à celles de la Finlande et des U.S.A. Jessy pour sa bonne humeur et les parties de ping-pong endiablées aux Houches, Sushant et Ahbishek, pour m'avoir accueilli aux USA et m'avoir donné un peu de leur Inde, et à Adela pour m'avoir raconté un peu de son Afganisthan, et pour les discussions scientifiques intéressantes et fructueuses. Merci à Fathimah T. à Nasdaran et à celles et ceux rencontré.e.s en Finlande qui m'ont aidé à aérer mon esprit. Pour les aurores Boréales, les lacs gelés, et m'avoir donné un peu d'Iran.

Merci à tous les membres de Vertige33, pour les sorties en falaise, les week end et l'escalade/escapade le mercredi. C'était chaque fois un plaisir de grimper, et de les retrouver.

Merci aux ami.e.s qui m'ont soutenu de près ou de loin. Ce-lles-ux qui ont été présent-e-s au tout début et/ou à la toute fin, qui ont tenu à me féliciter, à m'écrire un petit mot que je n'attendais pas. Merci à Claire, à Clabi, à Marion et Florent, à Julia, Justine, Svenya, Bako, Saotra...

Merci à Fanny L. et Jérémy J. pour leur amitié les soirées dégustations en aveugle et le week end d'échappée à Arcachon. Merci à Nicolas B. pour son amitié, son soutien, pour les pièces de théâtre évasions multiples, lointaines et bienvenues.

Pour revenir au laboratoire, merci à Martin pour les discussions et pour sa gentillesse, merci à Arthur pour son enthousiasme insubmersible. Merci à Jocelain T. qui a été à la fois un ami et un collègue passionné, pour les sorties, les bières, les discussions multiples passionnées et pas-

sionnantes. Merci à Milan H. et à Quentin M. pour les discussions, l'escalade en falaise... Merci à Julien M. pour les discussions multiples et son sens de l'amitié. Merci à Aymen B. A. pour sa bonne humeur et son enthousiasme incomparable, à Ahmad Z. pour sa simplicité, sa joie simple d'être là et de participer au travail. Merci à Paul L. pour sa bonne humeur quotidienne. Merci à Gabriele B. pour ses encouragements et les bons moments passés ensemble, pour la coupe du monde de football et la deuxième étoile de l'équipe de France.

Merci à Sergio pour sa joie de vivre sincère et communicatrice. Merci à Erwan O. pour les discussions agréables, les partages et la passion de la connaissance. Merci à Kévin G. pour son enthousiasme son amitié simple et sincère, partagée depuis toutes ces années à l'université de Bordeaux. Un immense merci à Alessandro T. et à Gloria pour leur amitié sincère et immédiate. Merci Alessandro T. pour ses gestes d'amitié spontanés et inattendus. Merci à Sally pour sa joie de vivre et nos discussions nombreuses. Merci à Corisande pour sa joie de vivre et son rire communicatif.

Merci à Benjamin V. M., pour son amitié, le travail effectué son soutien et sa disponibilité. Il a su avoir quelques mots de soutien auxquels je me suis raccroché pendant les moments de doute. Merci à Sonia pour sa disponibilité et sa bonne humeur, à Céline pour son professionnalisme et pour toutes les discussions et chouettes moments passés ensemble. Les cueillettes des prunes et les promenades jusqu'au compost étaient des vrais rituels de respiration. Merci à Gaëtan et Richard pour leur aide et soutien informatique essentiels et leur disponibilité malgré des sollicitations incessantes.

Merci à tou-te-s les chercheu-ses-rs qui m'ont accompagné que se soit par amitié et/ou par métier. Merci à Philippe N. et Emmanuel D'H. pour leur enthousiasme et leurs encouragements. Merci à Thanh-Ha N. pour sa bonne humeur et sa simplicité dans la relation, merci à Xavier R. pour les discussions passionnantes, sa passion presque naïve et totalement communicative. Merci à Stéphane G. pour sa bonne humeur et son humour, merci à Jean-Michel R., pour ses discussions et sa rigueur impressionnante. Merci à Édouard L. B. pour ses encouragements, sa confiance et son soutien moral indéfectible. Merci à Fabrice C. pour les nombreuses discussions qui m'ont permis de clarifier des points essentiels et pour sa passion joyeuse. Merci à Bruno D. pour ses encouragements et sa bonne humeur.

Merci à Vladimir T. T. pour son exigence constante ses encouragements, sa confiance. Pour m'avoir fait mettre mon premier pied au laboratoire lors de mon stage de master 2, et pour les quelques discussions que nous avons eues pendant la thèse. Quelques minutes à chaque fois qui furent systématiquement des graines de plusieurs mois de réflexions fructueuses.

Merci à Ravishankar S. pour les discussions passionnantes que nous avons eues, pour les quelques mots et conseils échangés dont certain menèrent mes pensées et mes réflexions au chapitre II de ma thèse.

Merci au triumvirat qui m'a dirigé et accompagné pendant ma thèse : merci Philippe L., pour m'avoir énormément appris, pour avoir été exigeant, passionné et rigoureux dans le travail. Pour m'avoir écouté conseillé et m'avoir enseigné aussi. Merci à Guillaume D., pour la méthode, la rigueur, et m'avoir accordé une confiance sans faille. Merci à Stefan D. pour avoir eu les mots, pour avoir su relativiser mes problèmes, mais aussi pour m'avoir écouté, pour m'avoir accompa-

gné, conseillé et pour les discussions passionnantes. Pour toutes ces questions naïves qu'on ne doit pas oublier de se poser.

Un immense merci à mes trois camarades de bureau. C'est une peine de devoir choisir dans quelle ordre vous remercier. Merci à David B. pour son amitié, ses discussions passionnantes, pour la physique et la vie privé, pour la confiance donnée et les grands moments partagés. Merci à Pedro G. d. A. M., pour tout. Pour l'amitié, pour l'escalade, pour les soirées pizza, paëlla. Pour les grandes discussions. Et pour l'aide considérable qu'il m'as apportée pour mon travail de thèse. Le digo muchas, muchas gracias, y un abrazo (descalzo). Un immense merci à Alessandro R., mon camarade de galère et de bureau du début à la fin. Pour avoir partagé tout ça, pour nos discussions, pour le chill, pour les parties de football, les footing, les soirées, les sorties, les restaurants. Il a été un ami et un camarade ; cette thèse, j'ai presque l'impression que nous l'avons faite ensemble.

Merci à mes deux amis Louis et Amaël. Merci à Louis pour sa sincérité sa présence et sa passion. Merci à Amaël pour sa confiance, son amitié, son enthousiasme et sa petite folie.

Je veux remercier ma belle famille pour avoir été simplement là. Merci à Édith, Patrick et Anaïs. Pour leur confiance, leur accueil, leur gentillesse, pour m'avoir fait me sentir comme membre de leur famille, m'avoir suivi et soutenu.

Merci à mes oncles et tantes, d'une part Paul et Éliane qui m'ont fait devenir et me sentir adulte, et d'autre part Benoît, Catherine, Marie-Christine, Martial, Marie-Claude, Anne-Marie et Jean-François il.elle.s n'étaient jamais bien loin.

Merci à mes cousin.e.s, merci à Sylvain, Armand, Cécile, Juliette, Clément qui ont été proches de moi, et m'ont soutenu à leur manière. Merci à mes grands-mères, Colette et Jeannette avec qui j'aurais souhaité partager l'aboutissement de ces trois années de vie, à mes grand-pères : Jacques qui fut sans le savoir, au détour d'une phrase, à l'origine de mon souhait de faire un jour, une thèse, à Bernard, qui malgré toutes les difficultés sa vie a continué de penser à moi et à souhaiter ma réussite.

Merci à mon père. Pour m'avoir encouragé, et avoir trouvé, sans le savoir peut être, les quelques mots auxquels je me raccrochais dans les plus grands moments de doutes. Les mots qui m'auront fait tenir alors que j'étais sur le fil. Pour m'avoir fait me dépasser.

Merci à ma mère, pour sa force insufflée, son courage et sa confiance sans faille. Son soutien inconditionnel, sa force vitale hors du commun.

Merci enfin à Pamplémousse. Cette thèse, tu l'as vue de très très près. L'histoire, la vraie, tu la connais. Tu as supporté mes insomnies, les reports, l'incertitude, les crises. Une vie d'étudiant allongée. Pour un titre de docteur, plus trois précieuses années, un peu de fierté et pour toi quelques 250 pages de hiéroglyphes. Malgré tout tu es là, ton regard ouvre le mien, tu agrandis mon monde, élargis ma pensée, et tu continues de me chamboulever.

Merci.

La réussite, c'est la fierté dans les yeux des gens que l'on aime.

Bigflo et Oli

Sommaire

Introduction	14
I État de l'art et analyse	21
A Propriétés thermiques et optiques de l'or	23
A.1 Les électrons et les phonons	23
A.2 Propriétés d'un gaz d'électrons libres dégénéré	29
A.3 Propriétés d'un gaz de phonons	37
A.4 Modèle à deux températures	43
A.5 Propriétés opto-électroniques	44
B Équation de Boltzmann, fréquences de collision	60
B.1 L'équation de Boltzmann	60
B.2 Collisions électron-phonon	64
B.3 Collisions électron-électron	76
C L'absorption de photons	81
C.1 Absorption classique	85
C.2 Absorption de photons assistée par phonon, traitement quantique	88
C.3 La limite classique de l'approche quantique	92
C.4 Collisions phonons-photons-électron	95
C.5 Exemple de résolution de l'équation de Boltzmann sans transport	95
D L'équation de diffusion, une limite asymptotique de l'équation de Boltzmann	99
D.1 Limite des petits gradients par rapport au libre parcours moyen	99
D.2 Modèle de Cattaneo-Vernotte	99
D.3 Équation de diffusion de Fourier	100
D.4 Opérateurs de collisions et conductivité thermique	101
E Synthèse	102

II	Dynamique électron-photon-phonon dans un échantillon sans transport	105
A	Collision électron-phonon Umklapp	107
A.1	Diffusion hors de la première zone de Brillouin : U_1	107
A.2	Diffusion U_2	110
B	Collision électron-photon-électron Umklapp U_1	116
B.1	Collision de deux électrons en présence d'un champ extérieur	117
B.2	Absorption de photons lors de collision électron-électron Umklapp	118
B.3	Distribution des porteurs	120
C	Ajustement des paramètres α_{e-ph} U et α_{e-pt-e} U	121
C.1	Ajustement du paramètre α_{e-ph} U	122
C.2	Ajustement du paramètre α_{e-pt-e} U	129
D	Coefficient de thermoréfectance intra-bande	131
D.1	Collisions électron-photon-phonon : κ_{ph}	132
D.2	Collisions électron-photon-électron : κ_e	133
E	Comparaison avec expériences de thermoréfectance	135
E.1	Expérience	135
E.2	Conditions de simulations	136
E.3	Non linéarité de $ \Delta R/R _{max}$ avec ΔT_e	137
E.4	Étude en puissance et en longueur d'onde du $\Delta R/R$ normalisé	142
F	Synthèse	148
III	Dynamique électron-photon-phonon dans un échantillon avec transport	151
A	Propriétés optiques de films d'or	154
A.1	Film à température homogène	154
A.2	Film à température hétérogène	156
B	Transport thermique	158
B.1	Résolution avec l'équation de Fourier	158
B.2	Équation de Boltzmann	162
C	Transport de porteurs photo-induits	168
C.1	Séparation de charge et force de rappel électrostatique	168
C.2	Effet des électrons chauds sur le transport ultra-rapide	177
C.3	Comparaison avec des résultats expérimentaux	182
C.4	Influence de la puissance de pompe	186

C.5	Dynamique électronique dans une structure plasmonique	188
C.6	Synthèse	198
Conclusion		201
A Paramètres utilisés		207
A	structure de bande	207
A.1	Électrons	207
A.2	Phonons	207
B	Paramètres thermiques	208
C	Fonction diélectrique	208
C.1	Modèle de Drude	208
C.2	Modèle de Rosei	208
D	Fréquences de collisions électron-phonon	209
B Dispositif expérimental		211
A	Description de la chaîne laser	211
B	Description du système de détection	212
C	Ligne à retard	214
D	Dispositif d'injection des faisceaux sur l'échantillon	214
C Fréquences de collisions		217
A	Collisions électron-phonon	217
A.1	Constante de couplage	218
B	Fréquences de collisions électron-électron	223
D Fonction diélectrique dans les cristaux		229
A	Limites asymptotiques de la fonction diélectrique de Lindhard	231
E Enveloppes temporelles d'impulsion		235
F Schéma numérique : transport		237
A	Terme d'advection : transport dans l'espace réel	237
A.1	Splitting de Strang	237
A.2	Géométrie plane	238
A.3	Géométrie cylindrique	239

SOMMAIRE

B	Terme de force : transport dans l'espace des phases	240
B.1	<i>Splitting</i> de Strang	240
B.2	Schéma de Godunov	243
C	Conditions aux limites	244
C.1	Flux de particules à l'interface	244
C.2	Condition de réflexion spéculaire	244
D	Maillage progressif	245
D.1	Construction du maillage	245
D.2	Accès à la maille	246
D.3	Maillage électron-phonon	246
E	Conservation	247
G	Électromagnétisme	249
A	Équation de Helmholtz	249
B	Effet de peau	250
C	Plasmon de surface	251
C.1	Théorème de réciprocité de Lorenz	254
C.2	vecteur de Poynting	255
C.3	vitesse de groupe	256
C.4	Application au cas des MIM, lois d'échelles	257
C.5	Vitesse de groupe en fonction du de l'épaisseur d'isolant	258
C.6	Les différentes énergies	261
C.7	Coefficient d'atténuation	262

TABLE 1 – Conventions d'écritures utilisées de manière récurrente dans ce travail. Les termes en gras correspondent à des vecteurs ou à des opérateurs vectoriels, quand on voudra insister sur le fait qu'on parle de la norme du vecteur \mathbf{a} , on écrira parfois $|\mathbf{a}|$ plutôt que simplement a .

k_B	constante de Boltzmann
m_e	masse effective de l'électron
n_e	densité volumique d'électrons
n_i	densité volumique d'ions
e	charge de l'électron
\mathcal{E}	champ électrique
\mathbf{k}	vecteur d'onde d'un électron
\mathbf{v}	vecteur vitesse d'un électron
E	énergie d'un électron
T_e	température du gaz d'électrons
E_F	énergie de Fermi du gaz d'électrons
μ	potentiel chimique du gaz d'électrons
$\langle E \rangle$	densité volumique d'énergie du gaz d'électrons
D_e	densité d'états du gaz d'électrons
$C_e = \gamma T_e + n_e k_B o \left((T_e/E_F)^2 \right)$	chaleur spécifique électronique
\mathbf{G}	vecteur du réseau réciproque
a	paramètre de maille
\mathbf{q}	vecteur d'onde d'un phonon
E_q	énergie d'un phonon de vecteur d'onde q
T_{ph}	température du gaz de phonons
$T_{ph,T}$	température du gaz de phonons transverses
$T_{ph,L}$	température du gaz de phonons longitudinaux
C_{ph}	chaleur spécifique du réseau
$C_{ph,T}$	chaleur spécifique des phonons transverses
$C_{ph,L}$	chaleur spécifique des phonons longitudinaux
ϵ_0	permittivité du vide
ϵ	permittivité relative du milieu
$\kappa_{e/ph}$	conductivité thermique des électrons/des phonons
v_s	vitesse du son
∂_t	dérivée partielle par rapport au temps
$\partial_{\mathbf{r}} \Leftrightarrow \nabla_{\mathbf{r}}$	opérateur dérivée spatiale vectoriel
$\partial_{\mathbf{k}} \Leftrightarrow \nabla_{\mathbf{k}}$	opérateur dérivée dans l'espace réciproque

Introduction

Le développement de sources lumineuses quasi-monochromatiques et cohérentes (lasers) [1] a ouvert de nouvelles possibilités d'étude de la matière. L'utilisation de sources brèves lasers ($\simeq 100$ fs) a permis d'étudier les propriétés microscopiques fondamentales de matériaux à des échelles de temps et d'espace jusqu'alors inaccessibles ; permettant d'accéder à des informations sur la nature profonde des interactions entre les différents constituants de la matière [2, 3, 4, 5, 6].

De par sa nature ondulatoire, il n'est pas possible de confiner (focaliser) la lumière dans des dimensions caractéristiques significativement plus petites que sa longueur d'onde, ce qui donne pour le visible des dimensions caractéristiques de confinement de l'ordre du micromètre.

Ces considérations s'appliquent à la propagation libre de la lumière dans un milieu transparent, mais ne tiennent pas pour les ondes lumineuses pour lesquelles le champ électromagnétique se couple au mouvement des électrons libres d'un métal : un plasmon [7, 8, 9]. Certains types de plasmons voient en effet leurs propriétés, telles que leur longueur d'onde, dépendre des caractéristiques géométriques de la structure métallique qui les supporte. En permettant la manipulation de la lumière à des échelles nanométriques, les plasmons ont ouvert de nombreuses thématiques. Ils peuvent être utilisés pour convertir l'énergie lumineuse en énergie thermique pour des applications médicales [10] ou en énergie électrique pour le photovoltaïque [11, 12, 13, 14], mais aussi afin de sonder la matière comme pour l'émission Raman stimulée ou pour étudier les propriétés des métaux à des échelles sub-nanométriques [15, 16]. La génération d'un point chaud associée à des lasers impulsions donne l'opportunité d'étudier le transport électronique ultrarapide sur des échelles de distance ultra-courtes ($\simeq 100$ nm) [17].

Quel que soit le domaine d'application : *(i)* plasmonique, si on s'intéresse aux propriétés électromagnétiques des structures, au confinement, à la propagation, *(ii)* nanothermique si on s'intéresse au transport de chaleur aux échelles nanométriques, *(iii)* utilisation des porteurs photo-excités pour la photo-catalyse ou le photovoltaïque, il est nécessaire de bien comprendre les processus de génération des porteurs, leurs propriétés et leurs voies de relaxation. Si certains articles ont généré une forte émulation pour les applications telles que la photocatalyse [18], des résultats plus récents ont modéré les perspectives de ces technologies [19]. Cette compréhension peut mener à une optimisation des matériaux ou des techniques en fonction des applications envisagées.

Plasmons

On distingue généralement (bien qu'on puisse considérer une transition continue d'une catégorie à l'autre) deux types de plasmons [20] dans les gammes optiques.

- Les plasmons confinés dans des nanoparticules métalliques incluses dans un milieu transparent, décrits comme des oscillations collectives des électrons libres. Une description théorique pour des nanoparticules sphériques a été donnée par Gustav Mie en 1908 [21, 22]. La figure 1 illustre le profil du carré du champ électrique d'un plasmon confiné dans une nanoparticule [23].

-
- Les plasmons polaritons de surface (SPP pour l’acronyme anglophone de Surface Plasmon Polariton) qui sont des ondes hybrides plasmon/photon qui se propagent à l’interface entre un métal et un milieu diélectrique, le champ étant évanescent dans le métal et dans le diélectrique. La mise en évidence de ces plasmons est attribuée à Russo fin XIX^{ième} siècle, mais leur étude n’a pris un véritable essor qu’après que Kretshmann eut élaboré un protocole pour les générer[24, 25] .

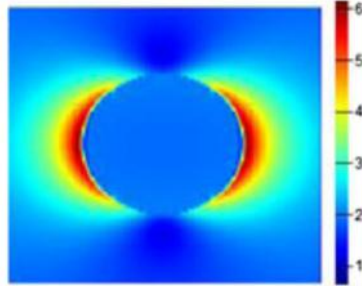


FIGURE 1 – *Sur-intensification du module carré du champ électrique dû à la résonance plasmonique d’une sphère d’aluminium de 50 nm de diamètre incluse dans du verre. La polarisation du champ incident est selon l’axe horizontal et l’onde incidente se propage dans la direction verticale. La longueur d’onde dans le vide du champ incident est 200 nm[23].*

Des calculs de modes pour des guides en forme de pointe sont détaillés dans la littérature [7, 26, 27]. Dans tous les cas, les modes qui peuvent être confinés à des échelles nanométriques voient leur vitesse de groupe diminuer linéairement avec la dimension de la section du guide d’onde. Cette double contraction du paquet d’onde (dans la direction transverse liée à la forme du guide et dans la direction longitudinale liée au ralentissement) donne lieu à une densité locale de puissance électromagnétique qui augmente drastiquement en bout de pointe, générant ainsi un point chaud. Lorsque ce confinement se produit sans perte radiative, on parle de confinement adiabatique.

Expérience pompe sonde, confinement adiabatique de plasmon

Les premiers guides d’ondes confinant ont été des fibres optiques étirées pour leur donner une forme de pointe d’où le terme anglais *tapered waveguide* (guide d’onde étiré). Dans la suite de ce document, lorsque nous voudrions évoquer ce type de guide d’onde, nous parlerons de *taper*. Une étude théorique (simulation FDTD) et expérimentale (par techniques de fluorescence) a montré la faisabilité du confinement adiabatique dans ce type de guide d’onde par Verhagen [27]. Les résultats de leurs calculs de champ électrique indiquent une localisation et sur-intensification du champ dans un volume caractéristique de 100 nm, bien plus petit que la longueur d’onde dans le vide de la lumière utilisée (1,5 μm).

Le guide d’onde qui a été utilisé au LOMA pour étudier le confinement adiabatique de plasmons de surface est présenté en figure 2a)[28]. Il s’agit d’un film d’or de 140 nm d’épaisseur en forme de pointe. À l’extrémité la plus large se trouve un réseau permettant de générer un plasmon qui doit se propager jusqu’au bout de la pointe.

La longueur et l’angle d’ouverture du *taper* ont été choisis pour optimiser le confinement adia-

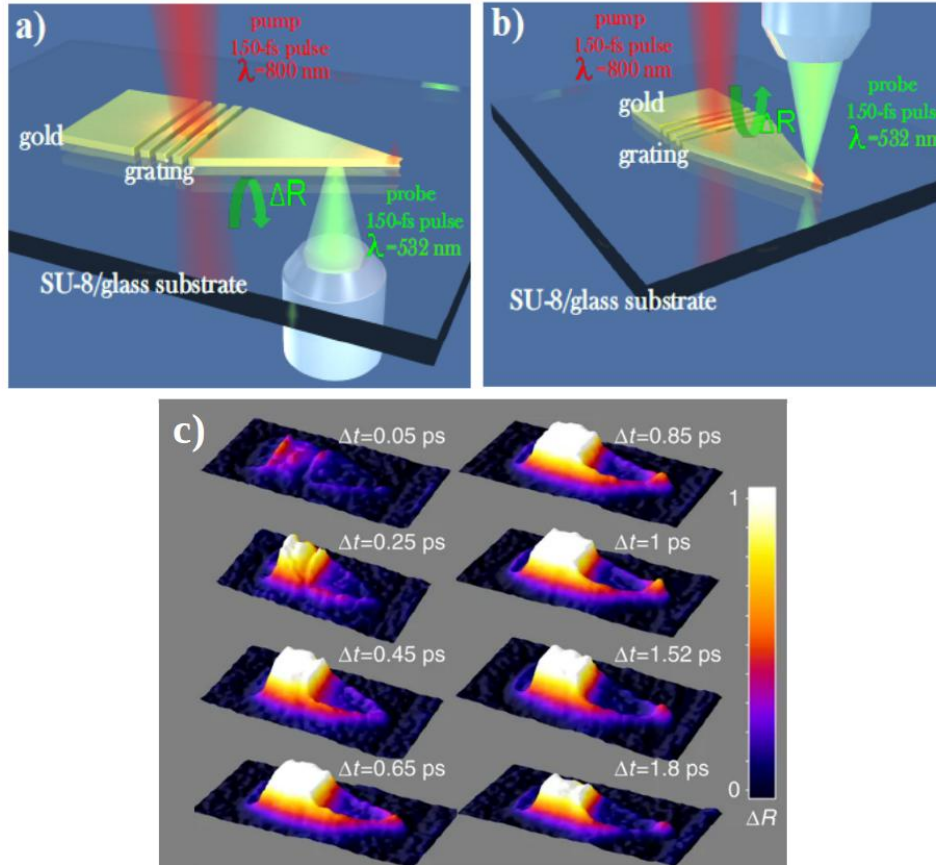


FIGURE 2 – *Principes de la détection du confinement adiabatique de plasmon par thermoréflectance pompe-sonde résolue en temps [28]. Une impulsion pompe de 150 fs éclaire le réseau de l'échantillon. Un plasmon de surface est généré à l'interface entre le film d'or et le substrat, et se propage jusqu'au bout de la pointe. Une impulsion sonde de 150 fs dont la longueur d'onde peut être accordée est focalisée afin de sonder localement les variations de réflectivité induites par le plasmon pompe. a) la face du dessous est sondée par le faisceau sonde, face sur laquelle se propage le plasmon. b) la face du dessus est sondée. c) Observation indirecte du confinement adiabatique de plasmon de surface par une méthode de thermoréflectance résolue en temps et en espace.*

batique par rapport à l'atténuation du plasmon due à son absorption dans l'or. Les détails se trouvent dans la thèse d'Olga Lozan [28]. Afin de détecter le passage du plasmon, l'expérience qui a été menée a consisté en une expérience pompe-sonde dont le principe est décrit en figure 2. L'expérience utilise deux faisceaux lasers impulsionnels issus initialement de la même source laser mais qui ont été séparés en deux branches. L'un des faisceaux (la pompe) de longueur d'onde centrale 800 nm, est utilisé comme faisceau pompe et permet de générer le plasmon de surface qui va perturber l'état de l'échantillon. L'autre (la sonde), de même durée, permet de sonder les fluctuations de réflectivité induites par la pompe. Les variations de réflectivité sont corrélées aux variations de température électronique [29, 30]. En utilisant une ligne à retard on peut sonder à différents instants l'échantillon avant et après passage de la pompe. La perturbation du système se traduit par une modification de ses propriétés optiques et donc d'une petite variation relative de la réflectivité ($< 10^{-2}$). Le principe est donc de mesurer la réflectivité à différents instants et

différentes positions sur l'échantillon avec la sonde.

Un résultat type est présenté en figure 2c) en fausses couleurs. Il s'agit de différents résultats de mesures de thermoréfectance mettant en évidence le confinement adiabatique de plasmon. Le signal étant supposé proportionnel à la température, on reconnaît sur chacune des images le motif du *taper* constitué du réseau qui coïncide avec la zone chaude en jaune et de la pointe, dont les contours chauffés par le passage du plasmon, apparaissent en rouge et bleu.

Il a été montré[31] que le temps de montée du signal en bout de pointe (de l'ordre de 1,5 ps) est extrêmement long par rapport à la durée de l'impulsion ($\simeq 200$ fs) ainsi que devant le temps qu'il faut à un plasmon pour aller du réseau à la pointe (à la vitesse de la lumière dans le vide il faudrait à peine quelques dizaines de femtosecondes). Cette durée a été reliée à la dynamique du transport, ainsi qu'à la physique hors équilibre liée au processus de chauffage du gaz d'électrons [32]. Pour aller plus loin, nous souhaitons accéder à des informations quantitatives sur l'énergie déposée, ou l'élévation de température induite par le plasmon dans le métal. Ces informations permettraient à la fois d'étudier la propagation du plasmon mais aussi le transport thermique ultrarapide de manière quantitative.

Modélisation et travail de la thèse

Le travail présenté ici est un travail théorique qui a pour but de comprendre et de modéliser les mécanismes physiques impliqués dans le confinement extrême de la lumière, de mener à des mesures quantitatives de calorimétrie et de modéliser le transport de chaleur ultrarapide. Les phénomènes que nous avons évoqués ici sont connexes à au moins trois grands domaines schématisés en figure 3 :

- (i) L'électromagnétisme : il s'agit de la génération, de la propagation et du confinement du plasmon de surface.
- (ii) La thermique : il s'agit du chauffage du métal, du transport et de la diffusion de la chaleur ; les processus étant très rapides, la température n'est pas nécessairement définie. Plutôt que de thermique, on parlera de manière plus générale de dynamique électronique qui, parce qu'elle est hors équilibre thermodynamique, sera traitée à l'aide de l'équation de Boltzmann.
- (iii) Chacun de ces domaines est lié à la fonction diélectrique qui permet par une approche de champ moyen de calculer les fréquences de collisions des porteurs d'énergie du métal, de décrire la propagation des ondes électromagnétiques et de calculer la réflectivité du métal.

L'objectif de ce travail est de mettre en place et en relations les éléments théoriques permettant d'expliquer les phénomènes observés ainsi que de donner des outils à la fois conceptuels et numériques - dont la validité aura été validée par les expériences - permettant de comprendre la physique mise en jeu dans ce système. Les régimes que nous étudions sont des régimes de basse fluence laser ou de fluences intermédiaires pour des impulsions sub-picoseconde pour lesquelles les processus sont réversibles (en dessous des régimes d'endommagement, la fluence $F \leq 0,5 \text{ J/cm}^2$). Les articles de la littérature scientifique qui décrivent la manière de calculer les fréquences de collisions nécessaires à la résolution de l'équation de Boltzmann sont nombreux et ne s'accordent pas tous entre eux. Pour les processus d'absorption de nombreux mécanismes sont évoqués :

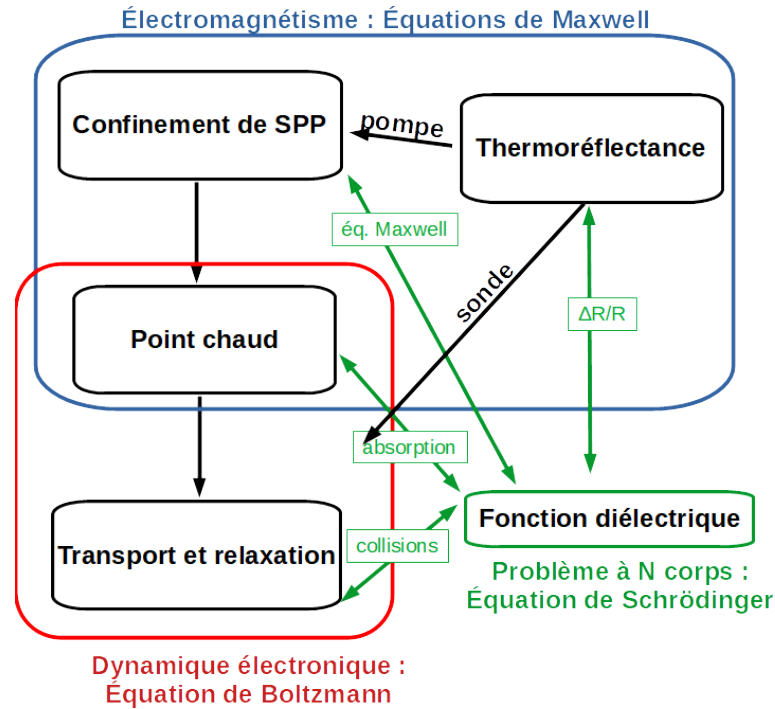


FIGURE 3 – Les différentes problématiques associées à la description du taper : le confinement adiabatique de plasmon, le chauffage des électrons du métal, la relaxation et le transport de ces électrons, l'étude expérimentale via des mesures de réflectivité de l'évolution du système. Toutes sont reliées à l'interaction d'un gaz d'électron avec un champ électrique soit externe (champ laser), soit le champ des particules qui composent le métal (collision \leftrightarrow transport), ou les deux simultanément (absorption), c'est à dire à la fonction diélectrique du milieu.

(i) certains traitent de collisions électron-photon-ion (c'est le cas par exemple de Rethfeld et al. [33, 34, 35]), (ii) d'autres de collisions électron-photon-phonon uniquement (comme Dumke [36]), (iii) parfois la collision électron-photon-électron est évoquée (notamment par Khurgin[9] et Colombier et al.[37]), (iv) il est aussi question d'absorption classique qualifiée de résistive (utilisé récemment dans les travaux de Govorov et al.[38] et Atwater et al. [39]), (v) la diffusion Umklapp est parfois évoquée pour traiter l'absorption Lugouskoy[40], (vi) un modèle utilisant un paramètre libre phénoménologique est parfois employé [41, 42, 43, 44]. Cette diversité d'approches illustre la difficulté qu'il y a à expliquer de manière quantitative les processus d'absorption de photons par les électrons libres d'un métal. De même pour les processus collisionnels associés à la relaxation tels que les collisions électron-électron et électron-phonon, il est rare que deux équipes de recherche différentes étudiant les mêmes phénomènes utilisent le même formalisme. Pour les collisions électron-phonon, il est parfois fait mention du potentiel de déformation, ou du formalisme décrit dans la référence [45]. Souvent, seuls les processus appelés directs sont pris en compte, et il arrive que soit mentionnée la diffusion Umklapp [46]. Il peut être fait mention d'écrantage dynamique comme dans les approches utilisées par Vallée et al. [41] ou d'écrantage statique; la contribution des électrons de cœur n'est pas toujours prise en compte [33]. Quoiqu'il en soit, il est généralement admis qu'aux échelles de temps 100 fs la température du gaz d'électrons dans une nanoparticule où un film métallique mince (20 nm) éclairé par un laser

impulsionnel ne peut être définie.

S'il n'y a manifestement pas de consensus sur la nature des processus d'absorption et de collisions dans les métaux, il existe depuis l'essor des lasers 100 fs dans les années 90, une grande quantité de travaux sur le transport thermique ultrarapide. Des modèles où le transport thermique est traité uniquement avec l'équation de diffusion de Fourier, à des modèles plus élaborés tels que le modèle de Cattaneo-Vernotte [47, 48], tous les travaux de la littérature font l'approximation qu'aux temps courts (100 fs), temps auxquels l'équation de diffusion est connue pour ne plus être valide, la température électronique est définie [49, 50, 51, 52, 49, 53, 54, 55]. Or, quelle que soit la référence, le chauffage de l'échantillon est toujours induit par une impulsion laser 100 fs. Cette approximation consistant à supposer qu'aux temps où l'équation de diffusion est invalide, le gaz d'électrons est thermalisé est donc contradictoire avec les travaux sur la dynamique électronique hors équilibre dans des nanoparticules ou films minces que nous venons d'évoquer. Dans les expériences standard, cet état hors-équilibre est indissociable du transport ultra-rapide.

Dans cette thèse, après avoir développé des opérateurs de collisions originaux permettant de rendre compte de manière unifiée des observables expérimentales telles que les propriétés optiques et thermiques de l'or, nous utiliserons un formalisme cinétique permettant de faire la synthèse entre dynamique électronique de porteurs photo-excités et transport ultra-rapide. Ce travail nous permettra d'aller vers de mesures de thermoréfectance quantitatives permettant d'étudier de nouveaux phénomènes physiques et de caractériser des échantillons.

Le chapitre I, intitulé État de l'art et analyse, sera dédié à l'exposition des formalismes issus de la bibliographie permettant une description théorique de la dynamique hors équilibres aux petites échelles de temps. Les propriétés thermiques et optiques élémentaires des métaux nobles permettant de comprendre de manière qualitative les mesures de thermoréfectance y seront exposées. Cette présentation des propriétés élémentaires nous permettra aussi de préciser le cadre d'approximations dans lequel nous nous plaçons pour décrire les propriétés des particules constituant un échantillon. Ensuite, le modèle de Rosei qui nous permettra de relier dynamique microscopique et observables expérimentales sera décrit, expliqué et les paramètres utilisés dans la suite du document seront exposés. Le formalisme de l'équation de Boltzmann sera présenté et une analyse sera faite des différents formalismes utilisés dans la littérature pour calculer les fréquences de collisions. Cela nous permettra d'exposer notre positionnement par rapport à ces différentes ressources. Nous montrerons que les formalismes semi-analytiques de calcul des opérateurs de collisions de la littérature ne permettent de rendre compte ni des propriétés d'absorption ni des propriétés de conductivité thermique de l'or.

Dans le chapitre II intitulé Dynamique électron photon-phonon sans transport, nous détaillerons et décrirons les différents processus de collisions Umklapp à l'œuvre dans l'or. Les fréquences de collisions seront calculées à l'aide d'approches semi-empiriques originales, et nous montrerons comment ces processus permettent de rendre compte de manière unifiée, cohérente et quantitative d'un grand nombre de propriétés de l'or telles que l'absorption de photon, le couplage électron-phonon et la relaxation électron-électron. Les résultats numériques seront comparés à des résultats de mesures sur des films minces, ce qui nous permettra à la fois de valider le modèle proposé, et de faire des mesures de thermoréfectance et de calorimétrie quantitatives en

mettant en évidence une des non-linéarités du signal de thermoréfectance avec la température électronique. La question d'un état hors équilibre phonons transverses/phonons longitudinaux sera abordée de manière théorique, et nous montrerons que les résultats expérimentaux de thermoréfectance suggèrent qu'un tel état persiste sur des durées d'au moins ≈ 10 ps.

Le chapitre III intitulé Dynamique électron-photon-phonon dans un échantillon avec transport, sera dédié au transport ultrarapide dans l'or. Nous utiliserons un formalisme permettant de résoudre l'équation de Boltzmann avec une dimension spatiale. La question de la séparation de charge sera abordée et un formalisme sera proposé pour tenir compte de la force de rappel électrostatique sur le transport lui-même. Nous étudierons l'effet des photo-électrons sur le transport ultrarapide en géométrie plane et en géométrie cylindrique, ce qui nous permettra de modéliser la réponse du métal à un plasmon confiné par un guide d'onde de type *taper*. Les résultats seront comparés à des résultats expérimentaux de la littérature, ce qui nous permettra à la fois de valider notre approche et de ré-analyser ces résultats. Ce travail nous permettra de prédire la signature du confinement adiabatique de plasmon de surface en termes de signal de réflectivité, en deçà de la limite de diffraction.

Enfin, nous conclurons en faisant le bilan des avancées permises par ce travail, et nous proposerons quelques perspectives tant du point de vue expérimental (dans le but notamment de valider des prédictions du modèle), que pour des approfondissements théoriques.

Chapitre I

État de l'art et analyse

Sommaire

A	Propriétés thermiques et optiques de l'or	23
A.1	Les électrons et les phonons	23
	Description quantique d'un métal	25
	Ondes de Bloch et structure de bande	26
A.2	Propriétés d'un gaz d'électrons libres dégénéré	29
	Fonction de distribution	30
	Chaleur spécifique	33
	Transport thermique	35
A.3	Propriétés d'un gaz de phonons	37
	Relations de dispersion	38
	chaleur spécifique des phonons	41
A.4	Modèle à deux températures	43
A.5	Propriétés opto-électroniques	44
	La fonction diélectrique intrabande	45
	Absorption, vision classique	47
	La fonction diélectrique inter-bandes	49
	Modèle de Rosei	52
	Coefficient de thermoréfectance	57
B	Équation de Boltzmann, fréquences de collision	60
B.1	L'équation de Boltzmann	60
B.2	Collisions électron-phonon	64
	Hamiltonien d'interaction électron-phonon	64
	Élément de matrice	66
	Fréquences de collisions électron-phonon	70
	Fréquences de collisions phonon-électron	74
B.3	Collisions électron-électron	76
	Collisions de fermions identiques, terme d'échange	77
	Fréquences de collisions	78

	Écrantage dynamique	80
C	L'absorption de photons	81
C.1	Absorption classique	85
C.2	Absorption de photons assistée par phonon, traitement quantique	88
	Opérateur de collision électron-photon-phonon	88
	Perturbation de la fonction de distribution, porteurs photo-excités ou thermalisés	90
	Propriétés optiques : $Im(\epsilon_{intra})$	91
C.3	La limite classique de l'approche quantique	92
C.4	Collisions phonons-photons-électron	95
C.5	Exemple de résolution de l'équation de Boltzmann sans transport	95
	Signal de thermoréfectance	95
	Effets des différentes collisions sur la relaxation de la fonction de distri- bution	97
D	L'équation de diffusion, une limite asymptotique de l'équation de Boltzmann	99
D.1	Limite des petits gradients par rapport au libre parcours moyen	99
D.2	Modèle de Cattaneo-Vernotte	99
D.3	Équation de diffusion de Fourier	100
D.4	Opérateurs de collisions et conductivité thermique	101
E	Synthèse	102

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés thermiques et optiques des métaux nobles, et en particulier de l'or. L'ensemble des formalismes présentés dans ce chapitre sont des formalismes de la littérature. Certains sont présentés afin d'introduire les concepts permettant d'interpréter les résultats des mesures (dans la première section), d'autres seront accompagnés d'analyses critiques originales.

Dans la section A nous commencerons par décrire les propriétés fondamentales des métaux nobles qui permettent d'interpréter qualitativement les mesures de thermoréfectance évoquées dans l'introduction. Nous introduirons la notion de phonon et nous expliquerons ce qu'est un électron libre dans un métal. Nous introduirons les notions de structure de bande et d'ondes de Bloch qui permettent de justifier partiellement l'approximation des électrons libres dont découlent les propriétés thermiques des métaux. Après avoir décrit ces propriétés, nous introduirons le modèle à deux températures qui permet de comprendre la réponse impulsionnelle d'un métal. Nous introduirons ensuite la fonction diélectrique qui nous permettra de relier la réflectivité du métal à sa température ainsi que de calculer les fréquences de collisions.

Dans la section B, nous présenterons le formalisme de l'équation de Boltzmann qui nous permet de décrire l'évolution dans le temps et dans l'espace des propriétés optiques d'un échantillon d'or perturbé par un champ électrique oscillant, et la dynamique électron-photon-phonon hors équilibre. Nous expliquerons ce que l'on entend par hors-équilibre. Nous présenterons les différents formalismes que l'on peut trouver dans la littérature qui ont cherché à décrire les processus d'interactions ultrarapides dans des métaux nobles. Nous en ferons une analyse critique, en particulier de la nécessité ou non d'utiliser un écrantage dynamique. Nous montrerons pourquoi

l'écrantage statique doit être suffisant dans les métaux et nous discuterons du terme d'échange dans le calcul de la collision électron-électron.

Dans la section C, nous traiterons des processus d'absorption de photons par les électrons libres tels qu'ils ont été décrits dans différentes sources bibliographiques et nous préciserons le positionnement de ce travail de thèse par rapport à ces différents travaux qui ne sont pas tous cohérents entre eux. Nous commenterons en particulier par le terme d'absorption résistive qui a été utilisé dans [38]. Nous expliquerons pourquoi ce terme classique suit la même loi d'échelle que l'absorption quantique, et pourquoi les deux termes sont les cas limites d'un même processus. Nous montrerons que les formalismes de calcul de l'absorption standards de la littérature ne permettent pas de rendre compte de manière quantitative de l'absorption de photon assistée par phonon lors d'une transition intrabande.

Enfin, dans la section D, nous montrerons comment l'équation de Fourier du transport de la chaleur est un cas asymptotique de l'équation de Boltzmann. Cela nous permettra de définir rigoureusement le libre parcours moyen des électrons à partir des opérateurs de collisions qui auront été détaillés dans la section B. Cela nous permettra de comparer la conductivité thermique de l'or avec les résultats obtenus avec les formalismes de la littérature. Nous montrerons que les formalismes basés sur l'approximation des électrons libres ne permettent pas de rendre compte de la conductivité thermique de l'or.

A Propriétés thermiques et optiques de l'or

Nous cherchons à relier l'énergie déposée dans une structure plasmonique à l'observable qu'est la réflectivité et finalement aux propriétés du plasmon. Pour construire et comprendre comment ces différents éléments s'articulent, nous commençons dans une première sous-section par décrire les propriétés fondamentales d'un métal, les différents types de porteurs qui pilotent la dynamique que nous souhaitons étudier. Nous commencerons donc par introduire ces différents porteurs que sont les électrons et les phonons. Nous introduirons leurs propriétés (telles que leur chaleur spécifique) qui nous permettront d'introduire le modèle à deux températures et d'interpréter partiellement les résultats expérimentaux. Les approximations du modèle à deux températures seront discutées dans le cadre des expériences qui nous intéressent. Nous détaillerons les propriétés optiques (telles que la permittivité) qui nous permettront de calculer la quantité d'énergie absorbée par un métal, de calculer la réflectivité en fonction de l'état du métal ainsi que de calculer les fréquences de collision.

A.1 Les électrons et les phonons

Le premier indice de l'origine identique des conductivités thermique et électrique des métaux date des travaux Wiedman et Franz en 1853 qui observèrent que le ratio de la conductivité thermique par la conductivité électrique avait une valeur assez proche pour différents métaux. En 1872, Lorentz découvre que la valeur de ce ratio ne varie que très peu avec la température, autrement dit, que chacune des deux grandeurs (conductivité thermique et électrique) évolue de

manière similaire avec la température du matériau. L'explication formelle de cette évolution ce fait à l'aide des modèles de Drude, qui applique le théorie cinétique des gaz de Boltzmann aux électrons libres des métaux. Drude explique la conductivité thermique des métaux en considérant que les électrons d'un métal se comportent comme les atomes d'un gaz tel que l'atmosphère, mais qu'ils sont chargés. Ces électrons sont ponctuels et libres de se propager librement dans le métal bien qu'ils rencontrent occasionnellement un ion (ou site atomique) contre lequel ils font des collisions élastiques. Cette vision est schématisée en figure I.1. Drude n'explique pas la raison

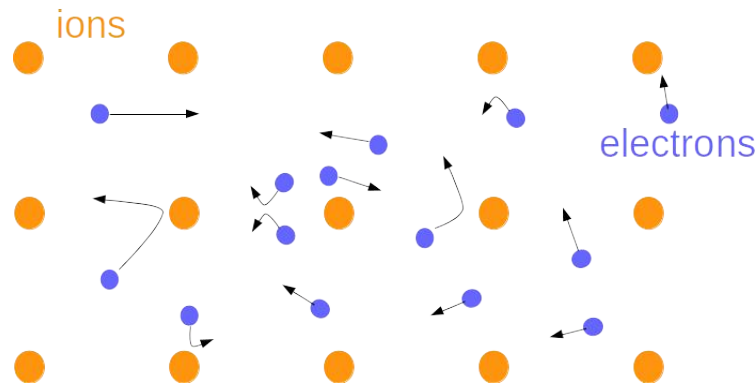


FIGURE I.1 – *Vision classique du métal de Drude. En bleu, les électrons font des collisions entre eux et avec les ions (orange).*

pour laquelle les métaux, contrairement à d'autres matériaux possèdent des électrons libres. Les métaux qui nous intéressent dans ce travail sont les métaux nobles (en particulier l'or) qui (comme la plupart des métaux) ont une structure cristalline. Bien que le terme cristal évoque plus facilement un matériau dur et transparent ou translucide, pour les physiciens et les chimistes, le terme cristal désigne tout matériau dont les atomes sont assemblés de manière extrêmement régulière dans certaines directions de l'espace (on peut parler de cristal par extension dans le cas des cristaux photoniques ou phononiques par exemple, pour lesquels au regard de la lumière, ou du son, le milieu est périodique). Cette périodicité du matériau lui donne des propriétés très particulières qui le distinguent des plasmas et des verres.

En particulier, cet assemblage régulier des ions (le réseau), peut vibrer et les modes de vibration de ce réseau sont quantifiés et appelés phonons. Ces quanta de vibration ont été postulés par Planck en 1901 pour décrire le rayonnement du corps noir, autrement dit les caractéristiques de la lumière émise par un matériau en fonction de sa température. On verra que l'existence de ces particules (ou plutôt pseudo-particules puisque les phonons ne peuvent exister sans un milieu pour se propager) permet d'expliquer la dépendance de la chaleur spécifique avec la température d'un métal à basse température. On verra aussi que ce qui limite le libre parcours moyen des électrons libres d'un métal n'est pas les collisions avec les ions directement mais avec les vibrations de ces ions.

Description quantique d'un métal

Les propriétés thermiques, électroniques, et optiques d'un métal sont indissociables des propriétés des porteurs telles que la relation de dispersion ainsi que les fréquences de collisions. Pour comprendre et obtenir ces propriétés, il est nécessaire de décrire correctement ces porteurs.

Une description rigoureuse d'un métal, nécessaire à la compréhension de ses propriétés, commence par l'écriture de la relation fondamentale qui permet d'accéder aux observables à partir des propriétés des particules qui le composent. Dans le cas où l'énergie cinétique des particules est faible devant leur énergie de masse, l'équation fondamentale est l'équation de Schrödinger stationnaire appliquée au métal. Pour l'or cependant, il est nécessaire de prendre en compte les effets relativistes pour saisir de manière satisfaisante les propriétés optiques du métal comme quand on veut les obtenir de manière *ab initio* c'est à dire à partir des premiers principes. Ce n'est pas l'objectif de ce travail et l'équation de Schrödinger nous permet de mieux comprendre la physique qui nous intéresse. Cette approche est inspirée des travaux d'Ashcroft [45], Rethfeld et al. [33] et Del Fatti et al. [41].

On peut écrire le Hamiltonien H d'un métal dont la fonction d'onde totale est Ψ en utilisant l'indice α pour les ions et j pour les électrons :

$$H\Psi = \left(\sum_{j,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_j} \mathbf{k}_j^2 + V(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_\alpha) + H_{ee} + \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \mathbf{k}_\alpha^2 + H_{ii} \right) \Psi \quad (\text{A.1})$$

où \mathbf{r}_j (respectivement \mathbf{R}_α) désigne l'opérateur position de l'électron (l'ion) repéré par l'indice j (α). k_i et m_i désignent respectivement le vecteur d'onde et la masse de la particule i et \hbar la constante de Planck réduite. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien total est aujourd'hui inaccessible. Il s'agit du problème à N corps il existe de nombreuses manières d'essayer de le résoudre, de nombreuses manières de l'approcher. Nous nous servons du Hamiltonien pour définir clairement et expliquer de manière rigoureuse les propriétés et caractéristiques qui nous intéressent. La grande complexité de ce Hamiltonien est induite par l'interaction entre les particules elles-mêmes qui complexifie grandement la résolution de l'équation aux valeurs propres. Les particules interagissent entre elles via les termes $V(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_\alpha)$, H_{ee} et H_{ii} qui décrivent respectivement l'interaction électron-ion, électron-électron et ion-ion. Nous allons utiliser ici des approches perturbatives et l'approximation des électrons libres et indépendants. Malgré son nom, cette approximation ne consiste pas à dire que les électrons sont parfaitement libres, mais que l'on travaille avec des pseudo électrons, dont les interactions avec les ions sont presque totalement prises en compte de manière implicite dans leurs propriétés telles que leur relation de dispersion [45]. Par simplicité, ces pseudo électrons seront appelés par la suite électrons, mais nous comprenons ici que ces pseudo-électrons ne peuvent interagir avec le réseau d'ions puisque leurs propriétés que nous utiliserons incluent déjà cette interaction. Il n'y a donc pas de collision électron-ion. De manière formelle, nous considérons les propriétés du métal dans son état fondamental, c'est à dire à température nulle (bien que la température ne soit jamais nulle). La température non nulle implique que les ions peuvent se trouver à une position différente

de celle de leur état fondamental. Les fonctions d'onde électroniques ne sont alors plus des états propres du potentiel créé par les ions. La modification du potentiel induite par le déplacement des ions sera traitée comme une petite perturbation du potentiel total qui induit des transitions électronique. Ces transitions se font entre les états du Hamiltonien fondamental (correspondant au Hamiltonien quand les ions sont dans leur état fondamental, ou, quand la température est nulle). Les interactions entre les particules peuvent être traitées à l'aide des théories d'écrantage et de champ moyen.

En considérant les ions comme un potentiel périodique pouvant légèrement fluctuer de sa position d'équilibre, nous écrivons une équation de Schrödinger uniquement sur les électrons en prenant la partie encadrée en vert dans l'équation (A.1). Les écarts cohérents d'un ensemble d'ions par rapport à leur position d'équilibre est ce qu'on appelle un phonon.

Formellement, le déplacement des ions induit par l'agitation thermique étant supposé faible, on peut effectuer un développement limité autour de leur position d'équilibre : $\mathbf{R}_\alpha \simeq \mathbf{R}_{\alpha,0} + \delta\mathbf{R}_\alpha$. Finalement, en considérant des électrons indépendants, on peut écrire le Hamiltonien d'un électron :

$$H_e = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 + \sum_{\alpha} V_{ecr}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha,0}) - \sum_{\alpha} \delta\mathbf{R}_\alpha \nabla V_{ecr}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha,0}) + H_{ee,ecr} \quad (\text{A.2})$$

L'astuce permettant de construire ce Hamiltonien à un électron réside dans la prise en compte des nombreux autres électrons via un écrantage des potentiels d'interaction de la part de tous les autres électrons. Quoi qu'il en soit, malgré l'écrantage, le potentiel d'interaction V_{ecr} a la périodicité du réseau cristallin, ce qui mène au théorème de Bloch. Les termes encadrés en rouge forment le Hamiltonien fondamental H_0 tandis que les termes encadrés en bleu peuvent être traités comme des perturbations utiles lorsque le système n'est pas dans son état fondamental. On voit ici que si V_{ecr} fluctue faiblement par rapport à sa valeur moyenne par rapport au terme d'énergie cinétique, les ondes planes sont des fonctions d'onde qui peuvent bien décrire les états électronique. Bien que le potentiel coulombien ne puisse satisfaire cette condition, le potentiel écranté, lui, le peut. On peut alors travailler dans l'approximation des électrons libres de manière satisfaisante.

En réduisant le Hamiltonien (A.2) aux deux premiers termes encadrés en rouge, on obtient les fonctions d'onde de Bloch.

Le troisième terme, contenu dans le cadre bleu, permet de décrire l'interaction électron-phonon.

Ondes de Bloch et structure de bande

Il est important de comprendre ce que sont les ondes de Bloch et les raisons pour lesquelles les approximations utilisées ici sont valables. Nous présentons ici rapidement ce que sont les ondes de Bloch et comment elles vont permettre de décrire l'interaction entre le champ laser et le métal. Pour plus de détail, voir par exemple [45].

Tous les électrons participent plus ou moins en fonction de la fréquence de la lumière à la réponse du milieu. Il devient ici nécessaire d'aborder la notion de structure de bande. La plupart

des métaux sont des cristaux et les électrons sont répartis sur des bandes. Le fait que le réseau soit périodique, implique que la distribution des ions et donc le potentiel auquel sont soumis les électrons est périodique. Cette distribution est périodique dans les trois directions de l'espace et est caractérisée par les vecteurs primitifs du réseau. Du fait de sa périodicité, on peut définir des motifs géométriques élémentaires qui se répètent de proche en proche. Le motif le plus simple à mettre en place est la maille de Wigner-Seitz, illustrée en figure I.2. Les vecteurs de plus petites norme qui permettent de passer d'une maille à l'autre sont appelés les vecteurs primitifs du réseau réel. Leur norme est identique dans le cas d'un réseau cubique, et égale au pas du réseau. La notion de bandes d'énergie peut être introduite à l'aide du théorème de Bloch qui stipule

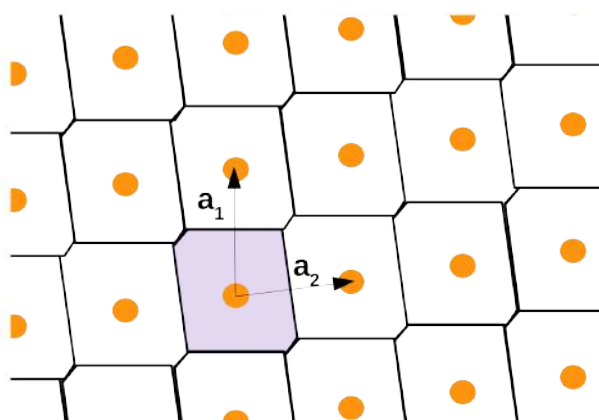


FIGURE I.2 – Maille primitive de Wigner-Seitz. Les points jaunes représentent les sites atomiques, la zone ombrée représente une maille élémentaire de Wigner-Seitz.

que dans un cristal une solution stationnaire de l'équation de Schrödinger dans un potentiel périodique s'écrit :

$$\psi_{l,n}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = u_{l,n}(\mathbf{r}, \mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.3})$$

où $u_{l,n}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, appelé la phase de Bloch [45], est une fonction périodique dans l'espace réel de sorte que $u_{l,n}(\mathbf{r} + \mathbf{a}, \mathbf{k}) = u_{l,n}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. Cette solution générale s'obtient en considérant que dans un réseau périodique infini, déplacer le réseau et l'électron d'un nombre entier de vecteurs primitifs du réseau ou déplacer un électron d'un même nombre entier de vecteurs primitifs du réseau donnent le même résultat. Ainsi, les opérateurs Hamiltonien et translation d'une période spatiale commutent et ont les mêmes valeurs propres. Trouver des valeurs propres de l'opérateur translation d'une maille revient à trouver des valeurs propres du Hamiltonien. On démontre alors le théorème de Bloch en démontrant que la fonction d'onde de Bloch commute avec l'opérateur translation [45].

Le défi du calcul de structure de bande, qui n'est pas l'objet de cette thèse, est de calculer la phase de Bloch. Une approche importante est l'approximation des liaisons fortes dans laquelle on construit les états de Bloch à partir des états liés des électrons de l'atome isolé.

Il est intéressant d'analyser le remplissage des couches des métaux nobles qui est $[I]3d^{10}4s^1$ où $[I]$ désigne la structure du gaz noble précédent. Il s'agit de l'argon pour le cuivre, du krypton pour l'argent et du xénon pour l'or. Les électrons des couches profondes sont considérés fortement liés au noyau atomique et considérés comme inertes. On s'intéresse donc à minima aux électrons de la couche d et de la couche s. C'est cette approche qui détermine la manière dont sont généralement appelées les bandes. Ainsi la bande de conduction des métaux nobles est appelée bande s tandis que la bande de valence est appelée bande d par construction à partir de l'atome isolé. Cependant, malgré cette dénomination il convient de garder en mémoire que lorsque les bandes sont proches les unes des autres, elles ne donnent pas une description convenable des électrons. Les bandes sont alors (au minimum) des combinaisons linéaires de bandes purement d avec une bande purement s. Cette dénomination est aussi relativement trompeuse étant donné que le terme électron de valence est généralement associé aux électrons qui participent à la liaison entre les ions. Nous verrons dans le calcul des fréquences de collisions, que dans les métaux, les électrons de conduction assurent une grande partie des propriétés acoustiques et donc de la liaison inter-atomique.

On voit ici que pour les métaux nobles, chaque ion a onze électrons disponibles pour former la structure de bande. Avec la dégénérescence de spin, on a donc besoin de cinq bandes de valence plus une bande de conduction (voir figure I.3).

Il faut noter aussi que la solution de Bloch fait apparaître un paramètre vectoriel, le vecteur \mathbf{k} . Dans le vide, ce vecteur k est souvent associé à l'impulsion *via* la relation $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. En effet, la valeur moyenne de l'impulsion d'un électron libre est bien $\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} i\hbar\nabla_{\mathbf{x}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \hbar\mathbf{k}$, laquelle impulsion coïncide avec la masse de l'électron multipliée par la vitesse de groupe de l'onde électronique et est toujours conservée dans le vide. La conservation de l'impulsion est associée au théorème d'Emy Noether qui stipule qu'à toute invariance par translation est associée une grandeur physique conservée. Or, l'invariance par translation est brisée dans les cristaux du fait de leur symétrie et de la périodicité. L'impulsion n'est donc pas nécessairement conservée dans un cristal, contrairement au moment cristallin \mathbf{k} qui l'est toujours [45]. Nous montrerons dans le chapitre II combien ces aspects sont essentiels dans la description des processus de collision.

Même sans calcul de structure de bande, la solution de Bloch fait apparaître des éléments importants. Premièrement, si la phase de Bloch a une dépendance suffisamment faible avec le vecteur d'onde, alors la fonction d'onde s'apparente à une onde plane. Ensuite, on peut calculer les états d'énergie associés à cette fonction d'onde ainsi que la vitesse de groupe. On s'aperçoit alors qu'ils sont périodiques.

Une structure de bandes est représentée de manière symbolique en figure I.3. La bande de conduction, qui a une structure de forme globalement parabolique de courbure positive est partiellement remplie. Les bandes de valence sont intégralement en dessous de l'énergie de Fermi qui caractérise, à température nulle, l'énergie maximale que peut avoir un électron. Il n'y a pas de *gap* (séparation en énergie) entre les bandes de valence et la bande de conduction.

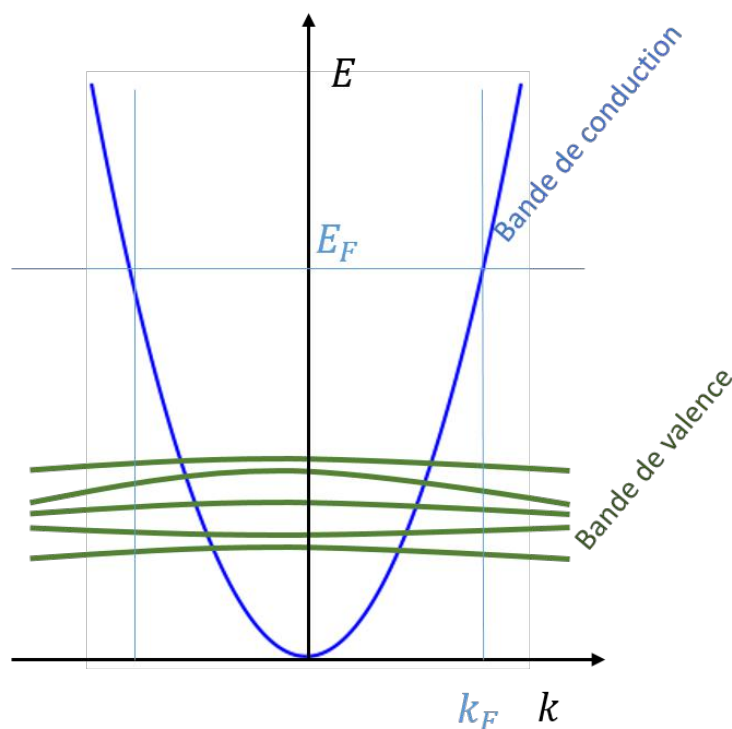


FIGURE I.3 – Représentation schématique de la structure de bande de l'or

La résolution de l'équation de Schrödinger pour le problème à N corps donne la relation de dispersion des électrons. La relation de dispersion s'écrit dans l'espace réciproque de l'espace réel et possède donc des propriétés de symétrie et de périodicité analogue à celle du réseau réel en vertu du théorème de Bloch [45]. En fonction du type de maille primitive réelle, on obtient une maille primitive dans l'espace réciproque appelée la maille de Brillouin. Pour les métaux nobles tels que l'or, le réseau est un réseau cubique faces centrées et la première zone de Brillouin est représentée figure I.4. On définit sur cette zone plusieurs points et axes ayant des propriétés de symétrie remarquable. Le point Γ est le centre de la zone de Brillouin et est relié via les axes Δ , Λ et Σ aux points de symétrie X , L et au point K situé sur une arête. Ces différents points sont à leur tour reliés par des axes passant par des milieux d'arêtes. La connaissance de la relation de dispersion dans le volume délimité par ces points donne une bonne connaissance de la relation de dispersion dans l'espace réciproque en raison de la symétrie. En général les relations de dispersion sont données le long de ces axes.

A.2 Propriétés d'un gaz d'électrons libres dégénéré

Nous traitons ici les propriétés standard d'un gaz d'électrons libre dégénéré [45]. Nous introduisons d'abord la fonction de distribution électronique ainsi que ses propriétés. On introduit rapidement le potentiel chimique dont on aura besoin pour interpréter certains résultats du chapitre III. On montre comment on peut obtenir les propriétés thermiques telles que la chaleur

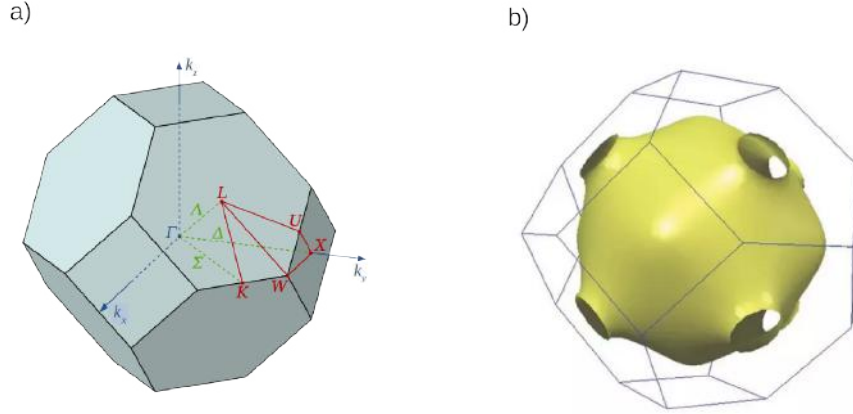


FIGURE I.4 – a) Première zone de Brillouin pour un réseau cubique face centrée avec les axes et points principaux de symétrie. b), surface de Fermi de l'or relativement sphérique à l'exception des points à proximité des plans de Bragg ou la courbure de la relation de dispersion s'inverse ce qui mène à l'existence de cols dans ces directions. [45]

spécifique dont on aura besoin pour analyser qualitativement certains résultats expérimentaux, notamment au chapitre II, et en comprendre les enjeux.

Fonction de distribution

La probabilité de trouver un électron dans un certain état quantique s'appelle la fonction de distribution. Pour les électrons qui sont des fermions, la fonction de distribution à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire qui minimise l'entropie tout en satisfaisant le principe d'exclusion de Pauli est une Fermi Dirac. On note $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)d^3\mathbf{k}d\mathbf{r}$ la densité de probabilité de trouver un électron dans l'état $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} et dans le volume $d\mathbf{r}$ autour de \mathbf{r} . Dans ce document, on adaptera par soucis de simplicité l'écriture de la fonction de distribution en fonction des variables dont elle dépend. Par exemple, si on considère que ni la relation de dispersion ni la fonction de distribution ne dépendent de l'orientation du vecteur \mathbf{k} , on remplacera $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ par $f(E, \mathbf{r}, t)$. Ainsi on peut écrire pour le cas où la relation de dispersion est isotrope et où un équilibre thermodynamique local peut être défini :

$$f(\mathbf{k}) = f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu(n_e, T_e)}{k_B T_e}\right) + 1} \quad (\text{A.4})$$

μ désigne ici le potentiel chimique qui est rigoureusement égal à l'énergie de Fermi E_F quand la température est nulle. L'énergie de Fermi étant définie comme l'énergie du dernier niveau occupé par un électron. Pour l'or par exemple, en prenant l'énergie de Fermi égale à 5,5 eV et en prenant une densité volumique d'électron de $6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, nous obtenons pour différentes températures les fonctions de distributions tracées en figure I.5. Le potentiel chimique s'obtient en cherchant

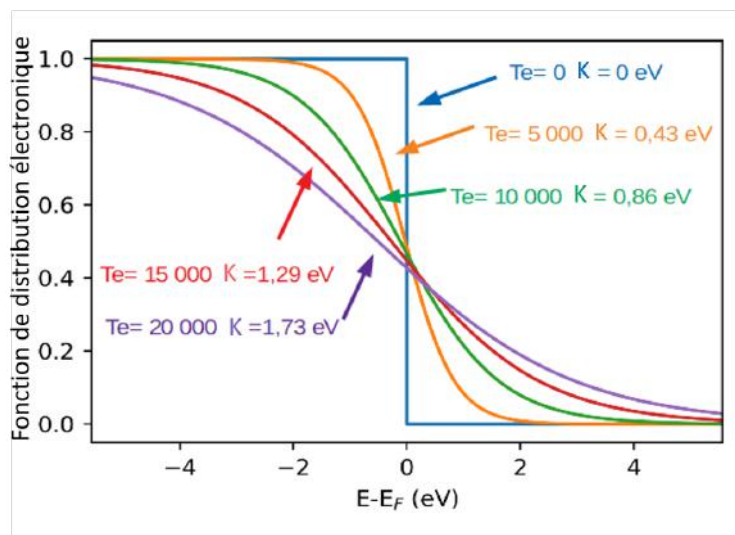


FIGURE I.5 – Distribution de Fermi-Dirac pour différentes températures avec une masse effective de 1,01 et une énergie de Fermi fixée à 5,5 eV.

numériquement la valeur $\mu(T_e)$ qui vérifie :

$$\langle n \rangle|_{T_e} = \langle n \rangle|_{T_e=0} \quad (\text{A.5})$$

c'est à dire, la valeur de μ qui conserve la densité d'électrons quelque soit T_e . Ce calcul peut être réalisé analytiquement pour des températures petites par rapport à la température de Fermi, on obtient alors un comportement quadratique du potentiel chimique avec la température [45] :

$$\lim_{T_e \ll E_F} \mu = E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T_e}{E_F} \right)^2 + o(T_e^3) \right) \quad (\text{A.6})$$

La figure I.6 illustre les calculs du potentiel chimique numérique et analytique et montre que jusqu'à une température électronique de 15 000 K, l'erreur faite sur le potentiel chimique est inférieure au % en utilisant l'expression analytique, et que le potentiel chimique ne s'écarte pas de plus de 10 % de l'énergie de Fermi pour des températures inférieurs à 15 000 K. Notons qu'à température nulle, la fonction de distribution est une fonction de Heaviside. Lorsque la température augmente, la fonction de distribution passe de sa valeur maximale (égale à 1) à sa valeur minimale (0) sur un intervalle d'énergie de $k_B T_e$. Nous voyons ici que l'énergie cinétique moyenne des particules ne peut pas être une fonction linéaire de la température comme ça l'est pour un gaz parfait classique. Sur ce graphique apparaît aussi la distinction entre l'énergie de Fermi et le potentiel chimique. À température nulle, les deux coïncident. L'énergie de Fermi peut être rigoureusement définie lorsque les états électroniques sont séparés par un gap significativement plus grand que l'énergie thermique comme par exemple pour un atome ou pour une molécule. Dans le cas d'un matériau il y a un continuum d'états accessibles si bien qu'avec l'agitation thermique, certains électrons vont être envoyés au dessus de l'énergie de Fermi, on passe donc continûment de niveaux occupés à des niveaux non occupés et on ne peut pas définir de dernier

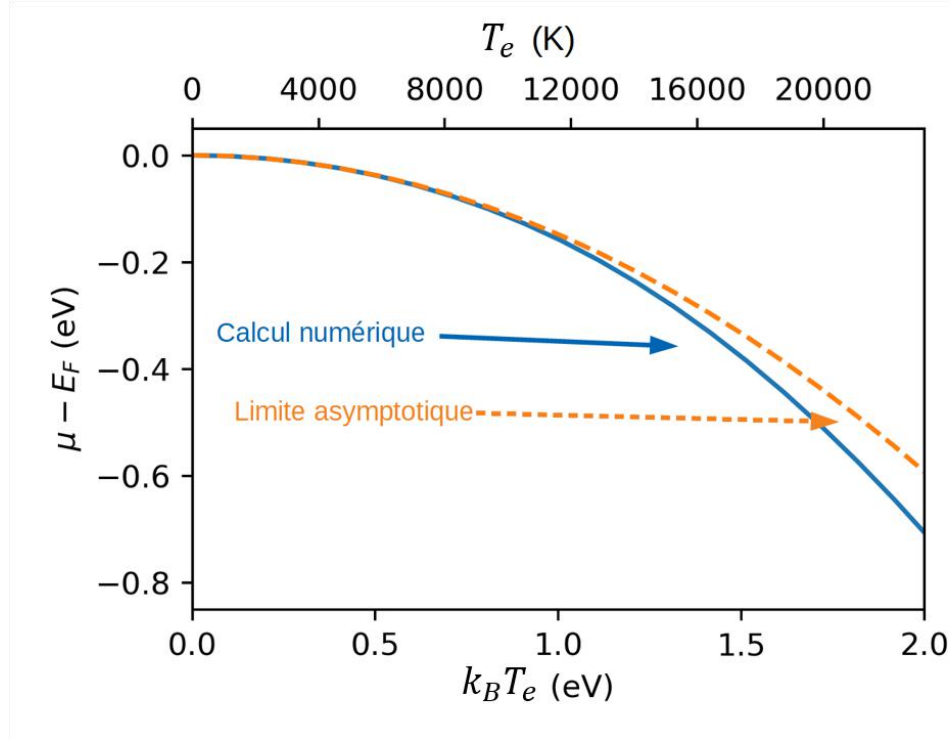


FIGURE I.6 – Potentiel chimique en fonction de la température électronique. La densité d'électrons choisie est celle de l'or, soit $n_e = 6,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. La courbe bleue est le résultat d'une résolution numérique de l'équation (A.5) tandis que la courbe en pointillés orange est le résultat obtenu avec la limite asymptotique obtenue (A.6)

niveau occupé.

En étudiant l'équation A.4, on voit que le potentiel chimique coïncide avec la valeur d'énergie pour laquelle la fonction de distribution égale 0,5. Or on voit en regardant le graphique I.5 qu'en augmentant la température, le potentiel chimique diminue. Ceci est une caractéristique des gaz parfaits de Fermions dégénérés. Le potentiel chimique diminue avec le carré de la température, et la fonction de distribution de Fermi Dirac devient (alors que la dégénérescence des électrons est levée) en une distribution de Maxwell Boltzmann.

Les valeurs moyennes d'observables s'obtiennent à l'aide de la fonction de distribution. En définissant la densité d'états qui permet de passer d'une intégrale triple dans l'espace des phase à une intégrale simple par rapport à l'énergie, la densité d'états d'un gaz d'électrons $D_e(E)$ ($J^{-1} \text{ m}^{-3}$) en trois dimensions s'écrit dans l'approximation des bandes paraboliques isotropes [45] :

$$D_e(E) = \frac{1}{V4\pi^3} \iint d\phi_{\mathbf{k}} d\theta_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{E}}{2} \quad (\text{A.7})$$

où \mathbf{k} désigne un vecteur d'onde, $E(\mathbf{k})$ l'énergie associée à ce vecteur d'onde, $\phi_{\mathbf{k}}$ et $\theta_{\mathbf{k}}$ les angles azimutal et zénithal déterminant la direction du vecteur \mathbf{k} et V le volume occupé par un électron. La densité volumique d'énergie du gaz d'électrons $\langle E \rangle$ et la densité d'électrons $\langle n \rangle$ peuvent alors être calculés comme suit :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi^3} \int_{BZ_1} d^3\mathbf{k} f(\mathbf{k}) E(\mathbf{k}) = \int_0^\infty dE D_e(E) E f(E) \quad (\text{A.8})$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{4\pi^3} \int_{BZ_1} d^3\mathbf{k} f(\mathbf{k}) = \int_0^\infty dE D_e(E) f(E) \quad (\text{A.9})$$

où BZ_1 désigne la première zone de Brillouin. On trouvera les caractéristiques des électrons de l'or nécessaires pour obtenir les propriétés décrites ici, tabulées dans l'annexe A.1.

Chaleur spécifique

La chaleur spécifique à volume constant est la variation d'énergie interne du métal $\langle E \rangle$ pour une variation de température à densité électronique constante pour les électrons et ionique constante pour les phonons. En séparant d'une part les électrons et d'autre part les phonons, nous obtenons d'une part la chaleur spécifique des électrons C_e et d'autre part la chaleur spécifique des phonons C_{ph} . Nous définissons donc la chaleur spécifique ($\text{J/m}^3/\text{K}$) :

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

L'énergie d'un gaz d'électrons thermalisé peut être obtenue en faisant la somme sur tous les états accessibles de la probabilité de trouver un électron dans l'état considéré multipliée par l'énergie de l'état.

On verra qu'il est nécessaire de connaître la chaleur spécifique d'un gaz d'électrons libres :

$$C_e = \int_0^\infty dE D_e(E) E \partial_{T_e} \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu(T_e)}{k_B T_e}\right) + 1} \quad (\text{A.10})$$

qui peut être calculée numériquement comme montré par la figure I.7. Quand $k_B T_e \ll E_F$, la chaleur spécifique a un comportement linéaire quand la température électronique est plus petite que 10 % de la température de Fermi, tandis qu'elle tend vers une constante quand la température électronique dépasse l'énergie de Fermi. Cette constante coïncide avec la chaleur spécifique du gaz parfait monoatomique classique : $\frac{3}{2} n_e k_B$ avec k_B , la constante de Boltzmann. Dans ce cas, la distribution de Fermi Dirac tend vers une distribution classique de Maxwell Boltzmann, la chaleur spécifique passe naturellement d'un régime quantique à un régime classique. Quand la température est petite par rapport à l'énergie de Fermi, la chaleur spécifique d'un gaz d'électron

s'écrit [45] :

$$C_e(T_e) = \gamma T_e \text{ avec } : \gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B}{E_F} k_B n_e \quad (\text{A.11})$$

Pour l'or, avec $E_F = 5,56 \text{ eV}$ et $n_e = 5,95 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, on obtient $\gamma = 64,5 \text{ J/m}^3/\text{K}^2$. Le

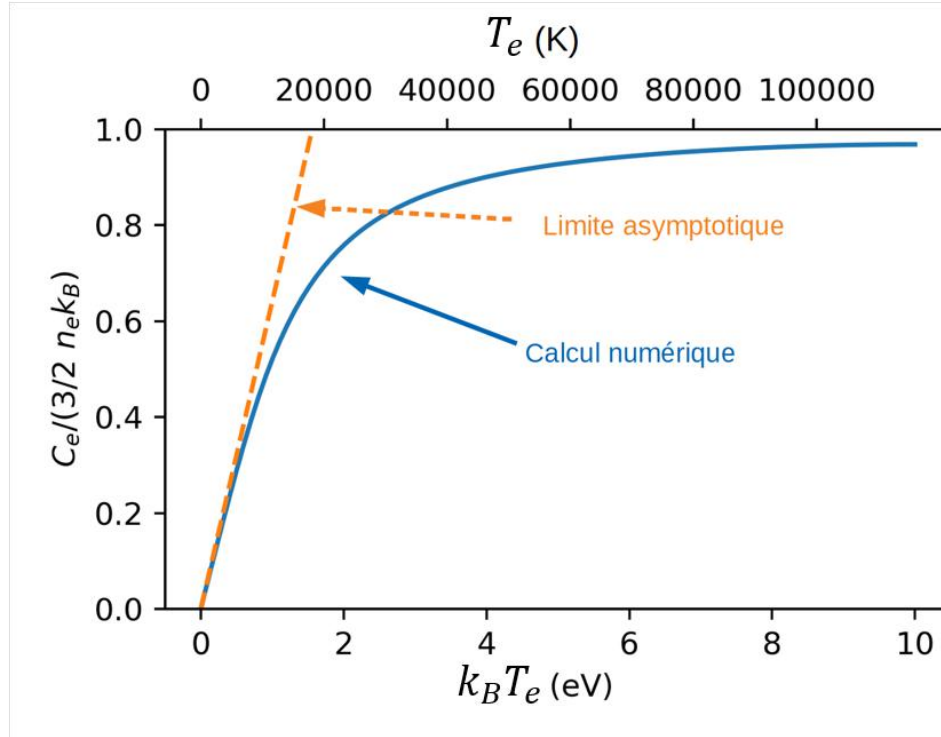


FIGURE I.7 – chaleur spécifique d'un gaz d'électrons libres dont l'énergie de Fermi est fixée à 5,56 eV. Le calcul numérique est obtenu en résolvant numériquement l'équation (A.10)

comportement linéaire de la chaleur spécifique avec la température électronique a été observé de manière indirecte au LOMA via des expériences de type pompe-sonde résolues en temps. On verra par la suite que les fluctuations de réflectivité d'un métal peuvent être reliées aux variations de réflectivité de la température électronique. Si une observable est linéaire avec la température électronique (par exemple la variation relative de réflectivité $\Delta R/R$ ou de transmissivité $\Delta T/T$), alors on peut s'attendre à une dépendance non linéaire de l'évolution de cette observable avec la puissance de pompe.

Il faut garder à l'esprit que bien qu'il soit intéressant de calculer la chaleur spécifique d'un gaz d'électrons libres pour une grande étendue de température, on voit au regard de la figure I.5 que quand la température atteint 10 000 K, la fonction de distribution commence à diminuer significativement pour une énergie de porteurs à 2 eV sous l'énergie de Fermi. Or, nous verrons au paragraphe A.5 que la fonction diélectrique inter-bandes, ainsi que la structure de bande montrent que pour l'or, 2 eV en dessous de l'énergie de Fermi, on trouve les électrons de valence dont la contribution a été négligée ici. Dans la majorité des cas, lorsqu'on est à la température ambiante, seules les propriétés des électrons à proximité de l'énergie de Fermi donnent une

contribution significative aux observables. Ainsi, on mesure bel et bien une contribution linéaire à la chaleur spécifique à basse température. Cependant, lorsque l'augmentation de température commence à dépeupler la bande de valence, la densité d'états peut augmenter significativement si bien que les calculs numériques présentés ici ne sont pas pertinents [56, 57, 58]. Pour cette raison, il n'est généralement pas pertinent d'essayer d'aller au-delà de l'approximation linéaire de la chaleur spécifique puisque simultanément avec le changement de comportement, les électrons de valence commencent à donner une contribution importante à la chaleur spécifique et le modèle n'a plus de raison d'être. On retiendra que jusqu'à des températures allant jusqu'à 10 000 K l'approximation de la chaleur spécifique augmentant linéairement avec la température est valable, et qu'au-delà, un tout autre formalisme doit être développé. L'article de référence quant aux propriétés thermiques électroniques de différents matériaux est l'article de Lin et al. [56] qui prend en compte la densité d'états issue de calculs de structure de bandes. On trouvera la valeur tabulée de γ obtenue avec ce modèle dans la l'annexe B

Transport thermique

Nous nous intéressons maintenant à la diffusion de la chaleur liée au transport d'énergie. Le terme porteur (suivant les cas on désigne les porteurs d'énergie ou les porteurs de charge), s'applique aux particules (électron ou phonon) dont l'état général est perturbé localement (cette perturbation est souvent simultanée à une variation locale de la densité volumique d'énergie). Cette densité locale d'énergie volumique (qu'on appellera point chaud bien que parfois le terme surface chaude puisse être plus approprié) est amenée à se délocaliser et à être diffusée du fait du déplacement des particules qui se propagent en emmenant leur énergie. Ces particules qui se déplacent collisionnent avec les autres particules de même espèce ou d'espèces différentes. Quand la taille caractéristique du point chaud est plus grande que le libre parcours moyen d'une particule, on parle de diffusion et le formalisme de diffusion de Fourier peut être appliqué.

Nous commençons par décrire ici ce formalisme de diffusion en utilisant premièrement l'approche de Drude-Sommerfeld qui paraît de prime abord extrêmement approximative tant elle néglige et passe rapidement sur de nombreuses spécificités des porteurs d'énergie mais dont on expliquera au chapitre III l'efficacité redoutable en partant de l'équation de Boltzmann. Les différentes approximations de l'équation de Fourier pourront alors être précisées.

Nous avons besoin dans un premier temps d'une écriture du flux d'énergie qui traverse une paroi (voir figure I.8). En écrivant ϕ la densité surfacique de flux d'énergie (W/m^2), E la densité volumique d'énergie des porteurs (J/m^3), et v_{eff} , qui est une vitesse effective de propagation des porteurs (m/s). Cette vitesse sera définie de manière plus précise au paragraphe suivant.

En définissant la densité de flux d'énergie ϕ (W/m^2), on réalise le bilan d'énergie ΔE (J) qui traverse une surface s (m^2) perpendiculaire à l'axe \mathbf{e}_x pendant le temps Δt (s) comme la différence entre le flux qui vient de la droite et du flux qui vient de la gauche :

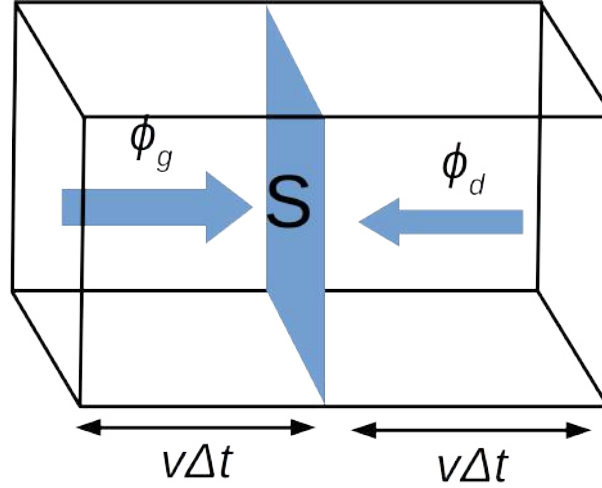


FIGURE I.8 – Représentation schématique du bilan des flux d'énergie traversant une surface permettant d'obtenir l'équation de Fourier.

$$S\Delta t(\phi_g - \phi_d) = s\Delta tv_{eff}(E(x_g) - E(x_d))$$

les indices d et g indiquent si la variable doit être évaluée à droite ou à gauche de l'interface. En notant que de manière effective il y a six directions de propagation ($+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$ et $-z$) et qu'une seule participe au flux, si la norme de la vitesse des porteurs est v , la vitesse effective vaut alors $v_{eff} = v/6$. Cette considération peut paraître de prime abord extrêmement simplifiée. En effet, elle donne l'impression qu'au lieu de considérer que les porteurs se propagent de manière uniforme dans toutes les directions, on a considéré qu'il existait six groupes de porteurs associés à six directions de propagation parfaitement déterminées et *a priori* arbitraires. Nous verrons plus tard qu'une approche rigoureuse obtenue à partir de l'équation de Boltzmann (chapitre III) mène au même résultat en considérant qu'il y a un continuum de directions possible de la part des porteurs et que l'hypothèse principale menant à ce facteur $1/6$ est que la répartition des porteurs est quasi uniforme dans toutes les directions. Le flux total traversant la surface s est alors la différence entre le flux de particules venant de la gauche allant vers la droite (ϕ_g) et le flux de porteurs venant de la droite allant vers la gauche (ϕ_d) :

$$\phi = (\phi_g - \phi_d) = \frac{v}{6}(E(x_g) - E(x_d))$$

Notons maintenant qu'en moyenne, les porteurs ne peuvent venir de droite ou de gauche que de la distance égale au libre parcours moyen :

$$\phi = (\phi_g - \phi_d) = \frac{v}{6}(E(x - l_{MFP}) - E(x + l_{MFP})) = \frac{v}{3}l_{MFP}\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{v}{3}l_{MFP}\frac{\partial E}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

Ce libre parcours moyen est relié à la fréquence de collision $\nu = 1/\tau$ (avec τ le temps entre deux collisions) par la relation $l_{MFP} = v/\nu$. Encore une fois, cette approche est étonnante et peut paraître trop simplificatrice. Il est en effet difficile de dire, étant donné que les fréquences de collisions sont bien définies par ailleurs, de même que la vitesse des particules si on doit prendre une seule fois le libre parcours moyen ou bien αl_{MFP} avec α un certain coefficient à déterminer. Nous verrons que l'approche rigoureuse basée sur l'équation de Boltzmann valide $\alpha = 1$.

On peut maintenant calculer la variation d'énergie dans un volume centré en x et de taille dx :

$$\begin{aligned} dx S \frac{\Delta E}{\Delta t} &= S (\phi(x - dx/2) - \phi(x + dx/2)) \\ \Rightarrow \frac{\partial E}{T} \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial \phi}{\partial x} = \partial_x \frac{v^2}{3\nu} \frac{\partial E}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned}$$

Ce qui mène finalement en trois dimensions pour le gaz d'électrons à :

$$C_e(T_e) \partial_t T_e = \nabla \cdot \kappa_e(T_e) \nabla T_e \quad (\text{A.12})$$

où $C_e(T_e) = \frac{\partial E_e}{\partial T_e}$ est la chaleur spécifique du gaz d'électrons et $\kappa_e(T_e) = C_e(T_e) \frac{v_f^2}{3\nu}$ est la conductivité thermique du gaz d'électrons. En prenant les valeurs tabulées dans la référence [59], en considérant que la conductivité thermique du métal est la conductivité électronique on obtient comme fréquence de collision $\nu = 41 \text{ ps}^{-1}$ soit un temps caractéristique de vol libre pour les électrons de $\tau = 24 \text{ fs}$ et un libre parcours moyen $l_{MFP} = v_f \tau = 33 \text{ nm}$ (à noter que le libre parcours moyen est deux ordres de grandeur supérieur la distance inter-atomique). Notons qu'une seule vitesse et qu'une seule fréquence de collision ont été considérées alors que la vitesse des électrons va de 0 à v_f . On peut s'interroger sur la validité de cette approche mono-cinétique. Cette approche permet de comprendre la relation entre la conductivité thermique κ et la chaleur spécifique C , et ainsi d'estimer à partir de mesures de conductivité thermique, la valeur du libre parcours moyen des électrons.

A.3 Propriétés d'un gaz de phonons

La faible chaleur spécifique des électrons à température ambiante n'explique pas la chaleur spécifique d'un métal. De plus, on verra que les libres parcours moyens des électrons sont tels qu'un autre type de porteur doit être décrit. Il s'agit des phonons acoustiques. Notons que dans les cristaux dont les mailles sont constituées de plusieurs espèces chimiques, d'autres types de phonons (appelés optiques) existent [45]. Ce n'est pas le cas de l'or, de sorte lorsque nous parlerons des phonons, nous ne parlerons que des phonons acoustiques. Dans ce paragraphe, nous introduisons les phonons acoustiques, et la relation de dispersion qui sera utilisée dans la suite du document. Nous calculons la chaleur spécifique des phonons acoustiques avec cette relation de dispersion ainsi que la densité d'états.

Relations de dispersion

L'approche classique de la chaîne linéaire d'oscillateurs harmoniques permet d'obtenir une relation de dispersion pour les phonons acoustiques intéressante car elle montre comment l'énergie maximale des phonons acoustiques est bornée. On peut supposer que pour des déplacements suffisamment petits par rapport à leur position d'équilibre, les ions subissent une force de rappel proportionnelle à l'écart à l'équilibre. En notant k_p le coefficient de rappel d'un ion avec son $p^{\text{ième}}$ voisin et en notant u_s l'écart à la position d'équilibre de l'ion numéro s , on obtient en appliquant le principe fondamental de la dynamique :

$$M\ddot{u}_s = \sum_{p \neq 0} k_p (u_{s+p} - u_s)$$

où M désigne la masse d'un ion et k_p la constante de raideur élastique de la liaison inter-atomique. En cherchant des solutions de la forme $u_s = u \exp i(qx - \omega t)$ on obtient $u_{s+p} = u_s \exp(iqpa)$, on obtient comme relation de dispersion :

$$\omega^2 = \sum_{p \neq 0} \frac{k_p}{M} \sin^2 \frac{qpa}{2} \quad (\text{A.13})$$

En considérant que la dynamique est pilotée par les plus proches voisins (on verra plus tard que l'écrantage des électrons se produit sur une taille caractéristique de l'ordre de a), on peut se satisfaire de $p = \pm 1$ et on obtient donc :

$$\omega = 2\sqrt{\frac{k_p}{M}} \left| \sin \frac{q\pi}{G} \right|$$

avec $G = \frac{4\pi}{a}$ pour les réseaux cubiques à faces centrées tels que le réseau de l'or, le vecteur du réseau réciproque. En notant qu'à faible fréquence on doit retrouver le comportement acoustique avec une relation de dispersion linéaire, on obtient en notant la vitesse du son $v_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{d\omega}{dq}$ [45] :

$$\omega = v_s \frac{G}{\pi} \left| \sin \frac{q\pi}{G} \right| \quad \text{avec} \quad v_s = 2\sqrt{\frac{k_p}{M}} \frac{\pi}{G} \quad (\text{A.14})$$

Cette relation de dispersion est représentée en figure I.9 pour trois bandes, deux bandes transverses confondues (dégénérées) dont la vitesse ($\lim_{\omega \rightarrow 0}$) a été fixée à 1200 m/s (représentées en trait plein orange) tandis que la vitesse du son pour la bande longitudinale (représentée en trait plein bleu) est fixée à 3240 m/s ($= 3,24 \text{ nm/fs}$) [59].

Pour les phonons acoustiques longitudinaux dans les métaux, on peut appliquer la théorie de Drude pour connaître quelles sont les fréquences auxquelles des modes peuvent se propager. On obtient en considérant des ions totalement libres que la pulsation est égale à la pulsation plasma pour les ions :

$$\omega_p = \Omega_p^i = \sqrt{\frac{n_i(Ze)^2}{\varepsilon_0 M_i}} \quad (\text{A.15})$$

Où M est la masse d'un ion, n_i la densité d'ions et Z le nombre d'électrons dans la bande de conduction par ion. On n'obtient alors qu'une seule fréquence qui ne dépend pas du vecteur d'onde. On a en réalité omis de tenir compte de l'écrantage des électrons. En prenant l'expression (B.20) pour la fonction diélectrique que l'on développera dans la partie B.2, on obtient pour la relation de dispersion des phonons :

$$\omega(k) = \frac{\Omega_p^i \sqrt{\varepsilon_c^0}}{\sqrt{\varepsilon_c^0 + k_{TF}^2/q^2}} \quad (\text{A.16})$$

Qui est bien linéaire quand $k \rightarrow 0$. On peut alors identifier la vitesse du son des phonons longitudinaux acoustiques :

$$v_s = \sqrt{\varepsilon_c^0 \frac{n_i (Ze)^2}{\varepsilon_0 M_i k_{TF}^2}} \quad (\text{A.17})$$

On obtient en prenant la densité de mailles dans l'or $1/a_0^3 = 1,54 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3}$, l'état d'ionisation égal à un électron par atome, soit quatre par maille et en prenant $\varepsilon_c^0 = 5,7$ on obtient $v_s = 3,24 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ soit la valeur présentée dans la référence [59]. $k_{TF} = 1,7 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ est le vecteur d'onde d'écrantage qui sera introduit dans le paragraphe A.5. L'information importante

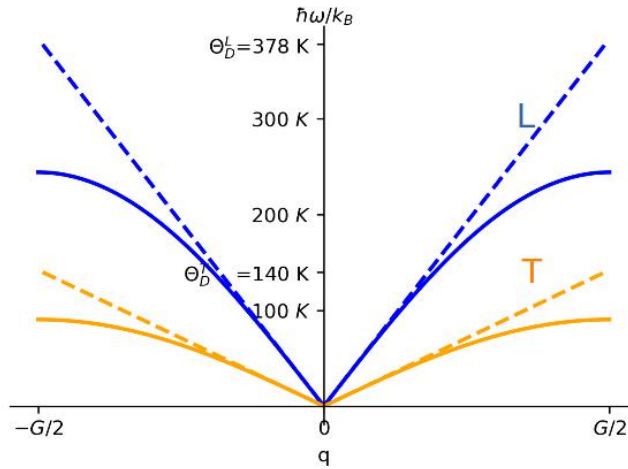


FIGURE I.9 – Relations de dispersion des phonons dans le modèle de la chaîne linéaire périodique et dans l'approximation de Debye. La courbe orange représente les deux courbes de dispersion dégénérées des phonons transverses tandis que la courbe bleue en traits pleins représente la relation de dispersion des phonons longitudinaux. Les courbes en pointillés représentent les relations de dispersion dans l'approximation de Debye.

est l'existence d'une énergie maximale des phonons due à la périodicité du système qui vaut ici 244 K. Cette énergie est plus faible que la température ambiante (300 K) ainsi que de l'énergie de Fermi qui caractérise l'énergie des électrons. Cette énergie caractéristique des phonons est appelée énergie de Debye (notée E_D) à laquelle on peut associer température de Debye $\theta_D = E_D/k_B$, la fréquence de Debye $\omega_D = E_D/\hbar$ elle caractérise l'énergie des phonons. Le défaut de cette

relation de dispersion en sinus est la difficulté qu'il y a à l'utiliser pour obtenir des expressions analytiques vis-à-vis des propriétés du matériau tels que sa chaleur spécifique.

Pour cette raison, Debye a proposé d'approcher la relation de dispersion par une droite construite de sorte que le nombre d'états possibles des phonons soit identique à la densité d'ions en introduisant un vecteur d'onde de coupure appelé le vecteur d'onde de Debye [45]. On obtient que le volume dans la sphère de Debye $\frac{4}{3}\pi k_D^3$ doit être égal $N(2\pi/a)^3$ ou a désigne le paramètre de maille, et N le nombre d'ions dans une maille. Pour une maille cubique face centrée, ce nombre s'élève à 4, ce qui mène à :

$$k_D = \sqrt[3]{\frac{24\pi^2}{a^3}}$$

On définit ainsi la fréquence de Debye ω_D et la température de Debye θ_D par :

$$\hbar\omega_D = k_B\theta_D = \hbar v_s q_D \quad (\text{A.18})$$

Comme on a deux vitesses de phonons dans les métaux nobles (une pour les deux modes transverses et une pour le mode longitudinale), on obtient deux températures de Debye. On peut alors calculer la chaleur spécifique des phonons. Cette approximation est schématisée *via* les relations de dispersion présentées en figure I.9 *via* les courbes en pointillés. On voit que le modèle de Debye a tendance à surestimer l'énergie des phonons de plus haute énergie puisque les bandes linéaires s'élèvent significativement plus haut que les bandes en sinus. Cette surestimation de l'énergie maximale peut conduire à une surestimation de la constante de couplage électron-phonon dans le modèle à deux températures dont le calcul sera détaillé plus loin.

La densité d'états est une grandeur nécessaire au calcul de la chaleur spécifique des électrons. On l'obtient en suivant la même procédure que pour les électrons en appliquant la relation de dispersion linéaire :

$$D_p(E) = s \frac{V}{2\pi^2} \frac{E^2}{\hbar v_s} \text{ si } E < k_B\theta_D, \quad D_p(E) = 0 \text{ sinon.} \quad (\text{A.19})$$

Et dans le modèle de la chaîne linéaire :

$$D_p(E) = s \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{G}{\pi}\right)^2 \arcsin^2\left(\frac{\pi E}{\hbar v_s G}\right) \Big/ \left(\hbar v_s \sqrt{1 - \left(\frac{\pi E}{\hbar v_s G}\right)^2}\right) \quad (\text{A.20})$$

On retrouve dans la limite en $E \rightarrow 0$ (lorsque la relation de dispersion suit une loi linéaire) la même densité d'états qui augmente en E^2 . Les résultats de calculs de densité d'états dans les deux modèles sont présentés en figure I.10, avec la courbe en traits pleins pour le modèle de la chaîne linéaire et pointillés pour le modèle de Debye. On voit une fois de plus que le modèle de Debye surestime l'énergie des phonons, en particulier des phonons longitudinaux, dont la densité d'états obtenue avec le modèle de la chaîne linéaire est très piquée autour de 20 meV.

La fonction de distribution des phonons diffère fortement de celle des électrons puisque le spin des

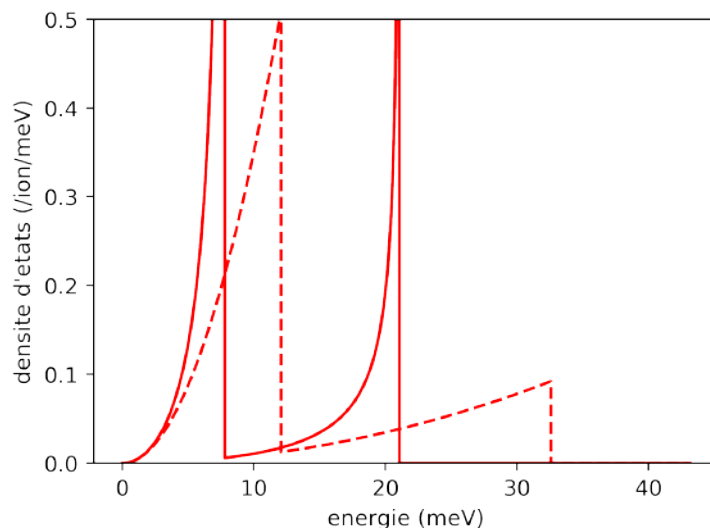


FIGURE I.10 – Densités d'états des phonons acoustiques dans le modèle de la chaîne linéaire périodique (traits pleins) et dans l'approximation de Debye (ligne en pointillés)

phonons est nul. Les phonons sont alors des Bosons qui suivent la statistique de Bose-Einstein :

$$n(\mathbf{q}) = \frac{1}{\exp \frac{E(\mathbf{q})}{k_B T_{ph}} - 1}$$

où T_l désigna la température des phonons. Notons que quand la température devient grande par rapport à l'énergie des phonons (donc significativement plus grande que la température de Debye), on peut faire un développement limité à l'ordre 1 du dénominateur ce qui amène :

$$n(\mathbf{q}) = \frac{k_B T_{ph}}{E(\mathbf{q})}$$

On voit que le nombre de phonons évolue alors linéairement avec la température et que la fonction de distribution a une valeur significativement plus élevée que 1. Ces considérations seront utiles lors d'analyses ultérieures. On trouvera les paramètres permettant d'obtenir les relations de dispersion des phonons longitudinaux et transverses utilisés ici, tabulés en annexe A.1.

chaleur spécifique des phonons

On obtient la chaleur spécifique C_{ph} des phonons en suivant la même procédure que pour les électrons en utilisant la relation de dispersion des phonons. En prenant la limite où la température est faible par rapport à la température de Debye, on obtient la limite à base température de la chaleur spécifique d'une branche de phonons acoustiques :

$$\lim_{T_{ph} \rightarrow 0} C_{ph}(T_{ph}) = \frac{4}{5} \pi^4 n_i k_B \left(\frac{T_{ph}}{\theta_D} \right)^3 = \frac{2\pi^2}{15} k_B \left(\frac{k_B T_{ph}}{\hbar v} \right)^3 \quad (\text{A.21})$$

Il est rassurant de voir qu'à faible température, la chaleur spécifique ne doit pas dépendre de la température de Debye. En effet, à faible température seuls les niveaux de plus basse énergie sont peuplés de phonons. On doit donc s'attendre à ce que les propriétés thermiques ne dépendent pas des propriétés de phonons de la partie haute du spectre qui est particulièrement affectée par le modèle de Debye. Cependant, on considère souvent qu'il est possible de mesurer la température de Debye en connaissant n_i en faisant des mesures de capacités calorifiques à basse température. Il faut garder à l'esprit que le modèle de Debye est un modèle simplifié qui permet d'avoir les deux comportements asymptotiques corrects pour la chaleur spécifique quant la température tend vers zéro et lorsqu'elle devient grande (loi de Dulong et Petit). Dans ce travail, nous n'avons pas besoin d'une expression analytique de la chaleur spécifique, et l'utilisation de la relation de dispersion en sinus donne des résultats satisfaisants pour presque toutes les grandeurs que l'on voudra calculer en s'affranchissant d'un paramètre libre qu'est la température de Debye. Pour autant, on fera par convention et par souci de simplification, régulièrement référence à la température de Debye définie comme l'énergie maximale des phonons.

À haute température, on obtient la loi de Dulong et Petit :

$$\lim_{T_{ph} \gg \Theta_D} C_{ph}(T_{ph}) = 3n_i k_B \quad (\text{A.22})$$

où n_i désigne la densité d'ions (m^{-3}) et k_B la constante de Boltzmann. On trouvera les valeurs

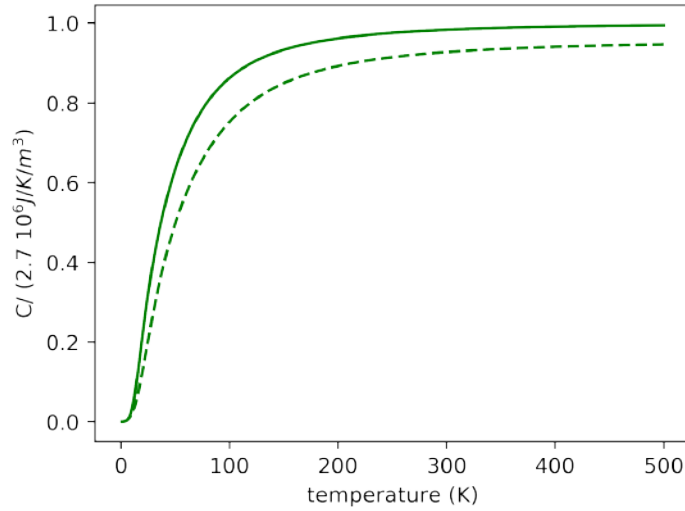


FIGURE I.11 – Chaleur spécifique des phonons dans le modèle de la chaîne linéaire périodique (ligne continue) et dans l'approximation de Debye (ligne en pointillés) normalisé à la chaleur spécifique à température ambiante de l'or [60]

des capacités calorifiques des phonons transverses et longitudinaux obtenues avec ce modèle dans la l'annexe B.

A.4 Modèle à deux températures

Nous avons évoqué les propriétés thermiques de l'or. Nous avons présenté les phonons et les électrons, ainsi que leurs propriétés telles que leurs capacités calorifiques et la conductivité thermique. À partir de ces considérations, on peut construire un modèle à deux températures permettant de relier l'évolution spatio-temporelle des températures électronique et phononique provoquée par un profil spatio-temporel de densité de puissance électromagnétiques (profil de pompe) [61] :

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \omega \varepsilon_0 \text{Im}(\varepsilon) \frac{\mathcal{E}^2(\mathbf{r}, t)}{2} + \nabla \cdot \kappa_e \nabla T_e + G_{e-ph} (T_{ph} - T_e) \\ C_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} &= \nabla \cdot \kappa_{ph} \nabla T_{ph} - G_{e-ph} (T_{ph} - T_e) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Les indices e et ph indiquent si les grandeurs sont celles des électrons ou des phonons. T désigne une température, \mathcal{E} désigne l'amplitude d'un champ électrique oscillant à la pulsation ω , κ désigne une conductivité thermique et G_{e-ph} présente le couplage électron-phonon. Dans le cadre des expériences pompe-sonde, le terme $\omega \varepsilon_0 \text{Im}(\varepsilon) \frac{\mathcal{E}^2(\mathbf{r}, t)}{2}$ décrit la source de chaleur venant de la pompe qui génère le point chaud, en chauffant le gaz d'électron uniquement. Ce terme sera discuté dans le paragraphe A.5 ainsi que dans la partie B.

Dans le cas général, les conductivités thermiques et capacités calorifiques dépendent des températures électroniques et phononiques. Dans la pratique, en supposant que les températures ne s'écartent pas trop de la température ambiante, les dépendances en températures des paramètres de l'équation (A.23) sont :

- $T_{ph} \geq T_0 \gg \theta_D$ (où T_0 désigne la température ambiante, habituellement fixée à 300 K) de sorte que la chaleur spécifique ne dépend pas de la température des phonons : $C_{ph}(T_{ph}) = C_{ph}$.
- la conductivité thermique évolue avec le carré de la vitesse caractéristique des porteurs. La vitesse des électrons étant cent fois plus grande que la vitesse du son, la conductivité thermique des phonons est négligeable par rapport à la conductivité thermique des électrons. Comme on sait expérimentalement que l'équilibre thermique entre les phonons et les électrons est rétabli en quelques picosecondes, le transport des phonons peut être négligé : $\kappa_{ph}(T_{ph}, T_e) = 0$.
- si la température électronique est petite par rapport à l'énergie de Fermi et que les bandes de valence ne sont pas dépeuplées, et que la température des phonons est grande par rapport à la température de Debye, le terme de couplage électron-phonon est une constante de sorte que $G_{e-ph}(T_e, T_{ph}) = G_{e-ph}$.
- la chaleur spécifique des phonons étant considérablement plus grande que la conductivité électronique, les variations de températures des phonons seront faibles par rapport à la température ambiante si bien que la conductivité thermique peut généralement dans une bonne approximation être considérée indépendante de la température des phonons et $\kappa_e(T_e, T_{ph}) = \kappa_e(T_e)$. Lorsqu'on s'intéresse à l'ablation, la température du réseau peut devenir significativement supérieure à la température ambiante (ou température initiale) et d'autres niveaux de raffinement pour la dépendance en température de la conductivité

thermique électronique doivent être envisagés [106].

On obtient alors le modèle à deux températures simplifié :

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \omega \varepsilon_0 \text{Im}(\varepsilon) \frac{\mathcal{E}^2(\mathbf{r}, t)}{2} + \nabla \cdot \kappa_e(T_e) \nabla T_e + G_{e-ph} (T_{ph} - T_e) \\ C_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} &= -G_{e-ph} (T_{ph} - T_e) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Ce modèle permet de traiter qualitativement la réponse impulsionnelle. On voit néanmoins des approximations fortes qui ne sont d'ailleurs pas indépendantes :

- la température doit être définie. Autrement dit, un équilibre thermodynamique doit exister. Par définition, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint tant que le système évolue de sorte que la température ne devrait pas pouvoir être définie. Néanmoins, dans l'hypothèse du couplage faible, c'est à dire si les fréquences de collisions internes des deux gaz sont suffisamment grandes, il peut y avoir un équilibre local de sorte que les fonctions de distribution des gaz peuvent être caractérisées par une température de manière satisfaisante.
- l'équation de Fourier qui décrit le transport doit être valide, ce qui signifie que les gradients doivent se faire sur des grandes distances par rapport au libre parcours moyen des particules et que les temps caractéristiques d'évolutions doivent être grands par rapport aux temps de vol libre des particules.

Nous allons voir qu'à plusieurs égards ces deux conditions importantes sont remises en question dans les expériences qui nous intéressent. Tout d'abord, le processus de chauffage met le gaz d'électrons dans un état hors équilibre tel qu'aucune température ne peut être définie. Nous allons voir que les collisions électron-électron mettent plusieurs centaines de femtosecondes pour que la fonction de distribution redevienne une distribution de Fermi-Dirac. Par ailleurs, le couplage électron-phonon thermalise les électrons et les phonons en quelques picosecondes. Les deux processus ayant lieu sur des durées comparables les conditions d'équilibre local ne sont pas établies pendant la dynamique.

Enfin, les longueurs sur lesquelles pénètre la pompe sont typiquement de l'ordre du libre parcours moyen des électrons et les temps d'éclairement sont comparables aux temps de vol.

Nous allons donc présenter et utiliser l'équation de Boltzmann dans la partie B qui permet de décrire la dynamique électronique hors équilibre thermodynamique en tenant compte des spécificités de l'absorption de photons, ainsi que le transport ultrarapide aux échelles de temps et d'espace petites par rapport au libre parcours moyen et au temps de vol libre. On montrera comment obtenir les différents termes du modèle à deux températures à l'aide de l'équation de Boltzmann. Auparavant, on présente les propriétés optiques d'un métal dans le but de décrire et comprendre le terme source, de relier le signal de thermoréfectance ou de thermotransmittance à l'état du métal et de calculer les fréquences de collision.

A.5 Propriétés opto-électroniques

Notre objectif est à la fois de décrire la dynamique ultra-rapide électron-photon-phonon au niveau macroscopique, mais aussi de faire le lien avec les observables expérimentales. La figure

I.36a) représente schématiquement le principe d'une expérience de thermoréfectance dans le domaine temporel. Une impulsion dite impulsion de pompe de longueur d'onde λ_{pp} (pp désigne habituellement la pompe pour *pump* en anglais tandis que pr désigne la sonde pour *probe* en anglais) excite un échantillon et altère ses propriétés optiques. Ces propriétés optiques sont étudiées avec une impulsion laser de sonde de longueur d'onde λ_{pr} . La mesure de la variation d'intensité réfléchie en fonction du temps et de la longueur d'onde de la sonde donne des informations sur la fonction de distribution électronique. Afin d'étudier la réponse du métal aux excitations, mais aussi afin de comprendre la nature et les propriétés de l'excitation, il est nécessaire de comprendre et de modéliser l'interaction entre les porteurs et un champ électrique. Ce champ électrique peut provenir du laser de pompe, du laser de sonde, où des porteurs eux mêmes. Nous commençons donc par obtenir la fonction diélectrique qui nous sera utile pour l'interaction avec le laser de sonde mais aussi pour le calcul des fréquences de collisions.

La fonction diélectrique intrabande

Nous détaillons ici le modèle de Drude qui nous permet de comprendre la fonction diélectrique. Ce modèle a été utilisé dans notre travail d'une part pour calculer la réflectivité de l'or, d'autre part en tant que modèle simple par rapport auquel des approches plus sophistiquées telles que celles présentées dans la section B peuvent être comparées.

L'apport considérable de Drude a été de calculer à partir de son modèle et du principe fondamental de la dynamique une conductivité électrique dépendant de la fréquence et de quelques paramètres microscopiques et intrinsèques au métal. En appliquant le principe fondamental de la dynamique à un électron dans un champ électrique oscillant :

$$m_e \partial_t^2 x = e \mathcal{E}_0 \cos(\omega t + \phi) - m_e \nu \partial_t x \quad (\text{A.25})$$

où m_e est la masse d'un électron, x , sa position, e , la charge de l'électron, $\omega = 2\pi f$ la fréquence angulaire d'oscillation du champ électrique (f désigne la fréquence d'oscillation égale à l'inverse de la période) \mathcal{E}_0 l'amplitude d'oscillation du champ, ν est homogène à une fréquence de collision et $m_e \nu$ analogue à un coefficient de frottement visqueux. La solution s'obtient en résolvant l'équation dans le domaine de Fourier, on obtient \tilde{x}_0 l'amplitude des oscillations telle que $x(t) = \tilde{x}_0 e^{i\omega t} + cc$ (cc désignant le complexe conjugué).

$$\tilde{x}_0 = \frac{e \tilde{\mathcal{E}}_0}{m_e \omega (\omega^2 + \nu^2)} (\omega - i\nu) \quad (\text{A.26})$$

où $\tilde{\mathcal{E}}_0 = \mathcal{E}_0 e^{i\phi}/2$, et i , le nombre imaginaire pur tel que $i^2 = -1$. On peut alors écrire la vitesse de l'électron comme étant la dérivée temporelle de la position :

$$\tilde{v}_0 = \frac{e \tilde{\mathcal{E}}_0}{m_e (\omega^2 + \nu^2)} (\nu + i\omega) \quad (\text{A.27})$$

Et en écrivant la densité de courant $\tilde{j} = en_e\tilde{v}_0$ avec n_e la densité électronique, on obtient :

$$\tilde{j} = \frac{n_e e^2 \tilde{\mathcal{E}}_0}{m_e(\omega^2 + \nu^2)}(\nu + i\omega) \quad (\text{A.28})$$

Ces développements sont présentés ici de manière détaillée car dans la suite du manuscrit nous aurons l'occasion de montrer comment calculer les mêmes grandeurs à partir d'un formalisme plus rigoureux et plus complexe et il sera important de garder en mémoire l'analogie classique de Drude.

Ce résultat essentiel de Drude permet d'obtenir deux caractéristiques importantes des métaux à partir de paramètres microscopiques tels que la densité d'électrons libres, la masse d'un électron et la fréquence de collision des électrons. Ces deux caractéristiques sont d'une part la conductivité électrique $\tilde{\sigma}$ telle que $\tilde{j} = \tilde{\sigma}\tilde{E}$ (loi d'Ohm) :

$$\tilde{\sigma} = \frac{n_e e^2}{m_e(\omega^2 + \nu^2)}(\nu + i\omega)$$

Et d'autre part la fonction diélectrique ε du métal, ou permittivité, qui caractérise l'écrantage dynamique du matériau en réponse à un champ extérieur appliqué. En effet, dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, on écrit le champ dans le matériau comme la somme du champ extérieur plus le champ induit par le déplacement des charges dans le matériau. On définit alors la fonction diélectrique ε_r :

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{ext} + \mathcal{E}_{ind} \text{ et } \mathcal{E}_{ext} = \varepsilon_r \mathcal{E}_{tot} \quad (\text{A.29})$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, le champ induit est alors :

$$\tilde{\mathcal{E}}_{ind} = \frac{n_e e}{\varepsilon_0} \tilde{x}_0 = \varepsilon_0 n_e e \frac{e \tilde{\mathcal{E}}_{tot}}{m_e \omega(\omega^2 + \nu^2)}(\omega - i\nu) \quad (\text{A.30})$$

Ce qui mène à la fonction diélectrique de Drude ε_r^D :

$$\varepsilon_r^D = 1 - \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e \omega(\omega^2 + \nu^2)}(\omega - i\nu) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \nu^2)} + i\nu \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \nu^2)} \quad (\text{A.31})$$

Avec $\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}}$ la fréquence plasma électronique, qui caractérise la réponse d'un gaz d'électrons libres à un champ électrique oscillant.

Il est instructif de calculer la puissance dissipée par la force visqueuse qui s'écrit :

$$\langle P \rangle = \langle F_\nu v \rangle = m_e \nu_e n_e \left\langle (\partial_t x)^2 \right\rangle = \frac{\omega \text{Im} \varepsilon}{2} \mathcal{E}^2 \quad (\text{A.32})$$

Ce résultat obtenu ici pour le cas de la fonction diélectrique intrabande peut être généralisé au moyen de calculs d'électromagnétisme en utilisant le principe de réciprocité de Lorenz (voir [62] et annexe G). La figure I.12 représente la partie réelle de la fonction diélectrique associée aux électrons libres de l'or. La pulsation plasma a été fixée à 8,5 eV tandis que la fréquence

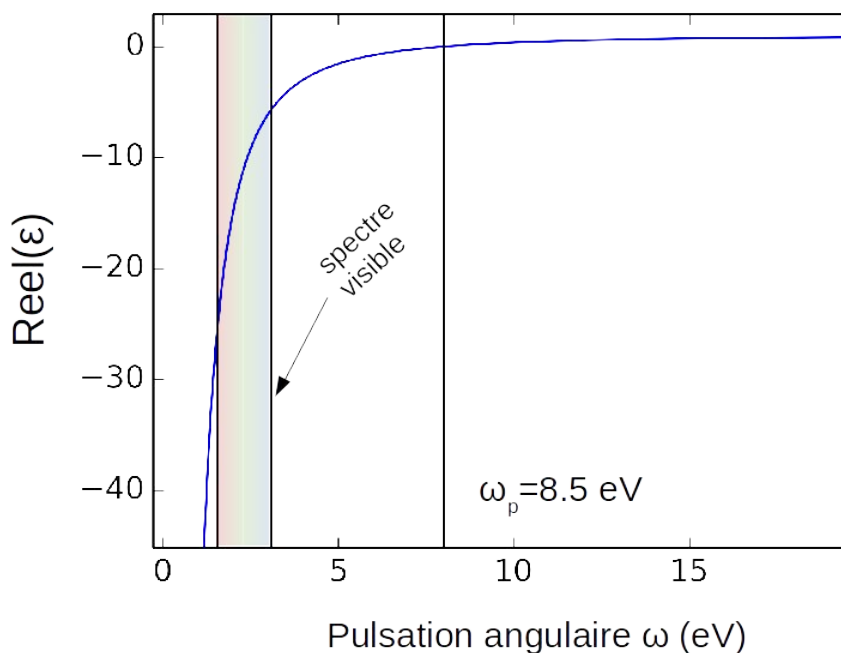


FIGURE I.12 – Résultat classique de la permittivité de Drude

de collision a été fixée à 0,033 eV. On voit ici que la partie réelle est toujours négative dans la gamme visible, ce qui explique l'importante réflectivité du matériau.

La négativité de la fonction diélectrique indique que pour un champ incident donné, le champ généré par les électrons en oscillation forcée, est de signe opposé au champ incident. Ainsi dans la direction de propagation (de l'interface diélectrique/métal vers l'intérieur du métal) le champ généré par les électrons en surface (courant de surface) s'oppose au champ incident et l'annule. Aucune onde ne peut se propager dans le métal. En revanche, lorsque le champ oscille à une pulsation supérieure à la pulsation plasma, les électrons n'ont pas le temps de réagir, et une onde peut se propager dans la profondeur du métal. Cette onde est un couplage entre l'énergie cinétique des électrons et le champ électrique associé aux fluctuations de densité. Il s'agit d'une onde plasma électronique ou plasmon. Dans la direction opposée, un champ est généré, mais il est déphasé de $\pi/2$ par rapport au champ incident car à l'interface entre le métal et le milieu transparent le champ réfléchi est de signe opposé au champ incident.

Les paramètres permettant d'obtenir la fonction diélectrique intrabande à l'aide du modèle de Drude pour l'or que nous utilisons dans ce travail sont tabulés dans l'annexe C.1.

Absorption, vision classique

Nous avons vu que les collisions ayant lieu pendant qu'un électron oscille dans le champ électrique mènent à l'absorption de l'énergie de ce champ. Cette vision est analogue à des frottements visqueux dans l'équation de Newton. Cette approche peut apporter une vision erronée du phénomène. En effet, on imagine aisément l'électron entraîné dans un mouvement par le champ

électrique dans un milieu visqueux tel une bille dans de la glycérine. Il n'est pas évident alors, de comprendre si c'est le gaz d'électrons qui chauffe par ce processus, si c'est le milieu qui est chauffé, ou les deux simultanément. Cela n'a pas beaucoup d'importance dans un circuit électrique puisque l'équilibre thermique entre le gaz d'électron et le milieu est vérifié en permanence. En revanche, si on s'intéresse à la dynamique ultra-rapide, les différences de température entre gaz d'électron et le milieu (le réseau) peuvent être significativement différentes.

Une manière d'appréhender la collision est d'imaginer un électron libre en oscillation forcée par le champ qui à un certain instant t_c peut faire une collision qui va changer aléatoirement sa direction de propagation. En écrivant le champ électrique $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E} \cos \omega t \mathbf{e}_x$ comme une onde plane. On obtient la vitesse de l'électron avant l'instant de la collision t_c :

$$\mathbf{v}(t < t_c) = \frac{e\mathcal{E}}{m_e\omega} [\sin \omega t \mathbf{e}_x] \quad (\text{A.33})$$

On peut alors calculer la puissance absorbée par l'électron en fonction du temps en calculant $P = e\mathcal{E}(t) \cdot \mathbf{v}(t)$. On obtient alors :

$$P = \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m_e\omega} \sin 2\omega t \quad (\text{A.34})$$

La puissance absorbée oscille à une fréquence de 2ω . Un quart de cycle optique sur deux, l'électron absorbe l'énergie du champ, et la restitue totalement au quart de cycle suivant. En moyenne, il n'y a pas d'absorption. On obtiendrait un résultat analogue en calculant l'énergie cinétique à partir du vecteur vitesse. En considérant une collision élastique qui ferait instantanément passer toute la vitesse acquise dans la direction x vers la direction y sans changer sa norme, on obtient :

$$\mathbf{v}(t > t_c) = \frac{e\mathcal{E}}{m_e\omega} [\sin \omega t \mathbf{e}_x + \sin \omega t_c (\mathbf{e}_y - \mathbf{e}_x)] \quad (\text{A.35})$$

La composante parallèle au champ oscille toujours périodiquement mais sa valeur moyenne n'est plus nulle, tandis que la vitesse dans la direction y est maintenant non nulle et est constante, de sorte que la valeur moyenne de l'énergie cinétique $\frac{1}{2}m_e \langle \mathbf{v}^2 \rangle$ n'est plus nulle et vaut $\frac{e^2\mathcal{E}^2}{m_e\omega^2} \sin^2 \omega t_c$. L'électron a absorbé de l'énergie au champ et à cause de la collision élastique, cette énergie ne sera pas restituée au champ. On illustre cet effet en figure I.13 où on a représenté d'une part le champ oscillant et d'autre part les deux composantes de vitesse perpendiculaire d'une particule dans ce champ avec une collision qui fait passer $t = 16$ u.a., toute la vitesse instantanée longitudinale avec le champ dans la direction perpendiculaire. On a utilisé une onde dans une enveloppe temporelle pour montrer que l'analyse faite précédemment pour des ondes planes reste pertinente dans le cas d'une impulsion réaliste. On voit qu'à la fin de l'impulsion, chaque composante a une valeur résiduelle : la particule a acquis de l'énergie cinétique.

On notera ici que l'absorption s'est faite par collision élastique et que l'énergie de la particule n'a pas changé entre avant et après la collision. En revanche cette énergie qui est normalement absorbée puis restituée au champ dans le cas d'une onde plane, ne l'est pas ici à cause de la collision. La collision présentée ici est simplifiée avec un angle de diffusion de 90° , mais tout les

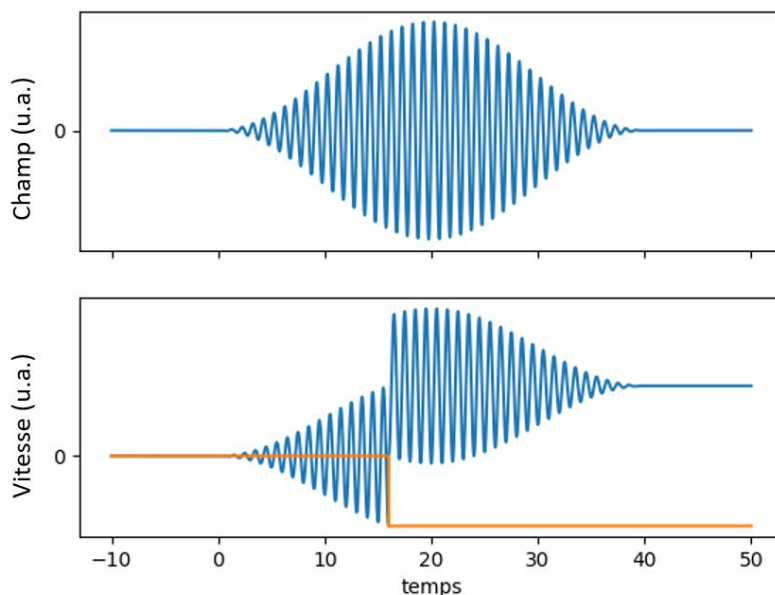


FIGURE I.13 – Illustration de l’augmentation de la vitesse d’une particule à cause d’une collision élastique pendant l’interaction avec le champ. Sur le graphique du bas, on représente en bleu la composante de vitesse parallèle à la force et en orange, la composante perpendiculaire. Jusqu’à $t = 16$, la composante perpendiculaire de la vitesse est nulle tandis que la valeur moyenne de la composante parallèle est nulle. Après qu’une collision a diffusé de 90° la particule, les vitesses moyenne ont changé et ne seront plus affectées jusqu’à après l’impulsion.

angles de diffusion sont possibles avec des probabilités différentes.

Le choix d’une collision dans laquelle l’énergie de l’électron ne change pas est pertinent pour deux raisons : (i) dans le cas d’une collision avec un ion (classique) la masse d’un électron environ quatre ordres de grandeurs inférieure à celle d’un ion. L’ion peut alors (pour ce type de processus) être considéré comme infiniment lourd par rapport à l’électron ; il l’énergie qu’il échange avec l’électron est alors très faible. (ii) dans le cas des cristaux, la collision se fait majoritairement avec des phonons. Or nous avons vu dans la sous-section A.2 que le moment cristallin d’un phonon est du même ordre que le vecteur du réseau réciproque, et donc du même ordre que le vecteur d’onde de Fermi. L’impulsion d’un phonon est donc du même ordre que l’impulsion d’un électron. En revanche, l’énergie d’un phonon est bornée du fait de la périodicité du milieu et est donc très petite par rapport à l’énergie de Fermi, énergie caractéristique d’un électron. Par conséquent, la variation d’énergie d’un électron lors de la collision avec un phonon est très faible tandis que sa variation relative d’impulsion peut être de l’ordre de 1.

La fonction diélectrique inter-bandes

Les échantillons sont observés expérimentalement à l’aide de lasers impulsionnels. L’étude de la dynamique thermique se fait via la mesure de l’évolution de la réflectivité au cours du temps

dans l'espace. Pour cette raison, nous avons besoin d'un modèle fiable qui permette de faire le lien entre des calculs théoriques et l'évolution de l'observable expérimentale qu'est la réflectivité. Cette réflectivité est reliée à la fonction diélectrique du métal dont la théorie est développée dans [63]. Nous allons voir que la fonction diélectrique utilisée dans ce travail est valable dans la limite de l'approximation dipolaire électrique. Dans le cas du confinement de plasmon cette approximation peut être insuffisante. Cet aspect n'est pas discuté ici, néanmoins nous reprenons la démonstration de l'expression de la fonction diélectrique dans le cas général afin de donner éléments pour d'éventuels développements théoriques futurs. Nous montrons comment cette théorie a permis d'obtenir le modèle de Rosei qui sera utilisé pour relier la fonction de distribution électronique aux observables expérimentales [29].

Pour obtenir la fonction diélectrique Ehrenreich et Cohen [63] ont utilisé l'approche de Lindhard du champ auto-cohérent pour le calcul de la fonction diélectrique. En utilisant simplement quelques considérations très générales telles que la relation entre la polarisation et le champ électrique :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathcal{E} \quad (\text{A.36})$$

et l'équation de Liouville, Ehrenreich et Cohen obtiennent une expression générale pour la fonction diélectrique d'un matériau (plus de détails sont contenus dans l'annexe D). On obtient en travaillant dans le domaine fréquentiel :

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{q}) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \sum_{\mathbf{k}', l, l'} |(\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l')|^2 \frac{(f_0^l(\mathbf{k}) - f_0^{l'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\hbar\omega + E_{\mathbf{k}, l} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, l'}} \quad (\text{A.37})$$

où ω désigne la fréquence de la perturbation, \mathbf{q} son vecteur d'onde, e , la charge élémentaire d'un électron, ε_0 la permittivité du vide, \mathbf{k} et \mathbf{k}' des vecteurs d'onde d'électrons, l et l' les nombres quantiques permettant d'identifier les bandes, $E_{\mathbf{k}, l}$ l'énergie d'un électron dans l'état \mathbf{k}, l et $f_0^l(\mathbf{k})$ le taux d'occupation électronique (fonction de distribution) dans l'état \mathbf{k}, l . $|(\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l')|$ est défini avec la phase de Bloch introduite dans le paragraphe A.1 : $|(\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l')| = \int d\mathbf{r} u_l(\mathbf{k})^* u_{l'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})$. L'Eq. (A.37) est l'expression générale de la fonction diélectrique de Lindhard qui dépend explicitement et de manière indépendante du vecteur d'onde et de la fréquence de la perturbation. Elle a été obtenue par l'approche du champ auto-cohérent mais peut être obtenue en utilisant le formalisme de la seconde quantification en utilisant l'approximation de la phase aléatoire [63]. Notons que si dans ce paragraphe nous utilisons cette approche pour obtenir la contribution inter-bandes dépendant de la fonction de distribution électronique de la permittivité, ce modèle permet aussi d'obtenir la contribution intrabande. En effet, en se limitant à la contribution des électrons de conduction et en se plaçant dans l'approximation des électrons libres (ondes planes $\Rightarrow |(\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l)|^2 = 1$ et bandes paraboliques), on peut montrer (voir annexe D) via un développement limité à l'ordre 2 par rapport à q :

$$\varepsilon_{conduction}(\omega, \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 \pi^2 m \omega^2} \int k^2 dk f(\mathbf{k}) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathbf{k}) = \varepsilon_{Drude} \quad (\text{A.38})$$

Ce résultat montre bien que la fonction diélectrique de Drude donne une bonne estimation de la fonction diélectrique quand les distances de variation du champ sont suffisamment grandes ($q \rightarrow 0$). Pour connaître le paramètre permettant de diminuer si q est petit ou grand, on peut calculer la limite statique : $\varepsilon(\omega \rightarrow 0, \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0})$. On obtient alors la fonction diélectrique de Thomas-Fermi. En tenant compte de la contribution des électrons de valence ε_c^0 en $\omega \rightarrow 0, \mathbf{q} \rightarrow 0$ on obtient :

$$\varepsilon(q \rightarrow 0, \omega = 0) = \varepsilon_c^0 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}, \text{ avec } k_{TF}^2 = -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\partial f}{\partial E} \quad (\text{A.39})$$

Cet écrantage est appelé écrantage statique de Thomas-Fermi. On peut montrer qu'un potentiel coulombien écranté par la permittivité de Thomas-Fermi est analogue à un potentiel de Yukawa ou potentiel de Debye-Hückel [45]. Dans l'espace réel, le potentiel coulombien écranté par le permittivité de Thomas-Fermi s'écrit :

$$\phi(r) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_c^0 r} e^{-q_{TF} r} \quad (\text{A.40})$$

Le vecteur d'onde de Thomas-Fermi permet donc de caractériser la portée du potentiel issu d'une charge ponctuelle placée dans une métal. Ce potentiel sera très important pour calculer les opérateurs de collision dans la section B. Lorsque les gradients sont très longs devant la longueur d'onde de Thomas-Fermi, on peut prendre la limite en q tend vers zéro, ce qui mène à la fonction diélectrique de Drude si on se contente des électrons de conduction.

En prenant la limite en $q \rightarrow 0$, Ehrenreich et Cohen obtiennent [63] :

$$|(\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l')|^2 = \left(\frac{q}{m_e \omega_{l,l'}} \right)^2 (\mathbf{k}, l | P | \mathbf{k}, l')$$

On obtient ainsi en prenant une fréquence complexe $\omega \rightarrow \omega + i\nu$ et en faisant tendre ν vers zéro, une expression pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique inter-bandes :

$$\text{Im}\varepsilon = \frac{4}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m_e \omega} \right)^2 \sum_{l,l'} \frac{1}{8\pi^3} \int d\mathbf{k} \left[f_0^l(\mathbf{k}) - f_0^{l'}(\mathbf{k}) \right] |(\mathbf{k}, l | P | \mathbf{k}, l')|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k},l'}) \quad (\text{A.41})$$

On peut ainsi écrire sans perte de généralité :

$$\text{Im}\varepsilon = \frac{4}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m_e \omega} \right)^2 \sum_{l,l'} \frac{1}{8\pi^3} \int d\mathbf{k} \int dE \delta(E - E_{\mathbf{k},l'}) \left[f_0^l(\mathbf{k}) - f_0^{l'}(\mathbf{k}) \right] |(\mathbf{k}, l | P | \mathbf{k}, l')|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k},l'}) \quad (\text{A.42})$$

Le fait de prendre une fréquence complexe est cohérent avec le fait que s'il y a absorption, l'amplitude du champ décroît et la perturbation n'est alors plus parfaitement monochromatique, mais une onde dont l'amplitude décroît et qui s'écrit $e^{i\omega t} e^{-\nu t} = e^{i(\omega+i\nu)t}$.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique inter-bandes peut alors se résumer comme suit : pour chaque couple de bande, pour chaque pulsation laser ω , on balaye l'espace des phase de la première zone de Brillouin, et l'espace des énergies. Chaque fois qu'on se trouve sur la bande initiale qu'on a choisie ($\delta(E - E_{\mathbf{k},l'}) \neq 0$) et qu'une transition est possible avec la bande d'arrivée choisie ($\delta(\hbar\omega + E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k},l'}) \neq 0$), une contribution s'ajoute à la fonction diélectrique. Cette contribution est proportionnelle au carré de l'élément de matrice ($|(l|\mathbf{P}|\mathbf{k},l')|^2$) qui quantifie dans quelle mesure un champ oscillant peut coupler deux états situés sur deux bandes différentes indépendamment de la partie onde plane de l'onde de Bloch. La partie imaginaire de la fonction diélectrique, qui est toujours reliée à la probabilité de transition d'un électron, est aussi proportionnelle $[f_0^l(\mathbf{k}) - f_0^{l'}(\mathbf{k})]$ respectant ainsi le principe d'exclusion de Pauli. On perçoit ici que comme la fonction diélectrique intrabande pour un métal pouvait être associée classiquement à l'absorption de l'énergie du champ électrique par les forces visqueuses, lors de l'oscillation forcée des électrons, la partie imaginaire de l'absorption inter-bandes est associée dans l'approximation dipolaire électrique à l'absorption de photons par les électrons au moyen de transitions directes.

Modèle de Rosei

Lorsque le taux d'occupation ne dépend pas de la bande mais uniquement du niveau d'énergie, en se restreignant à un domaine Σ où l'élément de matrice ne dépend pas du vecteur d'onde l'équation A.42 devient :

$$\text{Im}\varepsilon_c = \frac{4}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m_e\omega} \right)^2 \sum_{l,l',\Sigma} |(l|P|l')|_{\Sigma}^2 \int dE [f_0(E - \hbar\omega) - f_0(E)] \frac{1}{8\pi^3} \int d\mathbf{k} \delta(E - E_{\mathbf{k},l'}) \delta(\hbar\omega + E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k},l'}) \quad (\text{A.43})$$

On obtient ainsi le modèle de Rosei [64] publié en 1973 qui sélectionne des zones d'intérêt (appelées ici Σ) dans la structure de bande des métaux nobles, proches des points de symétrie. Les bandes sont alors considérées comme paraboliques et les éléments de matrice sont des paramètres ajustables. Contrairement au centre de la zone au voisinage du point Γ où on considère simultanément que les bandes sont paraboliques et que les électrons sont bien décrits par des fonction d'onde d'électrons libres, ici, aucune hypothèse n'est faite sur la fonction d'onde. Uniquement sur la relation de dispersion, considérée comme parabolique à cause de la symétrie. Les zones de plus haut intérêt sont les zones pour lesquelles il existe une transition entre une bande remplie et une bande qui croise le niveau de Fermi. Pour l'or, il existe trois transitions importantes, deux au niveau du point de symétrie L dénommées dpL et psL et une au point de symétrie X dénommée dpX. Ces zones sont encadrées en bleu dans la figure I.14 .

En appelant l'axe qui passe par le point Γ et le point de symétrie considéré : l'axe parallèle, en considérant que suffisamment près d'un point de symétrie la bande a une symétrie de révolution autour de cet axe, on écrit l'énergie d'une bande en coordonnées cylindriques :

$$E(k_{\perp}, k_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_{\parallel}^2}{m_{e,\parallel}} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{e,\perp}} \right)$$

Dans ce travail, pour plus de généralité, on définit les masses effectives positives pour une courbure positive de la bande, et négatives pour une courbure négative de la bande. Les paramètres utilisés pour décrire les bandes sont présentés en tableau I.1, et les bandes obtenues sont superposées à des calculs *ab initio* en figure I.14. En reprenant l'équation A.43 on définit l'élément

TABLE I.1 – Paramètres décrivant les bandes d'intérêt utilisés dans le modèle de Rosei

point de symétrie	bande	$E_0 - E_F$ (eV)	m_{\parallel}/m_e	m_{\perp}/m_e	module de l'élément de matrice ($10^9 \hbar$) $ (f P i) $
L	d	-2,07	-1,326	-0,499	5,16
	p	1,368	-0,157	0,146	
	s	3,514	0,101	-6,797	
X	d	-1,174	-0,944	-0,466	2,65
	p	0,5635	-0,125	0,166	

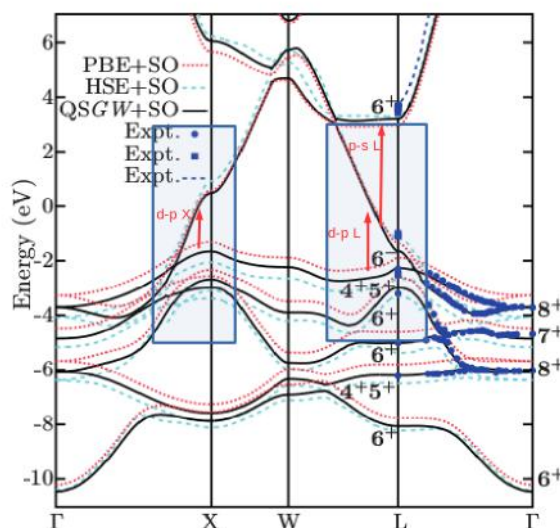


FIGURE I.14 – Structure de bande de l'or tirée de la référence [65]. Les zones qui peuvent être le lieu de transitions importantes sont proches des points de symétrie essentiels elles sont situées dans les rectangles bleus et représentées en gros plan en figure I.15 a) et b). Les courbes noire, rouge et cyan correspondent à des calculs prenant en compte l'interaction de spin-orbite. Points, carrés et courbes bleues sont des valeurs expérimentales obtenues à partir de photo-émission et spectroscopie aux rayons X. On voit clairement la bande de conduction qui franchit le niveau de Fermi (0 eV). Les transitions inter-bandes sont des transitions verticales pour lesquelles un électron situé sur une bande en dessous du niveau de Fermi peut passer sur une autre bande située au dessus du niveau de Fermi.

de matrice $P_{i,j,\Sigma}$ homogène à une impulsion ainsi que la densité d'états dépendants de l'énergie (*Energy Dependant Joint Density of States* en anglais qui donne l'acronyme EDJDOS) $D_{i,j,\Sigma}$ qui caractérise la densité d'états joints par un écart d'énergie de $\hbar\omega$ dont l'unité est $m^{-3}J^{-2}$:

$$\varepsilon_c = \frac{4}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m_e\omega} \right)^2 \sum_{l,l',\Sigma} |(l|P|l')|_{\Sigma}^2 \int_{E_{min}}^{E_{max}} (f(E) - f(E - \hbar\omega)) \mathcal{D}_{i,j,\Sigma}(E, \hbar\omega) dE \quad (\text{A.44})$$

L'EDJDOS s'écrit formellement de la manière suivante :

$$\mathcal{D}_{i,j,\Sigma}(E, \hbar\omega) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\Sigma} d\mathbf{k} \delta(E_i(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) + \hbar\omega) \delta(E - E_j(\mathbf{k})) \quad (\text{A.45})$$

où la deuxième distribution de Dirac implique que la bande de référence est la bande j tandis que la première distribution de Dirac permet de vérifier que l'écart d'énergie entre la bande j et la bande i est bien de $\hbar\omega$. Écrit de manière discrète, l'EDJDOS est la somme de tous les points situés sur la bande j situés à un intervalle $\hbar\omega$ de la bande i . La délimitation de la zone Σ se fait en choisissant des bornes d'intégration sur k_{\parallel} . Ce choix est plus ou moins arbitraire. Il doit permettre d'obtenir une forme globale de la fonction de distribution suffisamment valide pour obtenir la partie réelle via les relations de Kramers-Kronig. Il se peut que le bon choix paraisse déraisonnable au regard du domaine de validité de l'approximation des bandes paraboliques. Néanmoins, même si la borne est très grande, la sensibilité à la température reste dans un domaine relativement petit de l'espace des phases. Le choix qui est généralement fait est : $k_{\parallel} < G/4$ [64, 66]. Pour

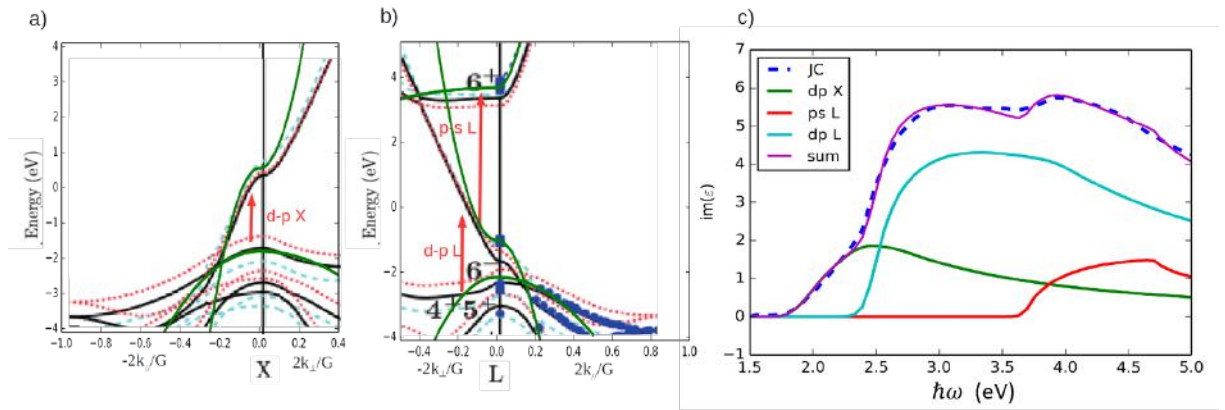


FIGURE I.15 – Structure de bandes proche des points de symétrie (X en figure a) et L en figure b)) extraite de la référence [65]. En vert, les structures de bande approchées à l'aide du modèle de Rosei [29]. La figure c) montre le résultat obtenu pour la contribution inter-bandes à la fonction diélectrique. La courbe en pointillés bleus représente les résultats expérimentaux de Johnson et Christy [67], dont la contribution inter-bandes a été enlevée au moyen d'un ajustement par méthode des moindres carrés du modèle de Drude sur le domaine infrarouge où la contribution inter-bandes est supposée négligeable. Les courbes rouge, cyan et verte montrent les contributions des différentes transitions à la fonction diélectrique totale en violet.

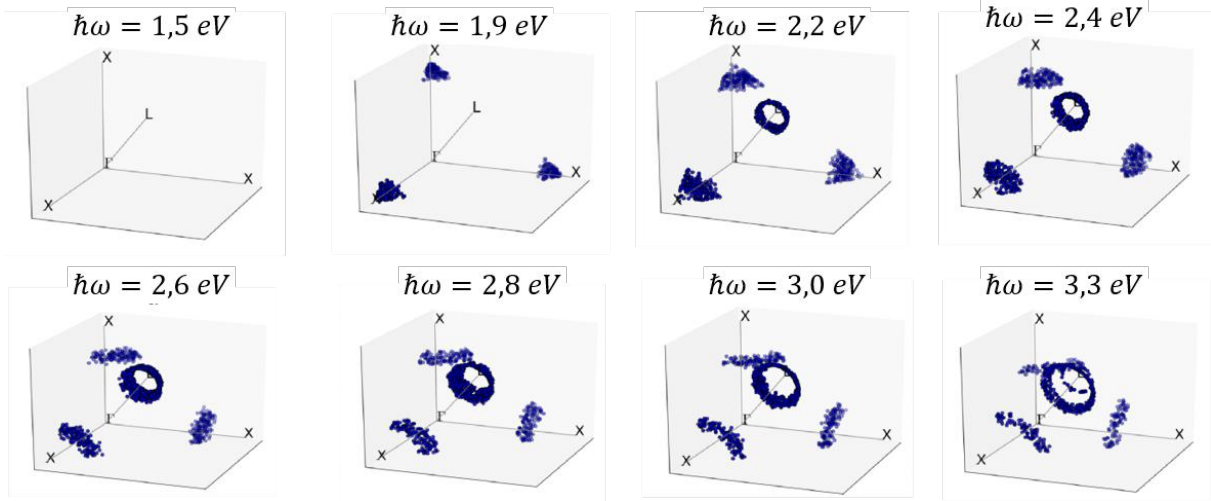


FIGURE I.16 – Points proches de la surface de Fermi sur lesquels des transitions inter-bandes peuvent avoir lieu dans l'espace réciproque. 3 points de symétrie X et un point de symétrie L sont représentés. L'étendue de la surface obtenue est un indice de la sensibilité avec la température pour l'énergie considérée. La surface obtenue pour 1,9 eV correspond aux premières transitions dpX . L'anneau autour du point L pour une énergie de photon de 2,2 eV correspond aux transitions dpL , tandis que le deuxième anneau qui commence à apparaître à 3,3 eV correspond aux transitions psL .

obtenir une expression analytique pour l'EDJDOS, on définit les coefficients suivants :

$$\begin{aligned}
 a_1 &= E_{0i} - E_{0f} + \hbar\omega & b_1 &= E - E_{0f} \\
 a_2 &= \frac{\hbar^2 m_{f\perp} - m_{i\perp}}{2 m_{f\perp} m_{i\perp}} & b_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m_{f\perp}} \\
 a_3 &= \frac{\hbar^2 m_{f\parallel} - m_{i\parallel}}{2 m_{f\parallel} m_{i\parallel}} & b_3 &= -\frac{\hbar^2}{2m_{f\parallel}}
 \end{aligned}$$

On obtient finalement la condition suivante qui donnera les bornes d'intégration : $< \frac{b_2 a_1 - b_1 a_2}{a_2 b_3 - b_2 a_3} < k_{\parallel, max}^2$, ainsi que l'expression suivante pour la densité d'états :

$$\mathcal{D}_{i,j}(E, \hbar\omega) = \sqrt{\frac{8}{\hbar^6}} \sqrt{\frac{m_{f\perp} m_{f\parallel} m_{i\perp} m_{i\parallel}}{((E - E_{0f})/m_{i\perp} + (-E + E_{0i} + \hbar\omega)/m_{f\perp}) (m_{f\perp} m_{i\parallel} - m_{f\parallel} m_{i\perp})}} \quad (\text{A.46})$$

Le modèle de Rosei a été utilisé avec un certain succès pour relier les dynamiques électroniques microscopiques ultra-rapide dans des expériences de type pompe sonde [41, 68, 32, 69, 42, 66]. Dans ses travaux, Rosei [64, 29] explique que la densité d'états dépendant de l'énergie correspond à la surface dans l'espace des phase sur laquelle se trouvent les électrons à une énergie donnée peuvent faire une transition. Le calcul de l'EDJDOS revient à calculer la valeur de cette surface. Si on s'intéresse à l'impact de la température sur la réponse d'un matériau, on s'intéresse alors à la surface dans l'espace des phase (ou coquille) qui contient une population d'électrons qui peut fluctuer fortement en fonction de la température et qui peuvent faire des transition. On

a donc tracé en figure I.16 l'intersection à plus ou moins $0,1 \text{ eV}$ entre la surface de Fermi et la surface qui contient des électrons qui peuvent faire une transition en fonction de l'énergie de photon. On voit bien le parallèle entre les différentes structures qui apparaissent et les surfaces qui augmentent et diminuent avec la fonction diélectrique tracée en figure I.15c).

La figure I.15c) montre les différentes contributions intrabande à la $\text{Im}(\epsilon)$ calculées avec le modèle de Rosei comparées aux valeurs expérimentales $\text{Im}(\epsilon)_{JC}$ [67]. Suivant la procédure décrite dans [66], pour obtenir la contribution intrabande expérimentale, nous avons ajusté le modèle de Drude à $\text{Im}(\epsilon)_{JC}$ pour $0,5 \text{ eV} < \hbar\omega < 1,6 \text{ eV}$ afin d'obtenir la contribution des électrons de conduction $\text{Im}(\epsilon)_{Drude,JC}$. Nous avons tracé $\text{Im}(\epsilon)_{JC} - \text{Im}(\epsilon)_{Drude,JC}$. La figure I.15c) montre un très bon accord entre le modèle de Rosei et les valeurs expérimentales. Elle permet d'illustrer les différentes contributions des transitions dans la structure de bande à $\text{Im}(\epsilon)$. Pour $\hbar\omega > 1,9 \text{ eV}$, c'est d'abord la transition dpX qui est essentielle pour décrire l'absorption inter-bandes. À partir de $2,2 \text{ eV}$, la transition dpL doit être prise en compte, puis pour $\hbar\omega > 3,3 \text{ eV}$ les transitions psL donnent une contribution importante.

Parallèlement, nous avons tracé en figure I.17, l'EDJDOS obtenue à partir de la relation A.46 en fonction de E pour différentes valeurs de $\hbar\omega$ dans le visible. On voit que dans cette gamme, l'EDJDOS présente deux pics. Chacun correspond ici à une transition dpL pour celui de gauche, dpX pour celui de droite. On voit qu'alors qu' $\hbar\omega$ augmente, l'EDJDOS au niveau de Fermi est d'abord dominée par la transition dpX comme le montre la figure I.16, tandis qu'à $2,2 \text{ eV}$, le pic de la transition dpL entre dans le voisinage de l'énergie de Fermi ce qui correspond à l'apparition du premier anneau au tour du point de symétrie L en figure I.16. L'apparition de ce pic explique la grande sensibilité à la température au voisinage de $\hbar\omega = 2,2 \text{ eV}$. Une fois obtenue

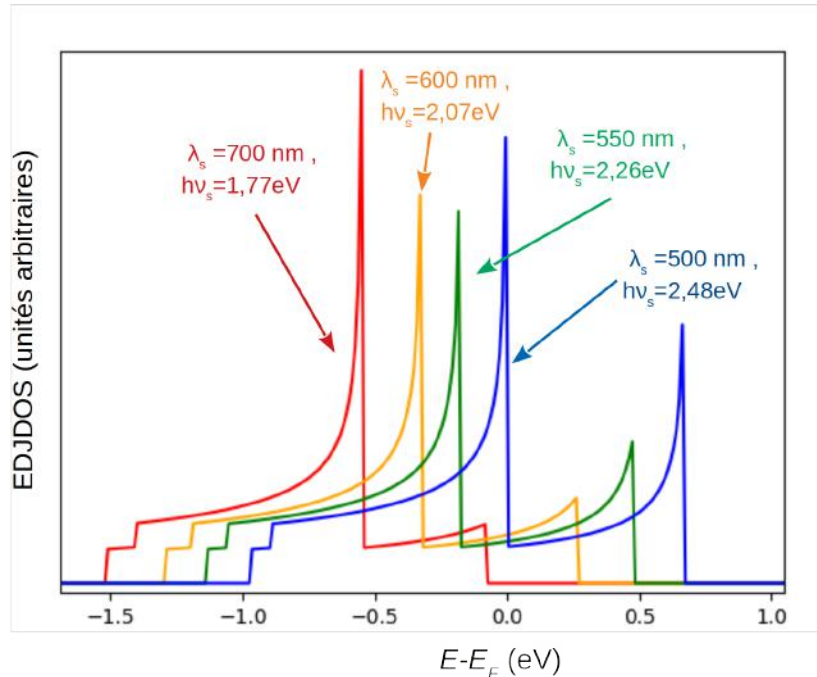


FIGURE I.17 – Densité d'états joints dépendant de l'énergie.

la contribution des électrons des bandes de valence à la partie imaginaire, on peut obtenir leur contribution à la partie réelle de la fonction diélectrique. En considérant que la réponse du métal au champ est une réponse purement locale (ce qui est analogue à prendre la limite de la fonction diélectrique en $q \rightarrow 0$) on peut appliquer les relations de Kramers-Kronig :

$$\text{Re}(\varepsilon_c(\omega, \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0})) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Omega \text{Im}(\varepsilon_c(\Omega, \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}))}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (\text{A.47})$$

On note que la partie réelle de la fonction diélectrique dépend alors de l'ensemble du spectre de la partie imaginaire. Comme ce spectre ne nous est pas entièrement accessible, on limite l'intégration sur un intervalle connu, et on considère que sur l'ensemble du spectre qui nous intéresse, soit de 0 à 5 eV, la contribution du spectre inconnu est une constante que l'on va ajuster par rapport aux résultats de mesure de Babar et Weaver [70]. On obtient alors pour les parties réelles et imaginaire de la fonction diélectrique les résultats présentés en figure I.18. Il est important de noter que si la contribution à la partie imaginaire des électrons de valence est nulle, le contribution à la partie réelle est non nulle.

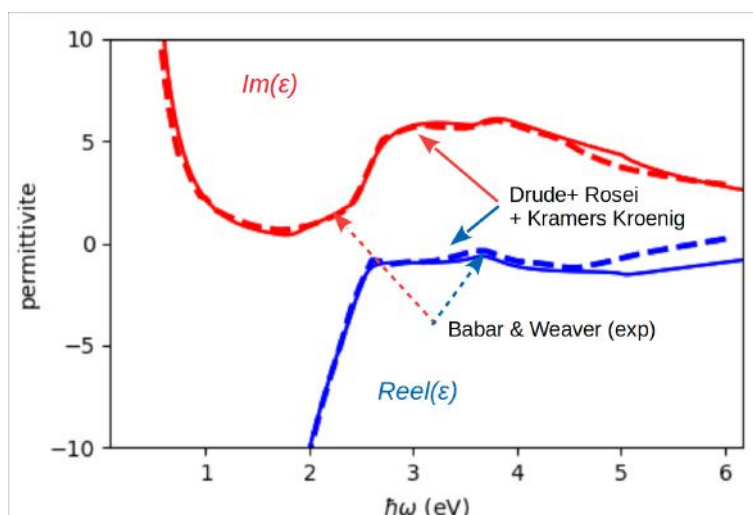


FIGURE I.18 – Fonction diélectrique obtenue, comparée aux résultats expérimentaux de Babar et Weaver [70]. Les courbes en traits pleins sont les résultats obtenus avec le modèle de Rosei tandis que les courbes en tirets sont les résultats expérimentaux. Les courbes rouges et bleues représentent respectivement la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique.

Coefficient de thermoréfectance

Ayant obtenu une fonction diélectrique complexe qui dépend explicitement de la fonction de distribution électronique et donc de la température électronique, on peut calculer la réflectivité d'un film d'or en fonction de sa température électronique et la comparer à des mesures ellipso-métriques [71]. On calcule d'abord le coefficient de réflexion $R(T_e, \omega)$ pour différentes valeurs de

ω afin d'obtenir le coefficient de thermoréfectance :

$$k(300, \omega) = \frac{\partial R / \partial T}{R} \simeq \frac{(R(320, \omega) - R(300, \omega)) / 20}{R(300, \omega)} \quad (\text{A.48})$$

Le coefficient de réflexion R est calculé pour une incidence normale à l'interface entre du vide et de l'or de permittivité ε_m et d'indice $n_m = \varepsilon_m^{1/2}$ en utilisant la relation :

$$R = \left| \frac{1 - n_m}{1 + n_m} \right|^2 \quad (\text{A.49})$$

On obtient le coefficient de thermoréfectance présenté en figure I.19. On observe deux extrema

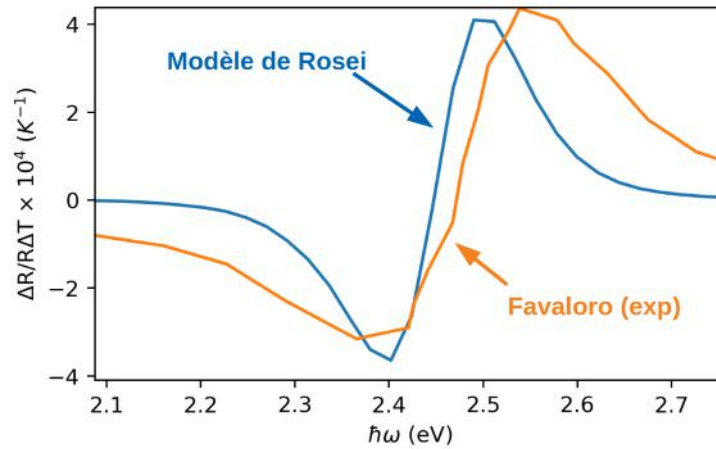


FIGURE I.19 – Comparaison des coefficients de thermoréfectance obtenus à partir du modèle de Rosei et du coefficient obtenu expérimentalement [71].

locaux de part et d'autres de $\hbar\omega = 2,47$ eV qui s'expliquent très bien de manière qualitative en considérant qu'au voisinage de ces énergies de sonde, on sonde une énergie pour laquelle l'EDJ-DOS est maximale pour une transition entre la bande de valence est juste en dessous de l'énergie de Fermi, ou juste au dessus de l'énergie de Fermi (voir figure I.17). Or, c'est dans cette zone, à proximité de l'énergie de Fermi que le terme $f(E) - f(E - \hbar\omega)$ dans l'équation A.44 est le plus sensible à une variation de température. $f(E - \hbar\omega)$ ne dépend pas de la température car situé très en profondeur en dessous de l'énergie de Fermi, mais $f(E)$ diminue si $E < E_F$ (et donc $k < 0$) mais augmente si $E > E_F$ (et donc $k > 0$). C'est donc pour $\hbar\omega = 2,4$ eV et $\hbar\omega = 2,5$ eV que le signal de thermoréfectance a la plus grande sensibilité à la température électronique.

En utilisant les paramètres du tableau I.1 et les expressions A.43 et A.47 on a obtenu une expression pour la contribution des électrons de valence à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Cette expression qui dépend explicitement de la fonction de distribution des électrons et donc de la température électronique nous a permis de calculer le coefficient de thermoréfectance associé à la température électronique. On va maintenant montrer que la fonction diélectrique de Lindhard permet d'obtenir (en se limitant aux électrons de conduction) la fonction diélectrique de Drude en $\mathbf{q} \rightarrow 0$ ainsi que la fonction diélectrique de Thomas Fermi en $\omega = 0$ et $\mathbf{q} \rightarrow 0$.

Les paramètres que nous utilisons dans ce travail pour modéliser la fonction diélectrique interbandes à l'aide du modèle de Rosei sont tabulés en annexe C.2.

B Équation de Boltzmann, fréquences de collision

Nous avons traité les propriétés optiques et thermiques de l'or permettant d'appréhender les expériences de thermoréfectance pompe-sonde. On a introduit le modèle à deux températures dont nous avons décrit les limites. Afin d'avoir une description quantitative de la dynamique hors équilibre, nous présentons le formalisme de l'équation de Boltzmann. Notre objectif étant de réaliser une description de la dynamique électron-phonon dans l'espace des énergies, l'espace réel et le temps, le modèle que nous allons utiliser doit permettre de calculer l'absorption, le couplage électron-phonon et la conductivité thermique (la conductivité thermique sera abordée plus en détail dans la section D).

Après avoir introduit les fréquences de collisions dans le formalisme de l'équation de Boltzmann, nous traiterons l'interaction électron-phonon avant de traiter l'interaction électron-électron. Nous expliquerons comment obtenir les éléments de matrice qui permettent de calculer les fréquences de collisions en suivant la procédure présentée dans la référence [45] et utilisée par Rethfeld et al. [33], mais en tenant compte de l'écrantage des électrons de cœur. Nous verrons que la contribution des électrons de cœur à l'écrantage statique peut être obtenue précisément à partir de la vitesse du son dans les métaux. Nous montrerons comment calculer les fréquences de collisions électron-phonon ainsi que la constante de couplage électron-phonon, et les résultats seront comparés à des valeurs expérimentales.

B.1 L'équation de Boltzmann

Nous nous intéressons dans ce travail à la dynamique ultra-rapide des électrons induite par la lumière d'un faisceau de pompe. Nous souhaitons étudier des systèmes pour lesquels les relations présentées précédemment ne sont pas applicables. Nous présentons ici l'équation de Boltzmann qui est l'équation fondamentale permettant de décrire le comportement d'un grand nombre de particules, dans la mesure où les particules peuvent être décrites de manière satisfaisante comme des points matériels. Comme présenté notamment dans [72], l'équation de Boltzmann s'écrit comme une équation de conservation des particules dans l'espace réel et l'espace des phases comme présenté en figure I.20.

Si on écrit la conservation du nombre de particules dans un espace $d\mathbf{k}d\mathbf{r}$ entre l'instant t et l'instant $t + dt$, on obtient l'équation suivante :

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)d\mathbf{k}(t)d\mathbf{r}(t) = f\left(\mathbf{k} + \frac{d\mathbf{k}}{dt}dt, \mathbf{r} + \frac{d\mathbf{r}}{dt}dt, t + dt\right)d\mathbf{k}(t + dt)d\mathbf{r}(t + dt)$$

En appliquant le théorème de Liouville qui stipule que $d\mathbf{k}(t)d\mathbf{r}(t) = cste$:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) &= f\left(\mathbf{k} + \frac{d\mathbf{k}}{dt}dt, \mathbf{r} + \frac{d\mathbf{r}}{dt}dt, t + dt\right) \\ &= f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) + \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t}dt + \partial_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)\frac{d\mathbf{k}}{dt}dt + \partial_{\mathbf{r}}f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)\frac{d\mathbf{r}}{dt}dt \end{aligned}$$

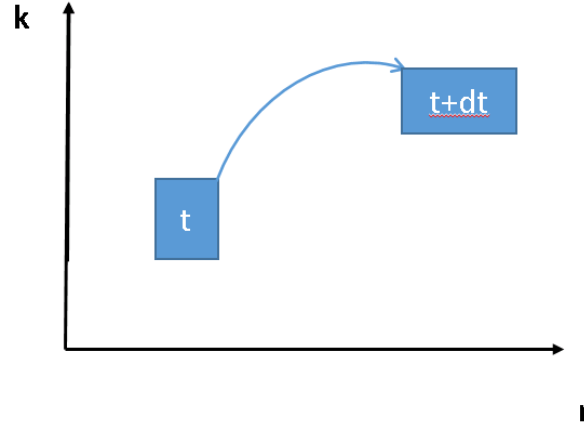


FIGURE I.20 – Suivi d'une particule dans le temps et dans l'espace (\mathbf{k}, \mathbf{r}) la probabilité de trouver une particule dans l'état \mathbf{k} à la position \mathbf{r} à l'instant t s'écrit $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)d\mathbf{k}d\mathbf{r}$, tandis que la probabilité de la trouver à l'instant $t + dt$ dans l'état $\mathbf{k} + \frac{d\mathbf{k}}{dt}dt$, $\mathbf{r} + \frac{d\mathbf{r}}{dt}dt$ s'écrit $f(\mathbf{k} + \frac{d\mathbf{k}}{dt}dt, \mathbf{r} + \frac{d\mathbf{r}}{dt}dt, t + dt)d\mathbf{k}(t + dt)d\mathbf{r}(t + dt)$. En l'absence de collision, ces deux probabilités sont égales.

Que l'on peut écrire sous la forme :

$$\frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\mathcal{F}}{\hbar} \cdot \partial_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \cdot \partial_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{B.1})$$

où le terme \mathcal{F} est une force conservative et \mathbf{v} est la vitesse de groupe : $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$. On note qu'avec des bandes paraboliques, on obtient bien $\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e}$.

Le passage de $\partial_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \frac{d\mathbf{k}}{dt}$ à $\frac{\mathcal{F}}{\hbar} \cdot \partial_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ s'obtient de manière classique à partir du principe fondamental de la dynamique, mais peut aussi s'obtenir pour des électrons de Bloch à partir de l'équation de Schrödinger [73]. On a alors $\mathcal{F} = \nabla_{\mathbf{r}} \Phi$ ou Φ est une énergie potentiel.

On obtient une expression classique et conservative pour l'évolution des particules : (i) Classique, car elle suppose implicitement que les électrons peuvent être décrits simultanément par une vitesse et une position, ce qui contredit le principe d'incertitude de Heisenberg. En effet, si les électrons peuvent être décrits comme des paquets d'ondes, il faut que les distances de variation de la fonction de distribution soient grandes devant la longueur d'onde des particules, soit quelques nanomètres. Cette expression décrit une évolution continue des positions des particules. (ii) Quantique à cause des interactions microscopiques entre les particules : un électron peut subir des transitions d'un état \mathbf{k}_1 vers un état \mathbf{k}_2 de manière abrupte, sur des durées très courtes par rapport aux temps d'évolution macroscopique du système. Ces transitions rapides et locales dues à des interactions microscopiques sont ce qu'on appelle des collisions. En appelant respectivement $S_{\mathbf{k}}^+[f, n]$ et $S_{\mathbf{k}}^- [f, n]$ (ou $S^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ et $S^-(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$) la probabilité qu'un électron vienne occuper l'état vide \mathbf{k} ou quitte l'état rempli en \mathbf{k} à l'instant t , en appelant de même $S_{\mathbf{q}}^+[n, f]$ et $S_{\mathbf{q}}^- [n, f]$ (ou $S_{\mathbf{q}}^+(\mathbf{q}, \mathbf{r}, t)$ et $S_{\mathbf{q}}^-(\mathbf{q}, \mathbf{r}, t)$) les probabilités relatives aux créations et annihilations des phonons, on écrit le système de deux équations de Boltzmann couplées (pour les électrons et pour les

phonons :

$$\frac{\partial n(q)}{\partial t} = \left. \frac{\partial n(q)}{\partial t} \right|_{ph-e} + \sum \left. \frac{\partial n(q)}{\partial t} \right|_{abs} \quad (\text{B.4})$$

On trouve dans la littérature plusieurs formalismes pour décrire les processus de collisions, en particuliers les collision électron-phonon, et les collisions électron-électron. Il y a deux grandes catégories de formalisme pour faire cette description. D'une part les formalismes que l'on pourrait appeler physique, qui reposent sur des modèles de bande parabolique pour les électrons et modèle de Debye pour les phonons, d'autre part des modèles *ab initio* qui reposent sur une description complète ou quasi complète des structures de bandes ainsi que sur des fréquences de collisions et éléments de matrice basés sur des fonction d'onde qui vont au delà du modèle des électrons libres. Notre objectif ici est de faire une description simplifiée des processus de collision qui soit quantitativement satisfaisante et qui repose sur l'approximation des électrons libres pour les électrons, et une description avec des relations de dispersion simplifiées en sinus pour les phonons.

Cette description que l'on va présenter est inspirée des travaux de Rethfeld et al. [33] et Del Fatti et al. [41]. Dans ces deux travaux, les collisions électron-électron ainsi que les collisions électron-phonon ont été traités différemment. Notre objectif est de présenter un formalisme unifié qui permette de rendre compte de toutes les observables physiques à notre disposition, de la conductivité thermique aux propriétés optiques dans les expériences pompe-sonde résolues en temps.

Si d'une part Del Fatti et al. [41] ont initialement utilisé le formalisme du potentiel de déformation pour traiter l'interaction électron-phonon, Rethfeld et al. [33] ont utilisé un formalisme présenté dans [45] qui utilise une expression quasi complète pour la permittivité diélectrique d'un métal pour de faibles fréquences d'oscillation et faible vecteur d'onde d'écrantage. Si d'une part Del Fatti et al. [41] commente l'utilisation du potentiel de déformation en expliquant qu'il s'agit d'une forte approximation probablement excessive pour les métaux (ce formalisme est plus adapté pour les diélectriques, voir par exemple réf. [72]), nous allons voir que le formalisme utilisé par Rethfeld et al. [33] ne donne pas de résultats satisfaisants. En effet, pour rendre compte de l'absorption, les collisions électron-photon-ion ont dû être invoquées car les opérateurs de collisions électron-photon-phonon obtenus avec ce modèle sous-estiment l'absorption par rapport aux mesures. Comme le transport n'est pas traité dans cet article, l'impact des collisions électron-ion sur les propriétés de transport n'a pas été discuté. Or, les collisions électron-ion sont invalidées à la fois parce que l'interaction avec les ions ne peut être traitée comme une perturbation (si bien que les collisions électron-ion sont impossibles), mais aussi expérimentalement par le fait que le libre parcours moyen des électrons ne pourrait pas être de plusieurs centaines de fois la distance inter-atomique si les collisions électron-ion étaient possibles.

À propos des collisions électron-électron, les deux formalismes présentés dans [35] et [41] utilisent des formalismes assez proches. Dans les deux articles, on présente l'interaction électron-électron comme une interaction coulombienne écrantée par les électrons de conduction. Del Fatti prend en compte l'écrantage dû aux électrons de valence ce qui n'est pas pris en compte dans les tra-

vaux de Rethfeld qui n'a pas d'observable expérimentale associée aux collisions électron-électron contrairement à Del Fatti. Dans ce travail nous allons prendre en compte l'écrantage des électrons de valence à la fois pour les collisions électron-électron et pour les collisions électron-phonon (ce qui n'est fait dans aucune des deux références). Del Fatti et al. a aussi dû considérer que l'écrantage entre les électrons était réduit à cause de l'aspect dynamique des collisions. Cet aspect sera discuté.

B.2 Collisions électron-phonon

L'équation de Boltzmann telle que nous l'avons écrite, décrit l'évolution temporelle d'un ensemble de particules au fur et à mesure dans l'espace réel et dans l'espace des phases. Nous avons donc besoin de décrire ces interactions de courte portée au moyen des opérateurs de collisions quantiques. Une collision se traduit par un changement brutal de l'état d'une particule dans l'espace des phase. Ce changement, au regard des temps et distances caractéristiques d'évolution des grandeurs macroscopiques est localisé dans le temps et dans l'espace. Il peut y avoir plusieurs types de collisions lorsque plusieurs types de particules coexistent. Les premières collisions auxquelles nous nous intéressons ici sont les collisions des électrons avec les phonons. Comme ces collisions se font sur des petites dimensions, le calcul des fréquences de collisions se fait au moyen d'une résolution approchée de l'équation de Schrödinger (A.2) à l'aide d'une méthode perturbative.

Hamiltonien d'interaction électron-phonon

Lorsqu'on travaille avec un système à N électrons, il est judicieux d'employer le formalisme de seconde quantification. En reprenant l'expression (A.2), on peut définir le Hamiltonien d'interaction H_{int} le réseau d'ions perturbé [72] :

$$H_{e-i} = \sum_{\alpha} V_{ecr}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}^0) - \delta\mathbf{R}_{\alpha} \nabla V_{ecr}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}^0) = H_{e-i}^0 + H_{int} \quad (\text{B.5})$$

où \mathbf{r} désigne l'opérateur position appliqué à l'électron, \mathbf{R}_{α}^0 la position d'équilibre de l'ion α , $\delta\mathbf{R}_{\alpha}$ l'écart à la position d'équilibre de l'ion α , V_{ecr} le potentiel coulombien écranté par les particules qui forment le métal et H_{e-i}^0 le Hamiltonien d'interaction avec les ions à l'équilibre permettant d'obtenir les fonctions d'onde de Bloch. Nous pouvons alors écrire le terme $H_{int} = - \sum_{\alpha} \delta\mathbf{R}_{\alpha} \nabla V_{ecr}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha,0})$ dans l'espace de Fourier dans le formalisme de seconde quantification [72] :

$$\begin{aligned} \delta\mathbf{R}_{\alpha} &= \sum_{\mathbf{q}_i, n} R_{\mathbf{q}_i} \left(b_{\mathbf{q}_i} + b_{-\mathbf{q}_i}^{\dagger} \right) e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}_i} \\ V_{ecr}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{q}_j} e^{i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} V_{\mathbf{q}_j} \end{aligned}$$

où les termes $b_{\mathbf{q}_i}$ et $b_{\mathbf{q}_i}^\dagger$ représentent respectivement les opérateurs annihilation et création de phonons de vecteur d'onde \mathbf{q} , et λ est un indice désignant la branche de phonons considérée (transverse acoustique, longitudinal acoustique etc.). Le Hamiltonien d'interaction s'écrit donc :

$$H_{int}(\mathbf{r}) = -i \sum_{\alpha, \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \lambda} R_{\mathbf{q}_i} \left(b_{\mathbf{q}_i} + b_{-\mathbf{q}_i}^\dagger \right) e^{i(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} V_{\mathbf{q}_j} \mathbf{e}_{\mathbf{q}_i, \lambda} \cdot \mathbf{q}_j \quad (\text{B.6})$$

Et le Hamiltonien total :

$$H_{e-ph} = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) H_{int} \Psi(\mathbf{r})$$

où $\Psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_l} c_{\mathbf{k}_l}^\dagger \phi^*(\mathbf{r})$ et $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_m} c_{\mathbf{k}_m} \phi(\mathbf{r})$ désignent les opérateurs champ d'électrons, $c_{\mathbf{k}}$ et $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ sont les opérateurs annihilation et création d'électron, tandis que $\phi_{\mathbf{k}}$ sont les fonctions d'onde non perturbées à un électron, ou ondes de Bloch telles que décrites précédemment.

En utilisant le fait que $\sum_{\alpha} e^{i(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{R}_\alpha} = \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{r}} \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j + \mathbf{G}}$ et que $\int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}_l}^\dagger(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}_m}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_m - \mathbf{k}_l + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} = 0$ si $\mathbf{k}_m - \mathbf{k}_l + \mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ ou $\int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}_l}^\dagger(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}_m}(\mathbf{r})$ sinon, on obtient :

$$H_{e-ph} = -i \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \lambda, \mathbf{G}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \left(b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger \right) \left[R_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q} + \mathbf{G}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}, \lambda} \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G}) \int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}}^\dagger(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{B.7})$$

Souvent (à l'exception des calculs *ab initio*), les processus de diffusion Umklapp sont négligés si bien qu'on obtient $\mathbf{e}_{\mathbf{q}, \lambda} \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \mathbf{e}_{\mathbf{q}, \lambda} \cdot \mathbf{q}$ non nul si et seulement si la polarisation du phonon est colinéaire à sa direction de propagation de sorte que les phonons transverses ne participent pas aux collisions. Ainsi, seuls les phonons longitudinaux participent à la diffusion. La figure II.4 présente les différents cas de collision électron-phonon possibles. Nous verrons que cette approximation mène à des valeurs de fréquences de collisions qui ne permettent pas de rendre compte de la conductivité thermique de l'or à température ambiante, ni de l'absorption. Nous présenterons alors dans le chapitre II comment nous avons pu aller au delà de manière semi-empirique. En négligeant les processus Umklapp, on obtient :

$$H_{e-ph} = -i \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \left(b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger \right) \left[R_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} q \int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}^\dagger(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{B.8})$$

qui est une somme uniquement sur la branche de phonons longitudinaux. En appelant le terme $\left[R_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} q \int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}^\dagger(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = g_{L, \mathbf{q}}$, on obtient :

$$H_{e-ph} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} \left(g_{L, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}} + g_{L, \mathbf{q}}^* c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} \right) = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} h_{e-ph}^{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \quad (\text{B.9})$$

où $h_{e-ph}^{\mathbf{k}, \mathbf{q}}$ est le Hamiltonien d'interaction entre les électrons de l'état \mathbf{k} et les électrons de l'état $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ induit par les phonons longitudinaux de vecteur d'onde \mathbf{q} , avec :

$$g_{L, \mathbf{q}} = R_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} q$$

le Hamiltonien d'interaction électron phonon présenté en équation (B.9) qui se compose de deux termes, le terme de gauche qui, agissant sur l'état du champ d'électron et du champ de phonon annihile un électron dans l'état \mathbf{k} en un phonon dans l'état \mathbf{q} pour créer un électron dans l'état $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, et d'autre part, le terme de droite qui annihile un électron dans l'état $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, crée un phonon dans l'état \mathbf{q} et crée un électron dans l'état \mathbf{k} . Dans le formalisme de seconde quantification, la transition d'un électron est décrite comme une annihilation et une création. Si cette transition se fait en un temps suffisamment court, elle peut être traitée comme une collision.

On a besoin d'une expression pour le terme $g_{L,\mathbf{q}}$ pour calculer ces fréquences de collisions afin de calculer la probabilité qu'un électron passe d'un état \mathbf{k} à un état $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ où, dans le formalisme de seconde quantification, qu'un électron dans l'état \mathbf{k} soit annihilé tandis qu'un électron dans l'état $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ est créé.

Élément de matrice

On reprend le formalisme développé dans [45] utilisé pour obtenir $g_{L,\mathbf{q}}$, et on prend en compte l'écrantage des électrons de valence afin d'obtenir des fréquences de collisions du même type que celles obtenues par Rethfeld et al. [33], mais qui tiennent compte de l'écrantage des électrons de cœur comme présenté pour les collisions électron-électron à l'instar des travaux de Del Fatti et al. [41]. Ce formalisme permet de décrire l'interaction électron-phonon mais aussi de relier de manière directe l'écrantage dû aux électrons de valence avec la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans les métaux. On obtient alors une contribution dans l'argent identique à celle obtenue avec les relations de Kramers-Kronig dans la référence [41], mais sensiblement plus faible pour l'or. Au premier ordre, la variation d'énergie d'un électron dans l'état fondamental \mathbf{k} due à une perturbation électrostatique longitudinale de pulsation ω_{ph} et de vecteur d'onde \mathbf{q}_{ph} s'écrit :

$$\nu_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \langle k + \mathbf{q}_{ph} | \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\mathbf{q}^2}{\varepsilon_0\varepsilon(\mathbf{q}_{ph}, \omega_{ph})} \quad (\text{B.10})$$

On cherche donc l'expression de la permittivité du métal $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ qui tienne compte de l'écrantage des électrons et des ions. On distingue la contribution à l'écrantage des ions nus, c'est à dire sans électrons libres et sans électrons de cœur, de la contribution des électrons libres, et de la contribution des électrons de cœur. Alors le potentiel total issu d'un potentiel extérieur ainsi que du potentiel des ions nus et du potentiel des électrons de valence écrantés par les électrons libres de conduction s'écrit :

$$\phi^{\text{total}} = \frac{\phi^{\text{ions nus}} + \phi^{\text{el V}} + \phi^{\text{ext}}}{\varepsilon^{\text{el C}}} \quad (\text{B.11})$$

De façon analogue, on peut écrire :

$$\phi^{\text{total}} = \frac{\phi^{\text{el C}} + \phi^{\text{el V}} + \phi^{\text{ext}}}{\varepsilon^{\text{ions nus}}} \quad (\text{B.12})$$

et :

$$\phi^{\text{total}} = \frac{\phi^{\text{el C}} + \phi^{\text{ions nus}} + \phi^{\text{ext}}}{\varepsilon^{\text{el V}}} \quad (\text{B.13})$$

Alors en considérant ε l'écrantage dû aux ions nus, aux électrons de conduction et aux électrons de valence qui écrantent le potentiel extérieur, on obtient :

$$\begin{aligned} (\varepsilon^{\text{ions nus}} + \varepsilon^{\text{el C}} + \varepsilon^{\text{el V}} - \varepsilon) \phi^{\text{total}} &= 2(\phi^{\text{ions}} + \phi^{\text{elC}} + \phi^{\text{elV}} + \phi^{\text{ext}}) = 2\phi^{\text{total}} \\ \Rightarrow \varepsilon &= \varepsilon^{\text{ions nus}} + \varepsilon^{\text{el V}} + \varepsilon^{\text{el C}} - 2 \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Plutôt que considérer l'écrantage dû aux électrons et aux ions nus, on peut regarder l'écrantage des ions habillés des électrons qui écrantent une charge extérieure écrantée par les électrons de conduction. La réponse du métal est alors :

$$\phi^{\text{total}} = \frac{(\phi^{\text{ext}}/\varepsilon^{\text{el}})}{\varepsilon^{\text{ions habille}}} \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon^{\text{ions habille}} \varepsilon^{\text{el}} \quad (\text{B.15})$$

Soit en utilisant les expressions (B.14) et (B.15) :

$$\varepsilon^{\text{ion habille}} = 1 + \frac{1}{\varepsilon^{\text{el}}} (\varepsilon^{\text{ions nus}} - 1) \quad (\text{B.16})$$

Pour obtenir une expression analytique, prenons les expressions les plus simples, soit le modèle de Drude pour les ions, et le modèle de Thomas-Fermi pour les électrons présenté dans le paragraphe A.5. Pour les ions, nous utilisons le modèle de Drude, qui ignore la structure spatiale de la perturbation. Cela est valable si la distance parcourue par une particule pendant une période de la perturbation est faible devant la longueur d'onde de cette perturbation. En d'autres termes, si les ions se déplacent trop lentement pour sonder la structure spatiale du phonon ou, s'ils n'effectuent que des petits déplacements par rapport à leur position d'équilibre. Il faut noter ici que dans [45], la contribution des électrons de valence n'est pas prise en compte.

Pour considérer la contribution des électrons de valence, nous mettons de côté temporairement les électrons de conduction. Nous pouvons alors considérer : les ions nus des électrons de valence, les électrons de valence, et les ions habillés des électrons de valence. En considérant que la permittivité des ions nus habillés des électrons de valence est la permittivité de Drude (avec $Z=1$), alors avec l'équation B.16 la permittivité associée aux ions nus, c'est à dire sans électrons

de conduction ni électron de valence est :

$$\varepsilon^{\text{ion nu}} = 1 - \frac{\Omega_p^{i2}}{\omega_{ph}^2} \varepsilon_c^0 \quad (\text{B.17})$$

où ε_c^0 est la contribution des électrons de valence à la partie réelle de la fonction diélectrique en $(\omega \rightarrow 0, q \rightarrow 0)$ que l'on obtient en appliquant les relations de Kramers-Kronig à la contribution inter-bandes à la partie imaginaire de la permittivité soit :

$$\varepsilon^{\text{el V}} = \varepsilon_c^0 \quad (\text{B.18})$$

Nous pouvons maintenant réintroduire la contribution es électrons de conduction en utilisant la contribution statique pour les électrons de conduction :

$$\varepsilon^{\text{el C}} = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2} \quad (\text{B.19})$$

Alors, en écrivant $\varepsilon = 1 + \sum_{i=1}^N (\varepsilon_i - 1)$, en prenant les contributions des ions nus, des électrons de valence et des électrons de conduction (respectivement Eq. B.17, B.18 et B.19) :

$$\varepsilon(\omega_{ph}, q_{ph}) = \varepsilon_c^0 + \frac{k_{TF}^2}{q_{ph}^2} - \varepsilon_c^0 \frac{\Omega_p^{i2}}{\omega_{ph}^2} \quad (\text{B.20})$$

Ce qui est la relation de dispersion d'un métal dans la limite $\omega \rightarrow 0$ et $q \rightarrow 0$ et doit donc permettre d'obtenir la vitesse du son dans un métal à partir des densités ioniques, électroniques, des masses des ions et des électrons, de la charge de l'électron et de la contribution des électrons de cœur à l'écrantage. Nous obtenons la relation de dispersion des phonons quand $\varepsilon = 0$.

Nous avons alors $\varepsilon_c^0 \frac{\Omega_p^{i2}}{\omega_{ph}^2} q_{ph}^2 / k_{TF}^2 - q_{ph}^2 \varepsilon_c^0 / k_{TF}^2 = 1$ soit en q et $\omega \rightarrow 0$, nous obtenons la vitesse du son $v_s = \omega_{ph} / k_{ph} = \sqrt{\varepsilon_c^0 \Omega_p^i / k_{TF}}$. En notant que les vitesses du son dans l'or et dans l'argent sont respectivement de 3240 m/s (= 3,24 nm/fs) et 3600 m/s (= 3,6 nm/fs)[59], nous obtenons $\varepsilon_c^{0,Au} = 5,7$ et $\varepsilon_c^{0,Ag} = 3,6$.

Cette approche originale permet d'estimer ε_c^0 qui est un paramètre essentiel au calcul des opérateurs de collisions, à partir d'un paramètre extrêmement bien déterminé expérimentalement : la vitesse du son. L'approche standard consistant à appliquer les relations de Kramers-Kronig, peut mener à des écarts sur la détermination de ce paramètre jusqu'à 30% suivant que l'on utilise $\text{Im}(\varepsilon)$ extrait des résultats expérimentaux de Johnson et Christy [67] ou Babar et Weaver [70]. En se basant sur Johnson et Christy, Del Fatti et al. avaient obtenu $\varepsilon_c^{0,Au} = 6,7$ et $\varepsilon_c^{0,Ag} 3,7$ [41] ce qui reste cohérent avec les valeurs que nous avons obtenues.

Nous écrivons finalement la fonction diélectrique d'un métal en $\hbar\omega \ll k_B\theta_D$ et $\mathbf{q} \rightarrow 0$:

$$\varepsilon^{\text{ion habille}} = 1 + \frac{\varepsilon_c^0 \Omega_p^{i2}}{\omega_{ph}^2 (\varepsilon_c^0 + k_{TF}^2 / q_{ph}^2)} = 1 - \frac{\omega_{\mathbf{q}ph}^2}{\omega_{ph}^2} \quad (\text{B.21})$$

En effet, si pour les diélectriques la force de rappel entre les ions est due aux électrons de valence, dans les métaux, ce sont les électrons de conduction qui assurent l'essentiel de ces liaisons dans les métaux et qui leur en donnent leurs propriétés mécaniques. Ainsi, on peut calculer la fréquence d'oscillation des ions si on décale le barycentre des électrons d'un métal parallélépipédique de celui des ions. On arrive à une expression pour la permittivité relative d'un métal tenant compte dans l'approximation des grandes longueurs d'ondes pour les phonons longitudinaux, et de petite valeur de k et de ω pour la perturbation à laquelle sont soumis les électrons :

$$\frac{1}{\varepsilon(\omega_{ph}, q_{ph})} = \left(\frac{1}{\varepsilon_c^0(1 + k_0^2/q_{ph}^2)} \right) \left(\frac{\omega_{ph}^2}{\omega_{ph}^2 - \omega_{\mathbf{q}_{ph}}^2} \right) \quad (\text{B.22})$$

On obtient finalement pour la variation d'énergie d'un électron dans l'état \mathbf{k} induite par une perturbation de vecteur d'onde \mathbf{q}_{ph} et de pulsation ω_{ph} telle que $\hbar\omega_{ph}$ est petit par rapport à l'énergie de l'électron :

$$\nu_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}_{ph}} = \frac{e^2}{2\varepsilon_c^0\varepsilon_0(|\mathbf{q}_{ph}|^2 + k_0^2)} \times \frac{E_{ph}^2}{E_{ph}^2 - (E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}_{ph}))^2}$$

D'autre part, la variation d'énergie totale du métal initialement dans l'état fondamental due à un phonon, s'obtient en appliquant la théorie des perturbations au second ordre (le premier ordre doit être nul si on part de l'état fondamental) avec le Hamiltonien B.9 appliqué au champ d'électrons et au champ de phonons dans son état fondamental, c'est à dire sans phonon. En appliquant :

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}_{ph}} \frac{|\langle n_{\mathbf{q}_{ph}} = 1, f(\mathbf{k} + \mathbf{q}_{ph}) | h_{e-ph} | n_{\mathbf{q}_{ph}} = 0, f(\mathbf{k}) \rangle|^2}{E_0 - E_i}$$

On obtient :

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}_{ph}} f(\mathbf{k})(1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q}_{ph})) \frac{|g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}_{ph}}|^2}{E_e(\mathbf{k}) - E_e(\mathbf{k} + \mathbf{q}_{ph}) - E_{ph}^L(\mathbf{q}_{ph})}$$

On peut alors obtenir la variation de l'énergie $\nu_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ d'un électron à partir de la dérivée seconde de par rapport aux occupations des niveaux :

$$\nu_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}_{ph}} = \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial f(\mathbf{k}) \partial f(\mathbf{k} + \mathbf{q}_{ph})}$$

Pour obtenir finalement comme élément de matrice :

$$|g_{L,\mathbf{q}}|^2 = \frac{e^2}{2\varepsilon_c^0\varepsilon_0(\mathbf{q}_{ph}^2 + k_0^2)} E_{ph}^L(\mathbf{q}_{ph}) \quad (\text{B.23})$$

On a ainsi obtenu un élément de matrice pour les métaux qui tient compte de l'écrantage des électrons de valence et qui n'utilise pas comme dans la référence [41] l'approximation du potentiel de déformation qui correspond à une théorie appliquée dans les diélectriques et semi conducteurs [72]. On va voir maintenant comment utiliser cet élément de matrice pour obtenir les fréquences de collisions et ainsi résoudre l'équation de Boltzmann.

On trace en figure I.21 le module carré de l'élément de matrice obtenu avec ce modèle en fonction

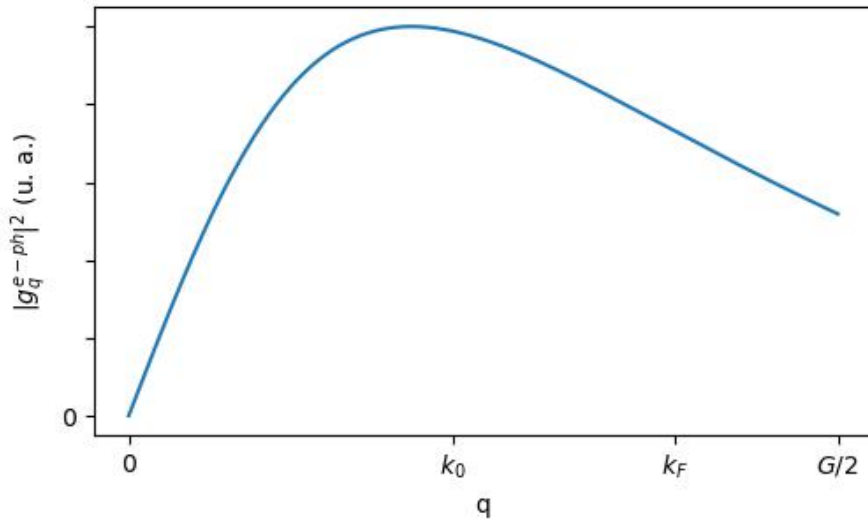


FIGURE I.21 – Module carré de l'élément de matrice obtenu pour l'or avec l'équation B.23 de l'interaction électron-phonon en considérant une relation de dispersion en sinus pour les phonons. On remarque le comportement linéaire pour les petites valeurs de vecteur d'onde échangé, et on voit aussi que l'élément de matrice pour les grands vecteurs d'onde échangés comparables à $G/2$ n'est pas petit par rapport aux autres valeurs.

du vecteur d'onde échangé. On voit que l'élément de matrice augmente avec le vecteur d'onde et reste élevé jusqu'aux vecteurs d'onde proche du bord de la première zone de Brillouin. Ce qui montre que la diffusion sur les phonons est très efficace pour changer la direction de propagation des électrons (puisque l'énergie échangée est de l'ordre de l'énergie de Debye et donc relativement faible).

Fréquences de collisions électron-phonon

On va voir ici que les fréquences de collisions s'apparentent à des probabilités de transition discrètes induites par des perturbations du potentiel dans lequel évoluent les particules par rapport au potentiel de l'état fondamental. Le potentiel de l'état fondamental a été décrit dans l'Eq. (A.2) par le terme encadré en rouge. Les fonctions d'onde associées à cet opérateur H_0 sont

les ondes de Bloch dont on va supposer pour les électrons de la bande de conduction qu'elles peuvent être approximées par des ondes planes. On peut ainsi écrire la règle d'or de Fermi, la probabilité de transition d'un état \mathbf{k}_1 vers un état \mathbf{k}_2 [74] :

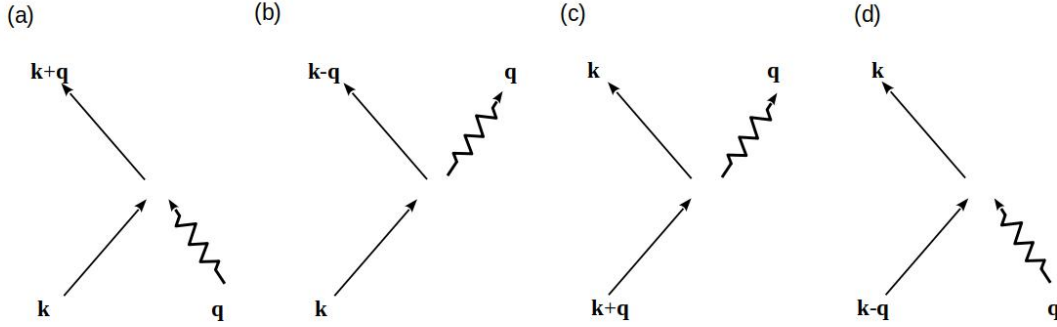


FIGURE I.22 – Illustration des différents processus menant au maintien ou au départ d'un électron dans l'état \mathbf{k} : (a), départ de l'état par absorption de phonon ($F = f(\mathbf{k})(1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q}))n(\mathbf{q})$). (b) : départ de l'état par émission de phonon ($F = f(\mathbf{k})(1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q}))(1 + n(\mathbf{q}))$), (c) : arrivée dans l'état \mathbf{k} par émission de phonon ($F = f(\mathbf{k} + \mathbf{q})(1 - f(\mathbf{k}))(1 + n(\mathbf{q}))$). (d) : arrivée dans l'état \mathbf{k} par absorption de phonon ($F = f(\mathbf{k} + \mathbf{q})(1 - f(\mathbf{k}))n(\mathbf{q})$)

$$P_{\mathbf{k}_1 \rightarrow \mathbf{k}_2} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}_2 | V(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) | \mathbf{k}_1 \rangle|^2 \delta(E(\mathbf{k}_2) - E(\mathbf{k}_1)) \quad (\text{B.24})$$

L'utilisation de cette relation requiert la connaissance de l'élément de matrice d'interaction électron-phonon. Pour les métaux, cet élément de matrice est celui obtenu en (B.23). Il s'agit ensuite de faire la somme de tous les processus possibles : sortie de l'état \mathbf{k}_1 par absorption d'un phonon, par émission de phonon, entré dans l'état \mathbf{k}_1 par émission et par absorption de phonon. Ces différents processus sont représentés schématiquement figure I.22. On obtient alors en négligeant les processus Umklapp :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{l=\pm 1, \mathbf{q}} |g_{L, \mathbf{q}}|^2 [\delta(E(\mathbf{k} + l\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - lE_{ph}^L(\mathbf{q})) \\ &\quad \times f(\mathbf{k} + l\mathbf{q})(1 - f(\mathbf{k}))((l + 1)/2 + n_{\mathbf{q}}) \\ &\quad - \delta(E(\mathbf{k} + l\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + lE_{ph}^L(\mathbf{q})) \\ &\quad \times f(\mathbf{k})(1 - f(\mathbf{k} + l\mathbf{q}))((l - 1)/2 + n_{\mathbf{q}})] \quad (\text{B.25}) \end{aligned}$$

où l est un entier qui vaut 1 ou -1. Les distributions de Dirac assure la conservation de l'énergie tandis que les produits des fonctions de distribution rendent compte de l'absorption et de l'émission spontanée de phonons ainsi que de respect du principe d'exclusion de Pauli. Si on se limite à un état final de l'électron dans la première zone de Brillouin et qu'on suppose que la première zone de Brillouin est très grande, on obtient à la limite continue en supposant des distributions

isotropes :

$$\begin{aligned}
\left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-ph} &= (1 - f(E(k))) \frac{m}{2\pi\hbar^3} \int_0^{q_{max}} \frac{q}{k} dq |g_{L,q}|^2 \\
&\quad \times \left[f(E(k) + E_{ph}^L(q)) \left(g_L(E_{ph}^L(q)) + 1 \right) \right. \\
&\quad \left. + f(E(k) - E_{ph}^L(q)) g_L(E_{ph}^L(q)) \right] \\
&\quad - f(E(k)) \int_0^{q_{max}} \frac{q}{k} dq |g_{L,q,n\mathbf{G}=0}|^2 \\
&\quad \times \left[\left(1 - f(E(k) + E_{ph}^L(q)) \right) g_L(E_{ph}^L(q)) \right. \\
&\quad \left. + \left(1 - f(E(k) - E_{ph}^L(q)) \right) \left(g_L(E_{ph}^L(q)) + 1 \right) \right]
\end{aligned} \tag{B.26}$$

avec q_{max} tel que $q < \left| \frac{2mE_{ph}^L(q)}{\hbar^2 q} - 2k \right|$, ce qui signifie dans le régime linéaire de la relation de dispersion des phonons, que pour avoir une collision électron-phonon, une condition suffisante est que l'électron doit aller plus vite que la vitesse du son. On peut alors écrire B.26 :

$$\left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-ph} = (1 - f(E(k))) S_{e-phL}^+(k) - f(E(k)) S_{e-phL}^-(k) \tag{B.27}$$

Où S^+ et S^- sont les fréquences de collision. On verra que la fréquence de collision à injecter dans le modèle de Drude ou dans la conductivité thermique électronique vaut $S^+(k_F) + S^-(k_F)$ où k_F est le vecteur d'onde de Fermi. Quand on trace la fréquence de collision en fonction de l'énergie des porteurs, on tracera $S^+(E) + S^-(E)$. La figure I.23 montre les fréquences de collisions électron-phonon calculées avec ce modèle. $S^+ = 0$ de $E - E_F \ll -k_B T$ et augmente sur un intervalle de l'ordre de $k_B T$ pour atteindre une 25 ps^{-1} avant de décroître lentement. S^- a un comportement pratiquement symétrique et vaut 30 ps^{-1} en $E - E_F = -1,6 \text{ eV}$ et décroît lentement jusqu'à valoir 25 ps^{-1} en $E - E_F \approx -k_B T$, puis tend vers 0 ps^{-1} sur un intervalle de l'ordre de $k_B T$. Ce comportement s'explique par le raisonnement suivant :

Un électron ne peut faire une transition vers l'état d'énergie E par collision électron-phonon que s'il se trouve initialement en $E \pm k_B \theta_D$ où $\theta_D \approx T$ est la température de Debye et $k_B \theta_D$ l'énergie caractéristique d'un phonon. En $E - E_F \ll -k_B T$, tous les états sont remplis de sorte que pour un éventuel état vacant d'énergie E , il y aurait toujours des électrons en $E \pm k_B \theta_D$ pour faire une transition vers cet état : S^+ est non nul et saturé. Lorsque $E - E_F$ est de l'ordre de $k_B T_e$ les états sont partiellement remplis et de moins en moins d'électrons sont disponibles en $E - E_F \pm k_B \theta_D$ pour effectuer une transition. Alors que $E - E_F$ augmente : S^+ diminue jusqu'à tendre vers 0 quand aucun état n'est occupé au voisinage de $E - E_F$. Le raisonnement inverse s'applique pour expliquer le comportement de S^- . Pour ces raisons, nous observerons toujours une zone de transition des fréquences de collisions électron-phonon en $|E - E_F| < k_B (T_e + \theta_D)$.

Dans ce travail, nous souhaitons décrire le transport thermique, nous avons donc besoin, *a minima* d'avoir une bonne description de la conductivité thermique. Nous allons voir dans le chapitre III que la conductivité thermique κ (paragraphe A.4) peut être reliée aux fréquences de

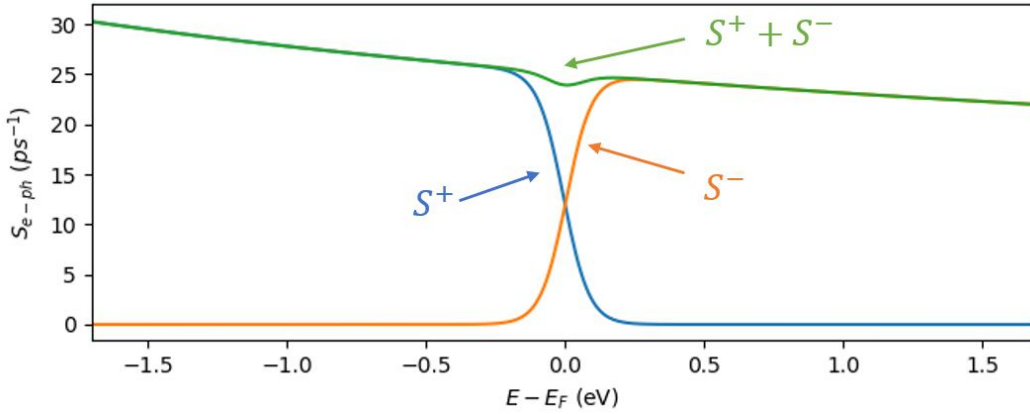


FIGURE I.23 – Fréquences de collisions électrons phonons telles que définies par les équations B.26 et B.27. S^- désigne probabilité pour un électron de quitter un état, tandis que S^+ est associé à la probabilité qu'un électron arrive dans l'état considéré. Nous avons tracé $S^+ + S^-$ dont nous verrons dans le paragraphe C.1 et le chapitre III qu'il s'agit d'une grandeur très importante pour l'absorption classique et le transport. Les fréquences de collisions présentées ici ont été obtenues pour $T_e = T_{ph} = 300$ K. Nous avons utilisé ici l'écrantage réduit décrit dans le paragraphe B.3 qui ne sera plus utilisé dans le reste de ce document. Ne pas utiliser la réduction de l'écrantage conduit à $S^+(E_F) + S^-(E_F) \approx 17$ ps $^{-1}$.

collisions à l'énergie de Fermi :

$$\kappa \approx C_e \frac{v_F^2}{3(S^+(E_F) + S^-(E_F))} \quad (\text{B.28})$$

avec C_e la chaleur spécifique électronique et v_F la vitesse de Fermi. En prenant des valeurs standards pour l'or à température ambiante (300 K) [59] : $\kappa = 300$ W/m/K, $v_F = 1,4$ nm/ fs et $C_e = \gamma T_0 \approx 2 \cdot 10^4$ J/K/m 3 , nous obtenons comme fréquence de collision : $S^+(E_F) + S^-(E_F) \approx 40$ ps $^{-1}$, soit des temps de vol de l'ordre de 25 fs. Or, ce modèle, qui n'a jamais été utilisé pour traiter le transport donne $S^+(E_F) + S^-(E_F) \approx 25$ ps $^{-1}$ ou 17 ps $^{-1}$ selon que l'on utilise ou pas l'écrantage réduit présenté dans le paragraphe B.3 et dans la référence [41]. Cette approche sous-estime donc grandement la fréquence de collision électron-phonon. Notons que les résultats obtenus par calculs *ab initio* par Brown et al. [39] illustrés en figure I.24 montrent les temps de vol pour les électrons à l'énergie de Fermi entre 11 et 30 fs, soit au minimum des temps de vol deux fois plus faibles que ceux obtenus avec ce modèle, en bonne adéquation avec la fréquence de collision calculée à partir de la conductivité thermique ; ce qui suggère que cette approche physique basée sur l'approximation des bandes paraboliques et des électrons libres, qui ne tient pas compte des processus de diffusion Umklapp contient trop de lacunes pour permettre une description complète d'un métal.

On calcule la constante de couplage électron-phonon en calculant avec des distributions thermalisées aux températures T_{ph} pour les phonons et T_e pour les électrons :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{2}{8\pi^3} \int d\Omega k^2 dk \left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-ph} = G(T_{ph} - T_e) \quad (\text{B.29})$$

Les valeurs expérimentales sont entre $2,2 \cdot 10^{16}$ et $4 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$ [61, 75, 76, 77]. La valeur obtenue avec ce modèle pour la constante de couplage de l'or est similaire à celle de Hohlfeld et al. [61] soit $2 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$). Néanmoins, nous avons vu que les fréquences de collisions obtenues avec ce formalisme sont bien trop faibles et nous verrons que l'absorption calculée avec ce formalisme est très faible, aussi. La figure I.25 présente différents résultats de la littérature en fonction de la température électronique. Dans ce travail, l'effet des électrons de valence n'étant pas considéré, on s'arrête avant 4000 K, soit le domaine dans lequel la constante de couplage est constante. Les fréquences de collisions électron-phonon obtenues avec ce formalisme sont donc

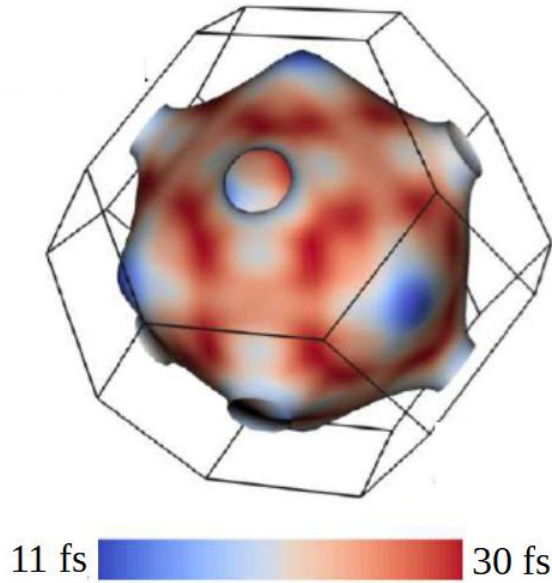


FIGURE I.24 – Temps de vol libre des électrons de Fermi obtenues à partir de calculs *ab initio* des électrons à l'énergie de Fermi en fonction de la direction du vecteur d'onde dans la référence [78].

manifestement sous-estimées malgré une constante de couplage crédible par rapport aux résultats de la littérature.

Fréquences de collisions phonon-électron

Nous avons écrit équation B.2 qui couple l'évolution temporelle de la fonction de distribution des phonons à celle des électrons. Nous décrivons ici comment obtenir l'opérateur d'évolution des phonons, à savoir, la fréquence de collision phonon-électron. Nous utilisons pour cela une procédure analogue à la procédure utilisée pour calculer les fréquences de collisions électron-phonon. Nous obtenons :

$$\left. \frac{\partial n(q)}{\partial t} \right|_{ph-e} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_1} g_q^2 (1-f(\mathbf{k}_1)) f(\mathbf{k}_1+\mathbf{q}) (1+n(\mathbf{q})) - f(\mathbf{k}_1) (1-f(\mathbf{k}_1+\mathbf{q})) n(\mathbf{q}) \delta(E_1 - E_2 + E_q) \quad (\text{B.30})$$

Le facteur 2 permet de tenir compte de la dégénérescence de spin des électrons. En passant à la

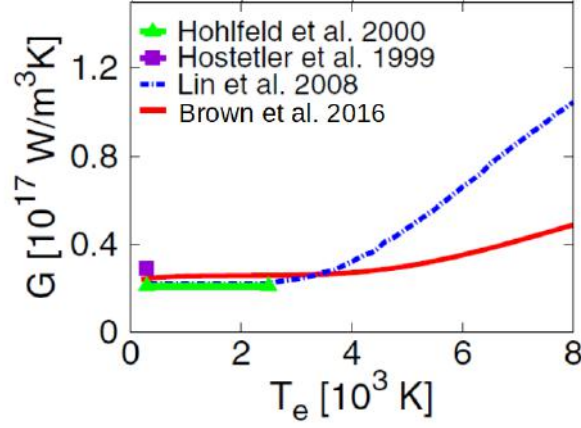


FIGURE I.25 – Différentes valeurs de constante de couplage de l'or obtenues dans la littérature. Les valeurs présentées ici sont comprises entre 2 et 3 $10^{16} \text{W/m}^3/\text{K}$. Figure extraite de la référence [39].

limite continue de la somme et en choisissant l'axe portant le vecteur \mathbf{q} l'axe z, nous obtenons l'expression :

$$\left. \frac{\partial n(q)}{\partial t} \right|_{ph-e} = \frac{2}{2\pi\hbar^5} \frac{m_e^2}{q} d_{\mathbf{q}}^2 \int_0^\infty dE_1 ((1-f(E_1)) f(E_1+E_q) (1+n_q) - f(E_1) (1-f(E_1+E_q)) n_q) \Xi \quad (\text{B.31})$$

Avec $\Xi = 1$ si : $\left(\frac{\hbar q}{2m} - \frac{m\omega_q}{q}\right) < \frac{\hbar k_1}{m}$, $f_1 = f(E_1)$ et $f_2 = f(E_1 + mE_q)$, $= 0$ sinon. Ce résultat est présenté dans les références [33, 34]. Le calcul de ces opérateurs de collisions qui couplent les gaz d'électrons et de phonons permet de calculer la puissance transmise d'un gaz vers l'autre lorsque les deux gaz peuvent être caractérisés par une température. On peut ainsi calculer formellement la constante de couplage électron-phonon utilisée dans le modèle à deux températures présenté en équation B.1. En utilisant des distributions thermalisées et le modèle de Debye pour la structure de bande des phonons et une bande parabolique pour les électrons, on peut calculer analytiquement :

$$\left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{q} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph} \quad (\text{B.32})$$

Ce travail a été réalisé initialement par Tanatorov [79] avec le formalisme du potentiel de déformation. Nous avons retranscrit en annexe A.1, et réadapté à l'élément de matrice utilisé dans ce travail pour les métaux, ce qui mène à :

$$G = \frac{m^2}{8\pi^3\hbar^5} \frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_c \left(1 + \left(\frac{k_0}{k_D}\right)^2\right)} (k_B\theta_D)^2 k_B \quad (\text{B.33})$$

On obtient avec $k_0 \approx k_D$ et une température de Debye fixée à 200 K , une constante de couplage de $0,6 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$, ce qui est assez différent des valeurs obtenues par Hohlfeld et al. [61], soit $2 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$. Cette différence peut s'expliquer partiellement par le modèle de Debye qui décrit mal les phonons dont l'énergie est comparable à l'énergie de Debye, mais aussi et surtout, on le verra, à l'absence de description des collisions Umklapp.

B.3 Collisions électron-électron

On se place dans notre étude dans l'approximation des électrons indépendants. Cette approximation a été discutée largement par Nozières et Pines [80]. Il peut paraître troublant, étant donné les densités électroniques dans les métaux, de considérer les interactions électron-électron comme des perturbations. En fait, on l'a vu, les interactions électron-électron qui écrantent le potentiel des ions permettent la validité de l'approximation des électrons libres. En fait, la théorie du liquide de Fermi vient expliquer le faible impact des interactions électron-électron sur leurs propriétés. Imaginons un électron qui se trouverait à une distance ΔE au dessus de l'énergie de Fermi. Il pourrait faire une collision avec un électron et lui transférer au maximum ΔE puisque s'il lui transfère plus, il finirait alors en dessous de l'énergie de Fermi. Mais tous les états en dessous de l'énergie de Fermi sont occupés et le principe d'exclusion de Pauli exclue l'accès à ces états. Un raisonnement similaire s'applique à l'électron qui recevrait l'énergie, il ne peut y avoir de collision qu'avec les électrons se trouvant entre $E_F - \Delta E$ et E_F . Si la densité d'états est constante (c'est valable si on fait un développement limité à l'ordre zéro autour de l'énergie de Fermi et donc si $\Delta E/E_F$ est suffisamment petit), le nombre d'électrons qui peuvent faire une collision est proportionnel à ΔE . La fréquence de collision augmente aussi avec le nombre d'états finaux accessibles. Les états finaux libres pour l'électron excité sont situés entre E_F et $E_F + \Delta E$. On doit prendre en compte les états accessibles pour l'électron secondaire qui subit la collision mais la conservation de l'énergie implique que cette électron ne peut accéder que sur une seule surface iso-énergétique d'épaisseur nulle. La probabilité de collision est donc proportionnelle au nombre d'électrons qui peuvent faire une collision est au nombre d'états accessibles à la paire d'électrons qui collisionnent (qui vaut donc ΔE et non ΔE^2 à cause de la conservation de l'énergie) et donc à ΔE^2 . Faisons maintenant le même raisonnement pour les électrons thermiques qui sont dans la coquille $E = E_F \pm k_B T$, les électrons ne peuvent faire de collisions qu'avec les électrons qui se trouvent dans la même coquille et les états accessibles sont dans cette même coquille. On obtient donc à faible température par rapport à l'énergie de Fermi, une fréquence de collision qui évolue avec le carré de la température électronique. Cette approche qualitative est formalisée ci après dans le cadre de l'approximation des électrons libres, en utilisant la règle d'or de Fermi pour calculer la probabilité de transition, puis en appliquant la statistique, c'est à dire en faisant la somme sur tous les états possibles.

$$\begin{aligned}
|\langle \mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \rangle| &= \iint d^3 \mathbf{r}_a d^3 \mathbf{r}_b V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \exp(i((\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_a + i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_b)) \\
&= \iint d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{r}_b V(\mathbf{R}) \exp(i((\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R} + i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_b)) \\
&= V(\mathbf{q}) \int d^3 \mathbf{r}_b \exp(i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_b)) \\
&= V(\mathbf{q}) \int d^3 \mathbf{r}_b \exp(i(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_b))
\end{aligned}$$

Et donc :

$$|\langle \mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \rangle|^2 = |V(\mathbf{q})|^2 \iint d^3 \mathbf{r}_b d^3 \mathbf{r}_c \exp(i(\Delta \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_c)) \quad (\text{B.34})$$

$$= |V(\mathbf{q})|^2 \iint d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{r}_c \exp(i(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})) \quad (\text{B.35})$$

$$= \frac{1}{n_e} |V(\mathbf{q})|^2 \delta(\Delta \mathbf{k}) \quad (\text{B.36})$$

Collisions de fermions identiques, terme d'échange

Contrairement à la collision électron-phonon dans laquelle il y a collision entre deux particules de nature complètement différente, la collision électron-électron est une collision entre deux fermions identiques, éventuellement indiscernable (la même indiscernabilité qui mène à la statistique de Fermi Dirac). Si les deux électrons qui collisionnent ont un spin opposé, la collision coulombienne n'agissant pas sur le spin, les deux électrons sont discernables et on peut savoir quel électron a gagné de l'énergie et quel électron a perdu de l'énergie dans une collision. La probabilité de quitter un état \mathbf{k}_1 associée à cette collision électron-électron antiparallèles s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial f(\mathbf{k}_1)}{\partial t} \right|_{\downarrow \uparrow} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{(2\pi)^9} \iiint_{BZ_1} d^3 \mathbf{k}_2 d^3 \mathbf{k}_3 d^3 \mathbf{k}_4 |\langle \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 | V_{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle|^2 \\
&\quad \times f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) (1 - f(\mathbf{k}_3)) (1 - f(\mathbf{k}_4)) \\
&\quad \times \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{(2\pi)^9} \iiint_{BZ_1} d^3 \mathbf{k}_2 d^3 \mathbf{k}_3 d^3 \mathbf{k}_4 |V_{\mathbf{q}}|^2 \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \\
&\quad \times f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) (1 - f(\mathbf{k}_3)) (1 - f(\mathbf{k}_4)) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4)
\end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

où \mathbf{q} est défini de sorte pour $\langle \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 | V_{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle$, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3$ et BZ_1 signifie que l'intégrale porte sur la première zone de Brillouin. En revanche, si deux électrons ont le même spin, leurs trajectoires (dans l'espace réel et dans l'espace des phases) sont indiscernables, et l'état final est un déterminant de Slater, antisymétrique par l'échange de deux électrons. Ces deux configurations sont illustrées en figure I.26. Dans le cas où les deux électrons ont même spin, on doit considérer

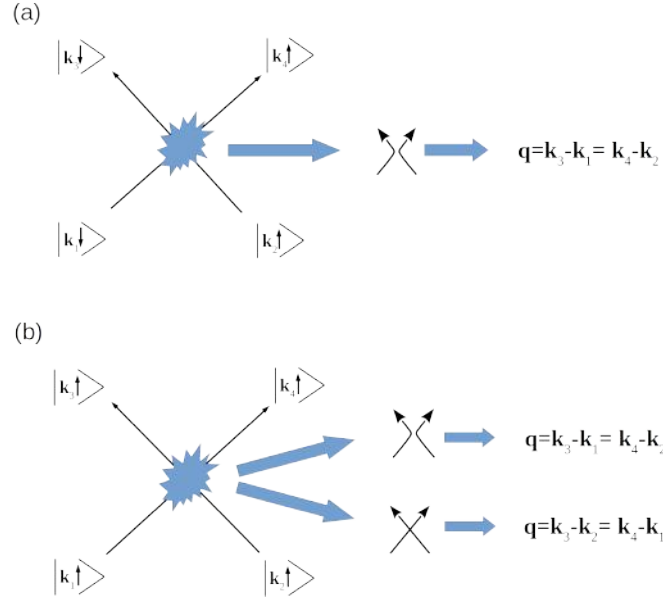


FIGURE I.26 – Illustration des cas de collisions électron-électron. Sur le graphique (a), on montre la collision de deux électrons de spin différents. Le calcul des fréquences de collision s'intéresse aux états asymptotiques et comme la collision électrostatique n'est pas dépendante d'effets magnétiques, le spin de l'électron est inchangé. On peut donc suivre quel électron vient de quel état et connaître le moment cédé par l'électron qui avait k_1 . Dans le cas (b), les deux électrons ont un spin identique. On ne sait donc pas dans l'état asymptotique final quel électron a cédé ou pris du moment. L'état final est donc un état état à deux électron antisymétrique par l'application de l'opérateur d'échange : $|\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4\rangle - |\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3\rangle$

qu'on ne sait pas dans quel état final se trouve l'électron qu'on voulait suivre. On obtient donc :

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial f(\mathbf{k}_1)}{\partial t} \right|_{\uparrow\uparrow} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{(2\pi)^9} \iiint_{BZ_1} d^3\mathbf{k}_2 d^3\mathbf{k}_3 d^3\mathbf{k}_4 |(\langle \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 | - \langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 |) V_{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} |\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle|^2 \\
 &\quad \times f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) (1 - f(\mathbf{k}_3)) (1 - f(\mathbf{k}_4)) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{(2\pi)^9} \iiint_{BZ_1} d^3\mathbf{k}_2 d^3\mathbf{k}_3 d^3\mathbf{k}_4 |V_{\mathbf{q}_1} - V_{\mathbf{q}_2}|^2 \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \\
 &\quad \times f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) (1 - f(\mathbf{k}_3)) (1 - f(\mathbf{k}_4)) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4)
 \end{aligned} \tag{B.38}$$

où $\mathbf{q}_1 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3$ et $\mathbf{q}_2 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4$. Or, dans l'approximation de l'écrantage statique, $V_{\mathbf{q}}$ est indépendant de \mathbf{q} quand \mathbf{q} est petit par rapport au vecteur d'onde de Thomas-Fermi, si bien que ce terme de collision est nul. On le constate dans l'article de Hall [81], en étudiant la figure reproduite en figure I.27 sur laquelle sont tracées les fréquences de collision électron-électron antiparallèle et parallèle en fonction de la norme du vecteur d'onde échangé.

Fréquences de collisions

Pour obtenir la fréquence de collision électron-électron, on intègre l'équation B.37. Pour réaliser cette intégrale, on doit supposer ici aussi que les fonctions de distribution sont isotropes et que les relations de dispersion sont isotropes et paraboliques. Encore une fois ces approximations peuvent paraître grossières. On va voir en effet par exemple que le transport peut générer localement une forte anisotropie de la fonction de distribution au voisinage de l'énergie de Fermi, où

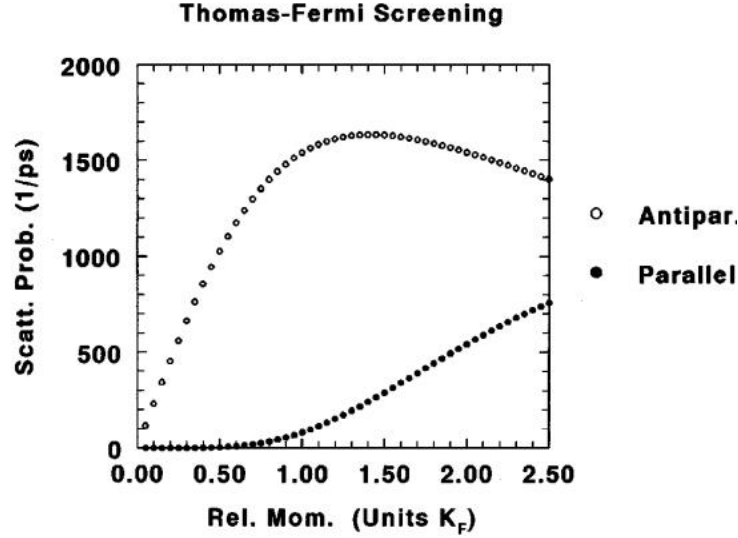


FIGURE I.27 – Fréquences de collision d'électrons de spin antiparallèles et la collision d'électrons de spin parallèles. Pour des moments échangés inférieurs vecteur d'onde de Fermi, on voit que la diffusion parallèle est négligeable par rapport à la diffusion antiparallèle. Figure tirée de la référence [81].

d'une manière générale, les énergies pour lesquelles il y a un fort gradient spatial de la fonction de distribution. En considérant un écrantage statique de la fonction de distribution, on obtient l'opérateur de collision électron-électron. Avec : $E_{up} = \min \left(\left(\sqrt{E} + \sqrt{E_2} \right)^2 ; \left(\sqrt{E_1} + \sqrt{E_3} \right)^2 \right)$
 $E_{low} = \max \left(\left(\sqrt{E} - \sqrt{E_2} \right)^2 ; \left(\sqrt{E_1} - \sqrt{E_3} \right)^2 \right)$
Cet opérateur de collision a été obtenu d'abord par Snoke et al. [82] puis par Del Fatti et al. [41].

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(E)}{\partial t} \right|_{e-e} &= \frac{\pi \hbar}{32 m_e} \frac{e^4}{\epsilon_0^2} \frac{1}{E_{TF} \sqrt{E}} \int dE_2 dE_1 \frac{D(E_2)}{k_2} \frac{D(E_3)}{k_3} \left[\frac{\sqrt{\tilde{E}_1}}{(\tilde{E}_1 + E_{TF})} + \frac{1}{\sqrt{E_{TF}}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\tilde{E}_1 / E_{TF}} \right) \right]_{\tilde{E}_{low}}^{\tilde{E}_{up}} \\ &\times ([1 - f(E_1)][1 - f(E_2)] f(E_3) f(E_4) \\ &+ f(E_1) f(E_2) [1 - f(E_3)] [1 - f(E_4)]) \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

que l'on peut écrire de manière synthétique de la manière suivante en définissant clairement les fréquences de collisions électron-électron :

$$\left. \frac{\partial f(E)}{\partial t} \right|_{ee} = -f(E_1) S_{ee}^-(E_1) + (1 - f(E_1)) S_{ee}^+(E_1) \quad (\text{B.40})$$

Le module carré de l'élément de matrice permettant d'obtenir ces fréquences de collisions en fonction de du vecteur d'onde échangé est tracé en figure I.28. On y voit que l'élément de matrice décroît très rapidement lorsque le vecteur d'onde échangé devient plus grand que le vecteur d'onde d'écrantage k_0 , ce qui justifie l'approximation de la diffusion aux petits angles et le fait

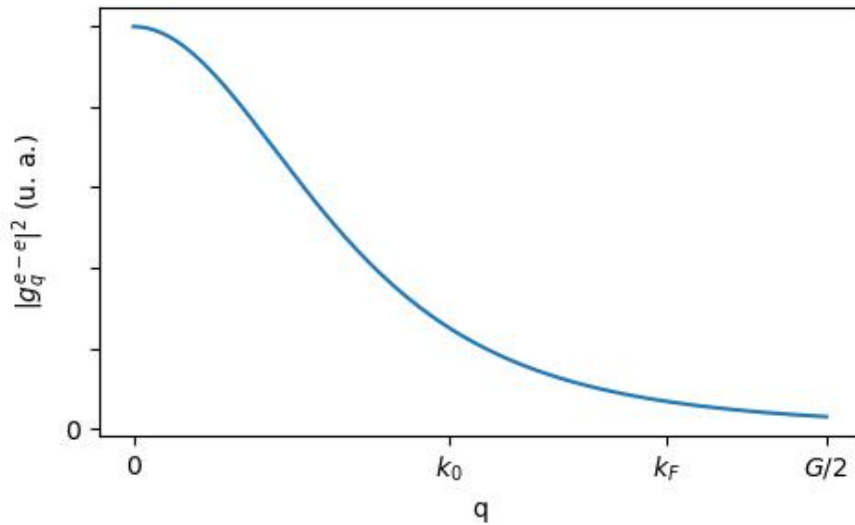


FIGURE I.28 – Élément de matrice utilisé dans le calcul des fréquences de collision électron-électron en fonction du vecteur d'onde échangé.

qu'un électron diffusé par collision avec un autre électron reste dans la première zone de Brillouin. On peut alors tracer chacune de ces fréquences de collisions pour différentes températures électroniques, on les a tracées en figure I.29.

On voit le comportement parabolique au voisinage de l'énergie de Fermi prédit par la théorie du liquide de Fermi. On voit aussi que les fréquences de collision électron-électron restent faibles par rapport aux fréquences de collision électron-phonon.

Des éléments du calcul de l'opérateur de collision électron-électron plus complet peuvent être trouvés dans l'annexe B.

Écrantage dynamique

Dans leurs travaux, Del Fatti et al. [41, 42, 43] ont utilisé à la fois pour les collisions électron-électron et électron-phonon un écrantage statique réduit par l'aspect dynamique des collisions. L'argument invoqué est que la permittivité qui devrait être utilisée dans le calcul des éléments de matrice n'est pas la permittivité de Thomas-Fermi mais la permittivité complète de Lindhard qui demande des moyens de calculs bien plus conséquents. Dans l'article [41] et ceux qui ont suivi, il est fait mention de cette constante réduite à la fois pour les collisions avec les phonons que pour les collisions électron-électron. Cet aspect n'a pas été évoqué ni utilisé dans les calculs *ab initio* de Brown et al. [39] dans lesquels on trouve néanmoins des fréquences de collision tout à fait compatibles avec les conductivités thermiques ou électriques en régime continu, statique.

L'élément de matrice associé à la collision électron-électron obtenu avec l'écrantage de Thomas-Fermi est comparé avec les résultats de Lindhard en figure I.30 pour différentes énergies échangées. On y voit que l'écart entre le résultat de Thomas-Fermi celui de Lindhard peut devenir significatif pour des énergies échangées de l'ordre de 1% de l'énergie de Fermi. Or, la température

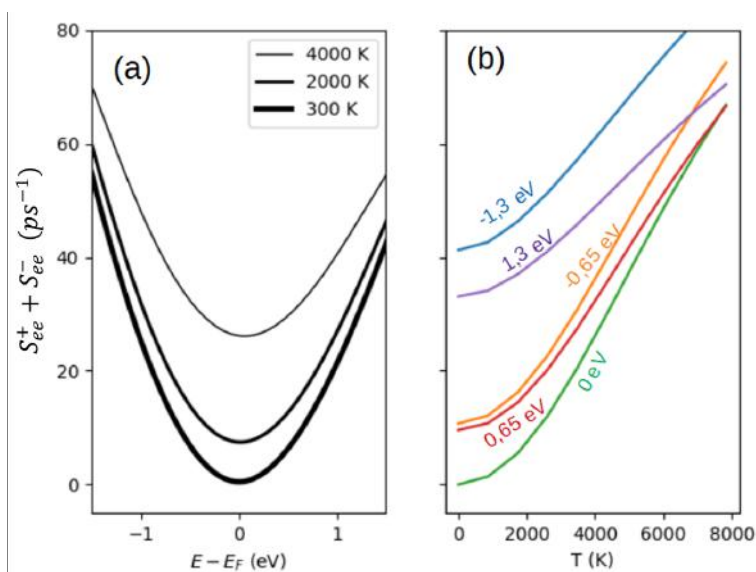


FIGURE I.29 – Dépendance avec la température électronique des fréquences de collision électron-électron. a-Fréquence de collision électron-électron totale ($S^+ + S^-$) en fonction de l'énergie des porteurs pour différentes températures. On voit le comportement quadratique au voisinage de l'énergie de Fermi prédit par la théorie du liquide de Fermi, et l'augmentation importante des fréquences de collision avec la température électronique. b- présente la fréquence de collision électron-électron totale en fonction de la température électronique pour différentes énergies de porteurs. On voit bien le comportement quadratique jusqu'à $T_e = 4000$ K prédit par la théorie de liquide de Fermi. On voit qu'on s'en écarte pour des températures plus importantes pour un comportement qui devient quasi linéaire.

de Debye, qui est l'énergie maximale d'un phonon, est inférieure à la température électronique standard, soit de l'ordre du dixième de %. On n'utilise donc pas cet écrantage pour l'interaction avec les phonon, et on verra qu'on arrive néanmoins à des résultats satisfaisants.

Par ailleurs, pour les collisions électrons-électrons, on peut s'attendre à ce que les énergies échangées soit de l'ordre de quelques % de l'énergie de Fermi. On voit néanmoins que l'effet n'intervient que pour des faibles valeurs d'impulsions échangées. Or dans l'approximation des bandes paraboliques, le vecteur d'onde échangé est au moins celui qui permet de changer d'énergie sans changer de direction soit $\Delta k/k > 2\Delta E/E \rightarrow \Delta k > k_F 2\Delta E/E_F$. On voit alors que par exemple, pour une énergie échangée de l'ordre de 10% de l'énergie de Fermi, soit la courbe violette, le vecteur d'onde échangé vaut au minimum $0,2 k_F$, si bien que l'élément de matrice n'est modifié dans le pire des cas que de quelques millièmes. On obtient donc que pour des énergies échangées de quelques %, le vecteur d'onde échangé vaut au moins quelques % du vecteur d'onde de Fermi si bien que les parties des courbes de la figure I.30 qui ont un impact sur la collision électron-électron sont celles qui coïncident avec le potentiel écranté par l'écrantage de Thomas-Fermi.

C L'absorption de photons

Les processus d'absorption de photons par les porteurs libres ont fait l'objet d'une littérature abondante. Néanmoins en analysant attentivement différents articles de référence sur le sujet

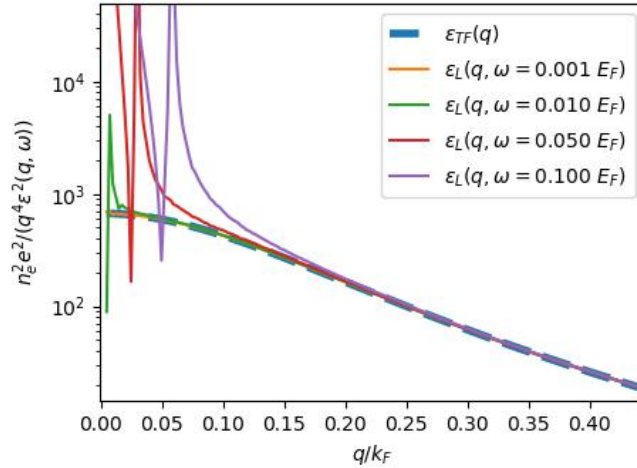


FIGURE I.30 – Élément de matrice de l'interaction coulombienne dans l'or, comparaison entre la limite statique de Thomas-Fermi, et la valeur donnée par l'expression de la formule de Lindhard pour différentes énergies échangées en fonction du moment échangé.

diverses approches sont utilisées ce qui suggère qu'il n'y a pas encore de consensus sur la manière de traiter ce phénomène. Le premier article de référence décrivant l'absorption de photons dans l'approximation des grandes longueurs d'ondes de porteurs libres par Bremsstrahlung inverse en utilisant un formalisme de mécanique quantique non relativiste traite de l'absorption de photons par lors de la collision électron-ion dans un plasma. Il s'agit d'un article de Seely et Harris publié en 1973 [83]. Dans leur approche, ils traitent le potentiel diffuseur de l'ion comme une perturbation, les fonctions d'ondes électroniques étant obtenues en cherchant la solution de Volkov pour un électron dans un champ électrique oscillant. Cette approche donne les mêmes résultats qu'une approche perturbative au deuxième ordre dans laquelle le champ électrique et le potentiel diffuseur sont traités comme des perturbations pour les champs de faible amplitude, mais permet de traiter l'absorption de n photons par les porteurs libres [84]. Ce formalisme a été réutilisé

TABLE I.2 – Bibliographie des processus d'absorption par les électrons libres. Il faut noter que le processus de chauffage utilisé par Del Fatti a un effet analogue sur la fonction de distribution des électrons de conduction que les collisions électron-photon-phonon.

	Del Fatti et al. [41]	Rethfeld et al. [33]	Brown et al. [39]	Besteiro et al. [38]	Khurgin [9]
ajustement	•				
e-pt-ph		•	•	•	•
e-pt-ion		•			
e-pt-e					•
Drude			•	•	
Surface			•	•	•

par Rethfeld et Kaiser en 2002 [33] dans les métaux. Cet article décrit très bien la dynamique électronique associée la relaxation des électrons chauds. Il met en évidence le ralentissement de la relaxation des électrons vers les phonons induite par la distribution d'électrons chauds. Néan-

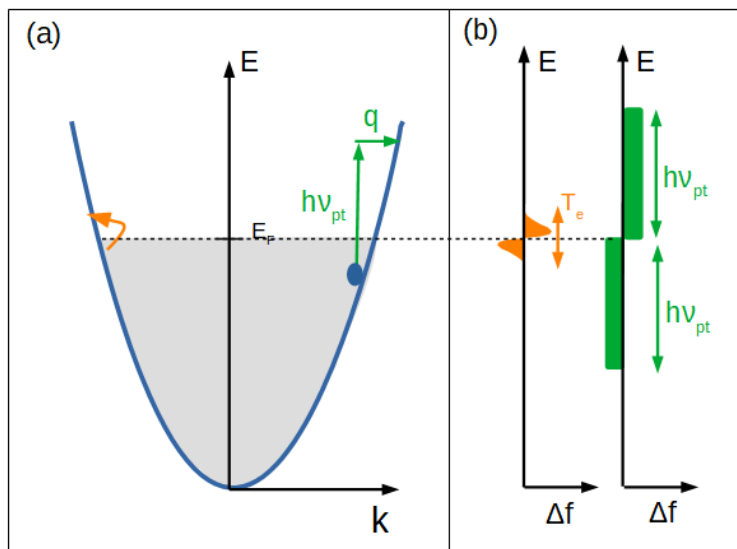


FIGURE I.31 – *Illustration des deux types d'absorption considérés. a) on représente la bande parabolique des électrons de conduction dont l'énergie maximale est l'énergie de Fermi. La flèche orange correspond à une transition continue induite par une absorption de type résistif telle que celle décrite par Brown et al. [39] et Besteiro et al. [38, 85]. Les flèches vertes correspondent à l'absorption de photon assistée par un troisième corps qui va donner le moment cristallin requis pour permettre la transition. D'après Rethfeld et al. [33], il peut s'agir d'un phonon ou d'un ion. L'impulsion d'un photon est quasi nulle et ne permet que des transitions verticales. Hors il n'y a aucun état accessible à la verticale de la bande de conduction à cette énergies. Une autre particule peut donc donner le moment cristallin qui permet d'atteindre un état de la relation de dispersion. b), on représente qualitativement les perturbations de la fonction de distribution électronique induites par ces processus en orange, pour l'absorption résistive, les électrons font des transitions continues et la perturbation est une perturbation thermique. En vert, l'absorption de photon consiste en un saut en énergie d'un état occupé vers un état vacant. La perturbation a donc cette forme de créneau car tous les états en dessous de l'énergie de Fermi sont occupés tandis que tous les états au dessus sont vacants (si $T_e \ll h\nu$). Seuls les électrons situés entre $E_F - h\nu$ et E_F peuvent quitter leur état pour atteindre un état vacant. Ils vont alors occuper les états vacants situés ente E_F et $E_F + h\nu$.*

moins, l'absorption est traitée via les collisions électron-photon-phonon, mais aussi et surtout par des collisions électron-photon-ion. Ce deuxième terme est discutable (il est d'ailleurs discuté dans l'article). Il se trouve que pour l'or, (et on va le montrer dans ce travail) l'absorption obtenue en traitant l'absorption électron-photon-phonon est significativement plus faible que l'absorption attendue à partir des mesures expérimentales dans l'or. En revanche, la constante de couplage avec les fréquences de collision électron-phonon est très proches de celle attendue expérimentalement. Pour cette raison, Rethfeld et al. ont considéré que les collisions électron ion étaient parfaitement élastiques et ne participaient pas à la relaxation, mais pouvaient néanmoins échanger du moment avec les électrons et donc être un support pour l'absorption de photons. Le transport n'est pas considéré et l'impact de ces collisions sur la conductivité électrique en régime statique ainsi que sur la conductivité thermique ne sont pas abordés. On va voir qu'ils mènent à des fréquences de collisions largement surévaluées. Il s'agit d'ailleurs des objections qui se sont posées à la théorie

de Drude. Plus récemment, une approche couplant calculs *ab initio* et théorie des perturbations a

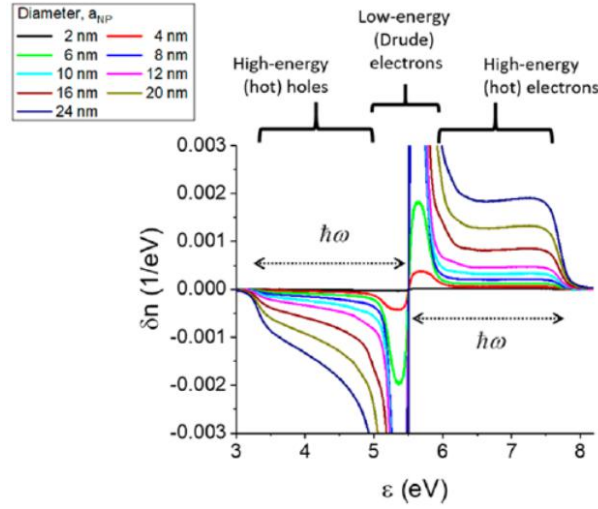


FIGURE I.32 – Effet des différents processus d'absorption de plasmons dans des nanoparticules présentés par Hartland et Govorov [85]. L'absorption par interaction avec la surface amène à une population d'électrons non thermalisés dont l'énergie va de E_F à $E_F + \hbar\omega$. D'autre part, une contribution résistive de Drude, classique qui génère des porteurs quasi thermalisés dont l'énergie est de l'ordre de $E_F + k_B T_e$. D'après Hartland et al. , alors que le diamètre de la nanoparticule augmente, l'impact de l'absorption de surface diminue relativement à l'absorption classique de Drude.

été utilisée pour calculer l'absorption de plasmons dans les métaux tels que l'or [78]. Dans cet article, Brown et al. relie la largeur des résonances plasmoniques dans les métaux aux pertes non radiatives. Différentes sources d'absorption de plasmons sont considérées visant à expliquer cette largeur de bande. En particulier, deux termes sont obtenus dans l'approximation des grandes longueurs d'onde. Un terme d'absorption de photon par les électrons assisté par phonon, ainsi qu'un terme d'absorption appelé résistif, obtenu à partir d'une résolution classique de l'équation de Boltzmann. On peut opposer plusieurs arguments à la prise en compte simultanée de ce terme résistif ainsi que de l'absorption assistée par phonon. D'une part, on va le voir, le terme résistif place la fonction de distribution dans un état quasi thermalisé ce qui est incohérent avec toutes les études de spectroscopie pompe sonde résolues en temps qui ont clairement établi l'existence des électrons chauds aux temps courts. Deuxièmement on peut montrer que ces deux termes sont deux traitements limite d'une même équation qui est l'équation de Schrödinger à N corps. Néanmoins, ce terme résistif est encore utilisé récemment dans un article de Hartland et Govorov [85]. Ces deux familles de processus d'absorption (résistif et assisté) sont présentés en figure I.31. Tandis que la figure I.32 montre l'effet sur la distribution d'électron du processus d'absorption résistif et de l'absorption de surface utilisés par Hartland et Govorov.

L'objectif de cette partie est de clarifier les différentes sources d'absorption dans les métaux. On traitera l'absorption classique avec l'équation de Boltzmann d'une part ainsi que l'absorption de photons assistée par phonon. Nous montrons que tous ces processus suivent la même loi d'échelle et permettent de retrouver l'expression de la fonction diélectrique de Drude pour la partie imaginaire présentée dans la section A. Nous ne traiterons pas l'absorption de surface aussi appelée

amortissement Landau en physique de la matière condensée.

C.1 Absorption classique

Dans ce paragraphe, on décrit comment a lieu le processus d'absorption classique en calculant formellement la partie imaginaire de la fonction diélectrique intrabande à l'aide de l'équation de Boltzmann pour les électrons (Eq. (B.2)). On montre pourquoi quand la température est petite par rapport à l'énergie de Fermi, la fréquence de collision importante est $S^+(E_F) + S^-(E_F)$. L'équation de Boltzmann est une équation semi classique. En effet, toute la partie de gauche

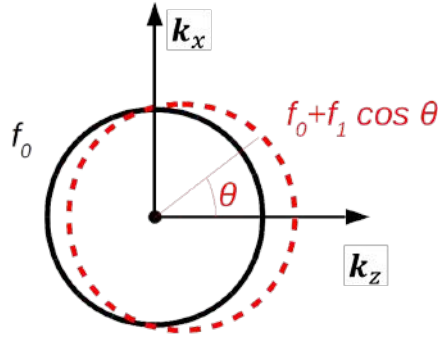


FIGURE I.33 – Représentation de la dépendance angulaire de la fonction de distribution sans (en noir) et avec champ électrique polarisé le long de l'axe \mathbf{e}_x . Sans champ, la fonction de distribution est isotrope $f(\mathbf{k}) = f(k)$. En présence d'un champ, dans l'hypothèse d'une petite perturbation on peut écrire au premier ordre $f(\mathbf{k}) = f_0(k) + f_1(k) \cos(\theta)$. On voit alors qu'il y a plus d'électrons qui vont vers la droite que vers la gauche, il y a un courant de particules.

de l'équation est classique, c'est à dire qu'elle s'applique sur des valeurs moyennes de fonctions d'ondes qui sont relativement localisées. La partie de droite contient les fréquences de collisions qui elles sont calculées de manière quantiques, en faisant l'approximation que les électrons peuvent être décrits par des ondes planes.

On remarque que sans la dimension spatiale deux termes peuvent entraîner des variations de la fonction de distribution. Un collisionnel qui sollicite l'utilisation de formalisme quantique et donc de l'équation de Schrödinger, et un terme classique qui nécessite la notion de force, et qui se rapproche du principe fondamental de la dynamique. L'utilisation simultanée de ces deux termes est valable tant que la durée de la collision est courte devant la durée de vol libre de l'électron, et tant que la force est suffisamment spatialement uniforme sur la taille caractéristique du paquet d'onde de l'électron qui est de l'ordre de son libre parcours moyen.

Afin de calculer l'effet d'une force, ou d'un champ électrique oscillant à la pulsation ω sur le gaz d'électrons, on reprend l'équation de Boltzmann (Eq. (B.2)) pour les électrons en s'affranchissant des termes de transport, ce qui revient à étudier un système spatialement homogène :

$$\partial_t f(\mathbf{k}) + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \partial_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = (1 - f(\mathbf{k}))S^+(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k})S^-(\mathbf{k}) \quad (\text{C.1})$$

On souhaite calculer l'effet d'un champ électrique oscillant sur la fonction de distribution électronique. On va donc considérer un système spatialement uniforme avec un champ oscillant à la pulsation ω le long de l'axe \mathbf{e}_z : on a alors $\mathbf{F} = e\mathcal{E}e^{i\omega t}\mathbf{e}_z$. Comme le champ électrique brise la symétrie du système on va projeter l'équation de Boltzmann en la décomposant en une partie principale isotrope et une perturbation anisotrope antisymétrique dont l'axe de symétrie est \mathbf{e}_z et le plan d'asymétrie orthogonal à cet axe :

$$f(\mathbf{k}) = f_0(k) + f_1(k)\cos\theta \quad (\text{C.2})$$

Les tirets rouges dans la figure I.33 illustrent cette fonction de distribution perturbée par rapport à la fonction de distribution isotrope représentée par le cercle noir. Avec θ l'angle entre le vecteur \mathbf{k} et l'axe \mathbf{e}_z . Comme on s'intéresse à de petites perturbations, on décompose sur les harmoniques sphériques les plus simples, soit les polynômes de Legendre d'ordre 0 et 1 (P_0 et P_1). On suppose que la symétrie azimutale n'est pas brisée de sorte qu'il n'y a pas de dépendance en ϕ . La figure I.33, montre de manière schématique cette décomposition sur le premier polynôme de Legendre qui permet d'introduire une asymétrie dans la fonction de distribution et donc, un courant. Ce type d'approche sera utilisé plus tard pour traiter le transport dans le chapitre III.

On a alors :

$$\partial_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k}) = \partial_k f_0 \mathbf{e}_k + \cos\theta \partial_k f_1 \mathbf{e}_k - \sin\theta \frac{f_1}{k} \mathbf{e}_\theta \quad (\text{C.3})$$

Avec $\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{e}_z = \cos\theta$ et $\mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{e}_z = -\sin\theta$, en supposant que les fréquences de collisions ne sont pas impactées de manière notable par la perturbation d'origine électrodynamique et donc $S^\pm(\mathbf{k}) = S^\pm(k)$, l'équation devient :

$$\begin{aligned} \partial_t f_0 + \partial_t f_1 \cos\theta + \frac{e\mathcal{E}e^{i\omega t}}{\hbar} (\partial_k f_0 \cos\theta + \cos^2\theta \partial_k f_1 + \sin^2\theta \frac{f_1}{k}) \\ = (1 - f_0)S^+ - f_0 S^- - (S^+ + S^-)f_1 \cos\theta \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Puisque les électrons oscillent en phase, les collisions électron-électron n'ont pas d'influence directe sur le chauffage du gaz d'électrons. On montrera analytiquement dans le chapitre II que des électrons libres n'absorbent pas de photon lorsqu'ils collisionnent entre eux, à l'exception des collisions électron-électron Umklapp. On ne tiendra donc compte que des collisions électron-phonon.

On peut maintenant projeter cette équation sur les polynômes de Legendre d'ordre 0 et 1.

Avec $\int_{-1}^1 d\cos\theta = 2$, $\int_{-1}^1 \cos\theta d\cos\theta = 0$, $\int_{-1}^1 \sin^2\theta d\cos\theta = 4/3$, $\int_{-1}^1 \sin^2\theta \cos\theta d\cos\theta = 0$ et

$\int_{-1}^1 \cos^2 \theta d\cos\theta = \frac{2}{3}$, on obtient les deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \partial_t f_0 + \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} e^{i\omega t} \left(\frac{2}{3} \frac{f_1}{k} + \frac{1}{3} \partial_k f_1 \right) &= (1 - f_0) S^+ - f_0 S^- \\ \partial_t f_1 + \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \partial_k f_0 e^{i\omega t} &= -(S^+ + S^-) f_1 \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Qui mènent en travaillant dans l'espace de Fourier et en considérant des bandes paraboliques isotropes avec $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ nous obtenons la limite de l'équation de Fokker-Planck lorsque les collisions sont élastiques [86] :

$$\partial_t f_0 = (1 - f_0) S^+ - f_0 S^- + \left(e \frac{\mathcal{E}}{\sqrt{2}} \right)^2 \frac{S}{\omega^2 + S^2} \left(\frac{1}{m} \partial_E f_0 + \frac{v^2}{3} \partial_E^2 f_0 \right) \quad (\text{C.6})$$

On explique ainsi l'effet du terme de dérivée seconde à droite de l'équation. À gauche de l'énergie de Fermi, la dérivée seconde de la distribution de Fermi-Dirac est négative si bien qu'on va dépeupler les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, tandis qu'on peuple les états d'énergie supérieure pour lesquels la dérivée seconde de la distribution de Fermi Dirac est positive.

Le terme de dérivée première est plus délicat à interpréter. On peut faire le lien avec le fait que pour une température non nulle, on ne doit pas considérer l'énergie de Fermi mais le potentiel chimique, lequel, au fur et à mesure que du système augmente, diminue pour un gaz de Fermi. Cette dérivée première par rapport à l'énergie se traduit grossièrement alors par un décalage de la fonction de distribution vers les énergies négatives, comportement nécessaire pour conserver la densité de particule totale alors que la température du gaz d'électrons augmente.

On peut calculer la puissance absorbée par ce processus :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} = \int dE D(E) E \frac{S(E)}{\omega^2 + S^2(E)} \left(e \frac{\mathcal{E}}{\sqrt{2}} \right)^2 \left(\frac{1}{m} \partial_E f_0 + \frac{v^2}{3} \partial_E^2 f_0 \right) \quad (\text{C.7})$$

où $D(E)$ est la densité d'états introduite dans le paragraphe A.2. En notant que $\partial_E^2 f_0$ et $\partial_E f_0$ sont non nuls uniquement en $|E - E_F| \approx k_B T_e \ll E_F$, on peut poser sans changer considérablement le résultat du calcul $S(E) = S(E_F)$. Autrement dit, on suppose S constant au voisinage de $E_F \pm k_B T_e$, ce qui signifie que seules les transition des électrons thermiques sont participant vraiment à l'absorption. Dans ce cas on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} &= \alpha \frac{S(E_F)}{\omega^2 + S^2(E_F)} \int dE \sqrt{E} E \left(e \frac{\mathcal{E}}{\sqrt{2}} \right)^2 \left(\frac{1}{m} \partial_E f_0 + \frac{v^2}{3} \partial_E^2 f_0 \right) \\ &= \left(e \frac{\mathcal{E}}{\sqrt{2}} \right)^2 \frac{S(E_F)}{\omega^2 + S^2(E_F)} \frac{n_e}{m} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

On obtient alors exactement le même résultat que celui obtenu avec le modèle de Drude (équation A.32), ce qui est intéressant car on avait alors considéré implicitement que tous les électrons faisaient des collisions alors que les principe d'exclusion et la faible énergie des phonons ne permettent qu'aux électrons situés au voisinage de l'énergie de Fermi de faire des transitions, c'est à dire, des collisions. Le modèle de Drude présenté au paragraphe A.5, suggérait que tous les électrons participaient à l'absorption alors qu'on voit ici qu'il suffit de connaître les propriétés

des électrons là où $\partial_E f_0$ et $\partial_E^2 f_0$ sont non nuls, c'est à dire proche du niveau de Fermi pour bien décrire l'absorption classique.

C.2 Absorption de photons assistée par phonon, traitement quantique

Nous avons traité l'interaction entre un gaz d'électrons considérés comme des points matériels et dont le comportement est décrit par les équations de Newton. Cependant, quand la fréquence du champ oscillant devient grande de sorte que pour $\hbar\omega$ (où ω est la pulsation angulaire du champ) grand devant la température et la fréquence de collision des électrons, il faut traiter l'interaction à l'aide de l'équation de Shrödinger. Nous utilisons donc les fonctions d'onde qui décrivent un électron libre dans un champ oscillant $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$ tel que $\nabla \cdot \mathcal{E} = \mathbf{k} \cdot \mathcal{E} = 0$. Cette propriété est cohérente avec le choix qui a été fait de choisir la fonction diélectrique de Drude qui est la limite en $\nabla \cdot \mathcal{E} = 0$ de la fonction diélectrique de Lindhard. La solution cohérente consiste donc à respecter cette propriété supposée du champ, vérifiée a posteriori, qui implique notamment que les opérateurs potentiel vecteur $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$ et impulsion $\hat{\mathbf{p}} = i\hbar\nabla$ commutent. Ensuite, on traitera le potentiel diffuseur comme une perturbation qui introduit des transitions d'un état à un autre.

Opérateur de collision électron-photon-phonon

On rappelle que dans la Jauge de Lorenz, le champ électrique $\mathcal{E} = \nabla V - \partial_t \mathbf{A}$ si bien que dans l'approximation dipolaire électrique, on a $\mathcal{E} = i\omega \mathbf{A}$.

Nous devons donc construire notre base de fonctions d'onde qui tient compte du rayonnement électromagnétique. Les états de notre base sont les états libres dans un champ oscillant. On utilise donc le Hamiltonien d'un électron libre avec l'impulsion généralisée (on suit la même procédure que celle décrite par Seely et Harris [83]) soit avec \mathbf{A} le potentiel vecteur :

$$i\hbar\partial_t\psi = \left(\frac{(\hat{\mathbf{p}} - e_c\hat{\mathbf{A}}(t))^2}{2m} \right) \psi \quad (\text{C.9})$$

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{i}{2m\hbar} \int_0^t [\mathbf{p} - e_c\mathbf{A}(t')]^2 dt'} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r} - \frac{i}{2m\hbar} \int_0^t [\mathbf{p}^2 + e_c^2\mathbf{A}(t')^2 - 2e_c\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}(t')] dt'}$$

On a introduit ici la phase de Volkov [84]. Cette expression est valable si la distance caractéristique de variation de \mathbf{A} est grande devant le libre parcours moyen d'un électron. Dans ce cas, \mathbf{p} et \mathbf{A} commutent (approximation dipolaire électrique, ou approximation des grandes longueurs d'onde). Prenons pour le champ électrique : $\mathbf{A} = A_0\mathbf{e}_z\cos(\omega t)$. L'amplitude de transition s'écrit :

$$a(1 \rightarrow 2) = -\frac{i}{\hbar} \int \int_{-T/2}^{T/2} \psi_2^*(\mathbf{r}, t) V(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt \quad (\text{C.10})$$

$$a(1 \rightarrow 2) = -\frac{i}{\hbar} \bar{V}(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \int_{-T/2}^{T/2} dt e^{\frac{i}{\hbar}(\Omega t - \frac{\lambda}{\omega} \sin(\omega t))} \quad (\text{C.11})$$

Avec $\Omega = E_2^2 - E_1^2$ et $\lambda = \hbar(eE_0/m\omega) \Delta k_\perp$; ce qui, comme $e^{iZ\sin(\phi)} = \sum_n J_n(Z)e^{in\phi}$ et $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \text{sinc}^2(\frac{x}{\epsilon}) = \pi\delta(x)$ donne [74] :

$$P_{1 \rightarrow 2} = \frac{|a(1 \rightarrow 2)|^2}{T} = \frac{2\pi}{\hbar} \bar{V}^2 \sum_n J_n^2\left(\frac{e\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}}{m\omega^2}\right) \delta(\Omega - n\hbar\omega) \quad (\text{C.12})$$

En analysant l'argument dans la distribution de Dirac, on observe que les termes pour lesquels $n \leq 1$ correspondent à une absorption de $|n|$ photons tandis que les termes $n \geq 1$ correspondent à une émission de $|n|$ photons. Le terme $n = 0$ correspond à un processus de collision dans lequel il n'y a ni absorption de photon, ni émission. Il s'agit donc d'une simple collision électron-phonon en présence d'un champ. On reconnaît d'ailleurs comme $J_0(0) = 1$ le terme de collision électron-phonon développé plus tôt. D'autre part, on peut estimer les valeurs de champ pour la quelle, dans la gamme visible pour laquelle $\omega \approx 10^{15} \text{ rad/s}$, en prenant une valeur de vecteur d'onde de l'ordre de 10^{10} rad/m , on obtient que l'argument de la fonction de Bessel peut atteindre l'unité pour des champ de l'ordre de 10^{10} V/m , ce qui correspond pour une onde électromagnétique se propageant dans le vide à une intensité de 10^{17} W/m^2 . Dans le vide, avec un laser impulsionnel de durée d'impulsion de 100 fs, cette intensité est atteinte pour des fluences de l'ordre de 10 J/cm^2 , soit environ 10 fois la fluence d'endommagement [87].

Il paraît donc raisonnable de se limiter à l'absorption de un photon. On s'aperçoit d'ailleurs qu'en faisant un développement limité à l'ordre 1 de la fonction de Bessel ($\lim_{x \rightarrow 0} J_n(x) = \frac{1}{n!} (x/2)^{|n|}$), on obtient le même résultat pour la probabilité d'absorption que le calcul utilisant la théorie des perturbations au second ordre [73]. Cette autre approche permet d'interpréter différemment l'absorption de photon. L'impulsion d'un photon est très faible par rapport à l'impulsion des électrons. En revanche, l'énergie d'un photon est tout à fait comparable à l'énergie des électrons. Mais il ne peut pas y avoir d'absorption de photon par les électrons de la bande de conduction car sur le diagramme E, k , une absorption de photon est une transition verticale du fait de l'impulsion négligeable de l'électron. En revanche, l'absorption de phonon est une transition quasi horizontale car l'énergie des phonons acoustiques est très faible par rapport aux énergies des électrons et des photons. Il ne peut donc y avoir d'absorption de photon qu'à condition qu'un phonon soit simultanément absorbé, ce qui permet à un électron d'absorber et l'impulsion et l'énergie qui lui permet de satisfaire sa relation de dispersion.

Notons tout de même que dans le cas de confinement particulièrement important, par exemple pour des résonances plasmoniques dans de nanoparticules dont la taille caractéristique est $< 4 \text{ nm}$, l'approximation consistant à dire $\nabla \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} = 0$ n'est plus valable [38, 85, 39]. On peut alors avoir des transitions directes par absorption de photon appelées absorption Landau. Ce type d'absorption n'est pas traité ici car nous supposons que dans les expériences que nous souhaitons décrire, il s'agit de phénomènes de deuxième ordre, les échantillons étant significativement plus grands que 4 nm .

Finalement, calculer l'opérateur de collision électron-photon-phonon, revient à échanger le terme

$\delta(\Omega)$ par le terme $\sum_n J_n^2\left(\frac{e\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}}{m\omega^2}\right)\delta(\Omega - n\hbar\omega)$ dans l'équation B.26. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial f_1}{\partial t}\right|_{e-pt-ph} &= \frac{1}{2\pi\hbar^3} \frac{m}{k_1} M_q^2 \sum_{l,\pm} \int q dq \overline{J_l^2}\left(\frac{e\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}}{m\omega^2}\right) \left((1-f_1) f_2 \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} + n_q\right) - f_1 (1-f_2) \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} + n_q\right) \right) \Xi_{\pm} \quad (\text{C.13}) \end{aligned}$$

Avec $\Xi_{\pm} = 1$ si : $\left(\left(\frac{\hbar q}{2m} \pm \frac{E_q}{\hbar q}\right) + l\frac{\omega_l}{q}\right) < \frac{\hbar k_1}{m}$, $f_1 = f(E_1)$ et $f_2 = f(E_1 \mp E_q + l\hbar\omega)$. $\overline{J_l^2}(a) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx J_l^2(ax)$ désigne la valeur moyenne du carré de la fonction de Bessel d'ordre l [33]. Nous avons traité plus tôt les termes de collisions électron-phonon avec des ondes planes hors de tout champ EM pour les électrons. Cependant, l'expression ci-dessus est beaucoup plus générale, car elle prend en compte un éventuel champ EM oscillant. Dans le cas où le champ oscillant est nul, alors tous les termes $l \neq 0$ s'annulent, et seul le terme $l = 0$ persiste, et pour celui là, la fonction de Bessel prend la valeur 1. Dans ce cas, l'opérateur d'évolution obtenu C.13 est égal à celui que l'on a obtenu Eq. B.26. On a donc le terme $l = 0$ qui correspond au terme de collision électron-phonon qui ne participe pas à l'absorption de photon. On voit qu'il est néanmoins affecté par la présence d'un champ oscillant extérieur et qu'il est réduit puisque $\lim_{x \rightarrow 0} J_0^2(x) = 1 - \alpha x^2$.

Perturbation de la fonction de distribution, porteurs photo-excités ou thermalisés

La perturbation Δf de la fonction de distribution électronique induite par l'opérateur de collision C.13 dans le limite où $(e\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}/m\omega^2) \ll 1$ est tracé en traits pleins verts sur la figure I.34.

En $E - E_F < -\hbar\omega$, $\Delta f = 0$. En raison du principe d'exclusion de Pauli, aucun électron n'a pu absorber de photon. En effet, l'état d'arrivée pour des électrons qui absorberaient $\hbar\omega$ se trouve en $E - E_F < 0$ là où $f = 1$ quand $k_B T_e \ll E_F$. Toute transition est impossible et la fonction de distribution demeure inchangée.

En $-\hbar\omega < E - E_F < 0$, $\Delta f < 0$, l'état d'arrivée pour des électrons absorbant $\hbar\omega$ se trouve au delà de E_F , là où $f = 0$. Le principe d'exclusion de Pauli n'interdit pas les transitions et des électrons ont pu faire une transition laissant un vide pour ces niveaux d'énergie. Nous définissons ici le terme de trou en utilisant la même définition que dans [78] : lorsque la perturbation de la fonction de distribution est négative, nous parlons de trou, indépendamment de la bande concernée. Il peut s'agir d'un trou dans la bande de valence ou dans la bande de conduction. Cette définition sera importante dans les discussions futures, en particulier dans le chapitre III. En $0 < E - E_F < \hbar\omega$ nous retrouvons les électrons qui ont absorbé $\hbar\omega$ qui se situaient initialement $-\hbar\omega < E - E_F < 0$: $\Delta f > 0$.

En $E - E_F > \hbar\omega$ il n'y avait aucun électron avant la perturbation de sorte qu'il ne peut y avoir de trou et il n'y avait aucun électron en $E - \hbar\omega$ pour faire une transition dans cette gamme d'énergie : $\Delta f = 0$.

Nous avons tracé en traits pleins rouge Δf pour un gaz d'électrons thermalisé correspondant à une même énergie totale. La largeur typique de la perturbation n'est alors plus $\approx \hbar\omega$ mais

$\approx k_B T_e \approx 0,1 \text{ eV}$. La largeur est $10\times$ plus faible mais l'amplitude apparaît comme étant $100\times$ plus importantes. S'il est bien connu que l'amplitude de la perturbation augmente avec la thermalisation la raison d'une telle augmentation n'a, à notre connaissance, jamais été discutée. Voici comment nous l'interprétons :

- Pour les porteurs non thermalisés (courbe verte), les électrons sont situés dans une coquille d'épaisseur $\hbar\omega$ et ont comme énergie $E - E_F = \hbar\omega$. Le nombre de porteurs est donc proportionnel à $\hbar\omega\Delta f_{vert}$, et la variation d'énergie évolue avec $\Delta E \approx (\hbar\omega)^2\Delta f_{vert}$.
- Pour les porteurs thermalisés (courbe rouge), le nombre de porteurs est dans une coquille d'épaisseur T_e et $E - E_F \approx T_e$. Le nombre de porteurs est donc $T_e\Delta f_{rouge}$ et la variation d'énergie $\Delta E \approx (T_e)^2\Delta f_{rouge}$.

Les deux distributions étant à même énergie totale, nous avons $\Delta f_{rouge}/\Delta f_{vert} \approx (\hbar\omega/T_e)^2$. Pour $k_B T_e \approx 0,1 \text{ eV}$ et $\hbar\omega \approx 1 \text{ eV}$ l'amplitude de la perturbation thermalisée est bien $100\times$ plus grande que celle des porteurs photo-induits.

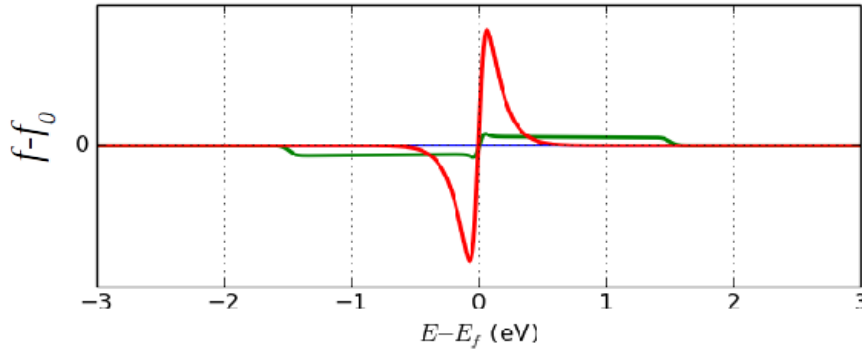


FIGURE I.34 – En vert, perturbation de la fonction de distribution pour une variation d'énergie totale ΔE induite par un processus d'absorption de photon assisté par phonon. En rouge, perturbation de la fonction de distribution induite pour une même augmentation de l'énergie ΔE mais pour une fonction de distribution de Fermi-Dirac.

Propriétés optiques : $Im(\varepsilon_{intra})$

À partir de l'opérateur C.13, il est possible de calculer numériquement l'absorption et de la relier à la partie imaginaire de la fonction diélectrique intrabande $Im(\varepsilon_{intra})$:

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph-pt} = \frac{2}{8\pi^3} 4\pi \int dk k^2 E(k) \left. \frac{\partial f(k)}{\partial t} \right|_{e-ph-pt} = Im(\varepsilon_{intra}) \varepsilon_0 \omega \frac{\mathcal{E}^2}{2} \quad (C.14)$$

Le résultat est tracé en figure I.35, comparé avec des mesures réalisées par ellipsométrie au LOMA par Jean-Michel Rampoux ainsi que plusieurs résultats expérimentaux de la bibliographie. On voit que l'absorption obtenue avec ce formalisme sous-estime d'un facteur 10 l'absorption expérimentale ce qui suggère que d'autres processus de diffusion doivent contribuer et que le formalisme présenté ici est probablement trop simplifié. Cette sous-estimation de l'absorption obtenue avec

ce modèle est probablement la raison qui a mené Rethfeld et al. [33] à ajouter une contribution électron-ion-photon à l'absorption qui n'affecte pas la constante de couplage, mais aurait affecté la conductivité thermique si le transport avait été considéré.

On montre aussi le résultat de la résolution classique de l'équation de Boltzmann qui donne le même résultat que le modèle de Drude en prenant la fréquence de collision des porteurs à l'énergie de Fermi calculée avec l'expression B.25. Ce résultat classique semble donner un bien meilleur accord avec les résultats des mesures ce qui est assez troublant. On note aussi que les résultats classique et quantique suivent la même loi d'échelle alors que les processus sont de nature profondément différente. On en explique la raison en traitant la limite classique du formalisme quantique.

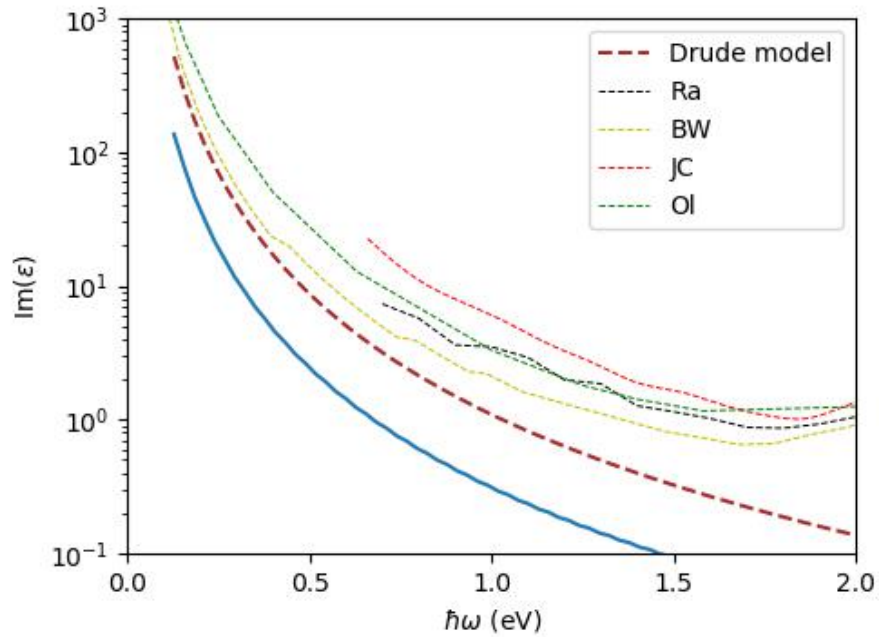


FIGURE I.35 – La courbe bleue représente la fonction diélectrique intrabande obtenue avec l'équation C.14 comparée au résultat obtenu avec la résolution classique de l'équation de Boltzmann (C.8, Drude model) et aux résultats expérimentaux de Jean-Michel Rampoux obtenus au LOMA par ellipsométrie (Ra), les résultats de Babar et Weaver (BW) [70], de Johnson et Christy (JC) [67] ainsi que ceux de Olmon (Ol) [88].

C.3 La limite classique de l'approche quantique

Le processus d'absorption décrit ici paraît considérablement différent de celui imaginé par Drude que l'on a décrit dans la partie A.5, et plus complètement dans la partie C.1. Néanmoins, on sait que les propriétés optiques que l'on a obtenues avec ces modèles sont très satisfaisants sur une large gamme optique. On peut donc s'interroger tant les processus que l'on vient de décrire semblent différents.

On pourrait en effet s'attendre à un régime où $\hbar\omega$ serait très petit, pour lequel les descriptions classiques seraient valables et pour lequel on obtiendrait les propriétés optiques décrites en A.5,

tandis que pour un $\hbar\omega$ suffisamment grand, on obtiendrait une partie imaginaire de la permittivité complètement différente, que l'on ne pourrait expliquer qu'avec le formalisme que l'on vient de décrire. On montre ici que le formalisme que l'on vient de décrire tend vers la même loi que la loi classique en $\omega \rightarrow 0$ et que quand $\hbar\omega \gg k_B T_e$ mais assez petit par rapport à l'énergie de Fermi le formalisme d'absorption de photon que l'on vient de décrire donne toujours la même loi d'échelle.

On appelle μ le cosinus de l'angle de diffusion entre k_1 et k_2 et μ' celui de l'angle entre q et l'axe portant le champ. On appelle $f_i = f(\mathbf{k}_i)$ et $E_i = E(\mathbf{k}_i)$. En effectuant un développement limité à l'ordre 1 de la fonction de Bessel et en considérant que la température du réseau est significativement plus importante que la température de Debye si bien que $n_{\mathbf{q}} + 1 \approx n_{\mathbf{q}}$ on obtient :

$$\left. \frac{\partial f(k_1)}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}, l=\pm 1} M_q^2 ((1-f_1) f_2 n_{\mathbf{q}} - f_1 (1-f_2) n_{\mathbf{q}}) \left(\frac{eq\mathcal{E}\mu'}{2m\omega^2} \right)^2 \delta(E_1 - E_2 - E_q + l\hbar\omega) \quad (\text{C.15})$$

Comme dans l'équation (17) de Dumke [36], l'opérateur d'absorption de photon contient un terme en $(\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{a}})^2$, $\hat{\mathbf{a}}$ étant la direction de polarisation.

En passant à la limite $\hbar\omega \rightarrow 0$ $E_q \rightarrow 0$ ou $\hbar\omega \ll k_B T_e$ et $E_q \ll k_B T_e$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(k_1)}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} &= \frac{2\pi}{8\pi^3 \hbar} \int d\mathbf{k}_2 M_q^2 ((f_2 - f_1) n_{\mathbf{q}} \left(\frac{eq\mathcal{E}\mu'}{2m\omega^2} \right)^2 \delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega) \\ &\quad + (f_2 - f_1) n_{\mathbf{q}} \left(\frac{eq\mathcal{E}\mu'}{2m\omega^2} \right)^2 \delta(E_1 - E_2 - \hbar\omega)) \quad (\text{C.16}) \end{aligned}$$

Maintenant, notons qu'à terme va calculer l'évolution de l'énergie du gaz d'électron soit :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} = \frac{2}{8\pi^3} \int d\mathbf{k}_1 E(\mathbf{k}_1) \left. \frac{\partial f(k_1)}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} \quad (\text{C.17})$$

On a donc une double intégration, on peut donc échanger les indices sur le deuxième terme, ce qui nous amène à :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} &= \frac{2}{8\pi^3} \int d\mathbf{k}_1 \frac{2\pi}{8\pi^3 \hbar} \int d\mathbf{k}_2 \\ &\quad M_q^2 (E_1 - E_2) n_{\mathbf{q}} (f_2 - f_1) \left(\frac{eq\mathcal{E}\mu'}{m\omega^2} \right)^2 \delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega) \quad (\text{C.18}) \end{aligned}$$

En se plaçant dans l'approximation des petits angles qui bien que grossière pour les diffusions inélastiques des phonons est instructive, on écrit : $q^2 = (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)^2 = k_2^2 + k_1^2 - 2\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{k}_1 = 2k_1^2(1 - \mu)$. De plus, en considérant que l'angle de diffusion est indépendant du champ, on moyenne μ^2 :

$\langle \mu^2 \rangle = 1/3$. On obtient alors :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} = -\frac{4}{24\pi^3} \left(\frac{e\mathcal{E}}{2m\omega^2} \right)^2 \int d\mathbf{k}_1 k_1^2 \frac{2\pi}{8\pi^3 \hbar} \int d\mathbf{k}_2 (1-\mu) M_q^2 \hbar \omega n_q (f_2 - f_1) \delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega) \quad (\text{C.19})$$

En identifiant l'expression classique de fréquence de collision élastique [36] :

$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{8\pi^3} \int (1-\mu) |M_q|^2 \delta(E_1 - E_2) n_q d\mathbf{q}$, en supposant que la fréquence de collision n'est que faiblement affectée par le fait qu'on a $\delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega)$ au lieu de $\delta(E_1 - E_2)$, et en identifiant la densité d'états électronique A.7, on obtient :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} = -\frac{\omega}{\tau} \frac{m_e}{3\hbar} \left(\frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2} \right)^2 \int dE_1 D_e(E_1) E_1 (f(E_1 + \hbar\omega) - f(E_1)) \quad (\text{C.20})$$

Il existe alors deux cas limites pour calculer cette intégrale qui mènent au même résultat. Dans le premier cas qui est celui qu'on appelle le cas classique, on fait tendre $\hbar\omega$ vers zéro. On a alors $(f(E_1 + \hbar\omega) - f(E_1)) = \hbar\omega \frac{\partial f}{\partial E}$. Comme la fonction de distribution est proche d'une Heaviside, la dérivée est une distribution de Dirac. L'intégrale donne alors :

$$\int dE_1 D_e(E_1) E_1 (f(E_1 + \hbar\omega) - f(E_1)) = -\hbar\omega E_F D_e(E_F) = -\hbar\omega \frac{3}{2} n_e \quad (\text{C.21})$$

D'autre part, on peut avoir $\hbar\omega \gg k_B T_e$ si bien qu'il n'est pas possible de faire tendre $\hbar\omega$ vers 0. Mais dans ce cas là, on a $(f(E_1 + \hbar\omega) - f(E_1)) = -1$ si et seulement si $E_F - \hbar\omega < E_1 < E_F$ et $= 0$ sinon. Dans ce cas, l'intégrale s'écrit : $\int dE_1 D_e(E_1) E_1 (f(E_1 + \hbar\omega) - f(E_1)) = -\int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE_1 D_e(E_1) E_1$. Si $\hbar\omega$ est suffisamment petit par rapport à E_F pour qu'on puisse faire un développement limité à l'ordre 0 de l'intégrande, l'intégrale donne alors :

$$\int dE_1 D_e(E_1) E_1 (f(E_1 + \hbar\omega) - f(E_1)) = -\hbar\omega E_F D_e(E_F) = -\hbar\omega \frac{3}{2} n_e \quad (\text{C.22})$$

Dans les deux cas, on obtient finalement :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} = \frac{1}{2} \frac{n_e (e\mathcal{E})^2}{m_e \omega^2} \frac{1}{\tau} \quad (\text{C.23})$$

On retrouve ici le résultat obtenu dans la partie A.5, équation A.32 dans la limite où $\omega \gg \nu$. On voit surtout que la loi d'échelle d'évolution de l'absorption en fonction de ω reste valable quel que soit le formalisme utilisé, si bien qu'on ne peut pas identifier dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique intrabande, une signature spécifique de l'absorption de photons. Naturellement, la complexité a été dissimulée dans le paramètre $1/\tau$ dont on peut s'attendre à ce qu'il dépende fortement de ω . Néanmoins, la loi d'échelle s'explique en considérant que l'élément de matrice varie selon $1/\omega^4$ tandis que les électrons pouvant absorber un photon se trouvent, dans

l'espace des phase, dans une coquille dont l'épaisseur correspond à $\hbar\omega$ et peuvent absorber $\hbar\omega$ si bien que la densité de puissance absorbée est proportionnelle à $\omega^2/\omega^4 \propto 1/\omega^2$.

C.4 Collisions phonons-photons-électron

L'opérateur de collision associé à l'évolution des phonons s'obtient de manière analogue et on ne détaille pas ici les calculs. Nous indiquons simplement que de manière analogue à la collision électron-photon-phonon, nous devons remplacer le terme $\delta(E_1 - E_2 - mE_{\mathbf{q}})$ par le terme $\sum_n J_n^2 \left(\frac{e\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}}{m\omega^2} \right) \delta(E_1 - E_2 - mE_{\mathbf{q}} - n\hbar\omega)$ dans l'équation B.30, ce qui mène avec $\Xi = 1$ si : $\left(\left(\frac{\hbar q}{2m} - \frac{\omega_q}{q} \right) + l \frac{\omega_l}{q} \right) < \frac{\hbar k_1}{m}$, $f_1 = f(E_1)$ et $f_2 = f(E_1 + E_q + l\hbar\omega)$ (le signe devant l importe peu) à :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{2\pi}{2\hbar^3 q} \frac{m}{q} M_q^2 \sum_l \overline{J_l^2} \left(\frac{e\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}}{m\omega^2} \right) \int dE_1 \frac{D(E_1)}{k_1} ((1 - f_1) f_2 (1 + n_q) - f_1 (1 - f_2) n_q) \Xi \quad (\text{C.24})$$

C.5 Exemple de résolution de l'équation de Boltzmann sans transport

On a vu dans le paragraphe C.2 l'effet de l'absorption de photons assisté par phonon sur la fonction de distribution. Le gaz d'électrons augmente son énergie interne en étant dans un état pour lequel aucune température ne peut être clairement définie. Afin d'étudier l'effet de cette excitation sur la fonction de distribution, en particulier sur la relaxation électron-phonon mais aussi pour visualiser l'effet de la dynamique associée à la relaxation par collisions électrons-électrons, on résout numériquement l'équation de Boltzmann pour les électrons et les phonons :

$$\begin{cases} \frac{\partial f(E)}{\partial t} &= \left. \frac{\partial f(E)}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} + \left. \frac{\partial f(E)}{\partial t} \right|_{e-ph} + \left. \frac{\partial f(E)}{\partial t} \right|_{e-e} \\ \frac{\partial n_L(q)}{\partial t} &= \left. \frac{\partial n_L(q)}{\partial t} \right|_{ph-e-pt} + \left. \frac{\partial n_L(q)}{\partial t} \right|_{ph-e} \end{cases} \quad (\text{C.25})$$

Nous résolvons numériquement l'équation de Boltzmann pour une pompe de durée à mi hauteur 200 fs. Cette résolution nous permet d'obtenir la fonction de distribution électronique au cours du temps à partir de laquelle nous extrayons les propriétés optiques de l'échantillon au cours du temps à l'aide du modèle de Rosei décrit dans le paragraphe A.5, et donc, le signal de thermoréfectance.

Signal de thermoréfectance

La figure I.36a) représente schématiquement une expérience de thermoréfectance résolue en temps (les détails sur le dispositif expérimental utilisé au LOMA sont donnés en annexe B). Une impulsion laser pompe de longueur d'onde 800 nm et de durée à mi hauteur 200 fs dépose une partie de son énergie dans un échantillon d'or, typiquement un film mince. En déposant son énergie, elle va modifier les propriétés optiques de l'échantillon. Une impulsion sonde synchronisée avec la pompe dont le délai avec celle ci est piloté avec une ligne à retard est envoyée sur

l'échantillon afin de sonder l'évolution au cours du temps des propriétés optiques de l'échantillon. La figure I.36b) montre en unités arbitraires la variation relative de réflectivité au cours du temps sondée par une sonde de durée à mi-hauteur 200 fs et de longueur d'onde centrale 490 nm. La courbe noire représente (en unités arbitraire) le profil temporel de l'intensité de la pompe éclairant l'échantillon sondé. Nous observons une montée rapide consécutive à l'impulsion

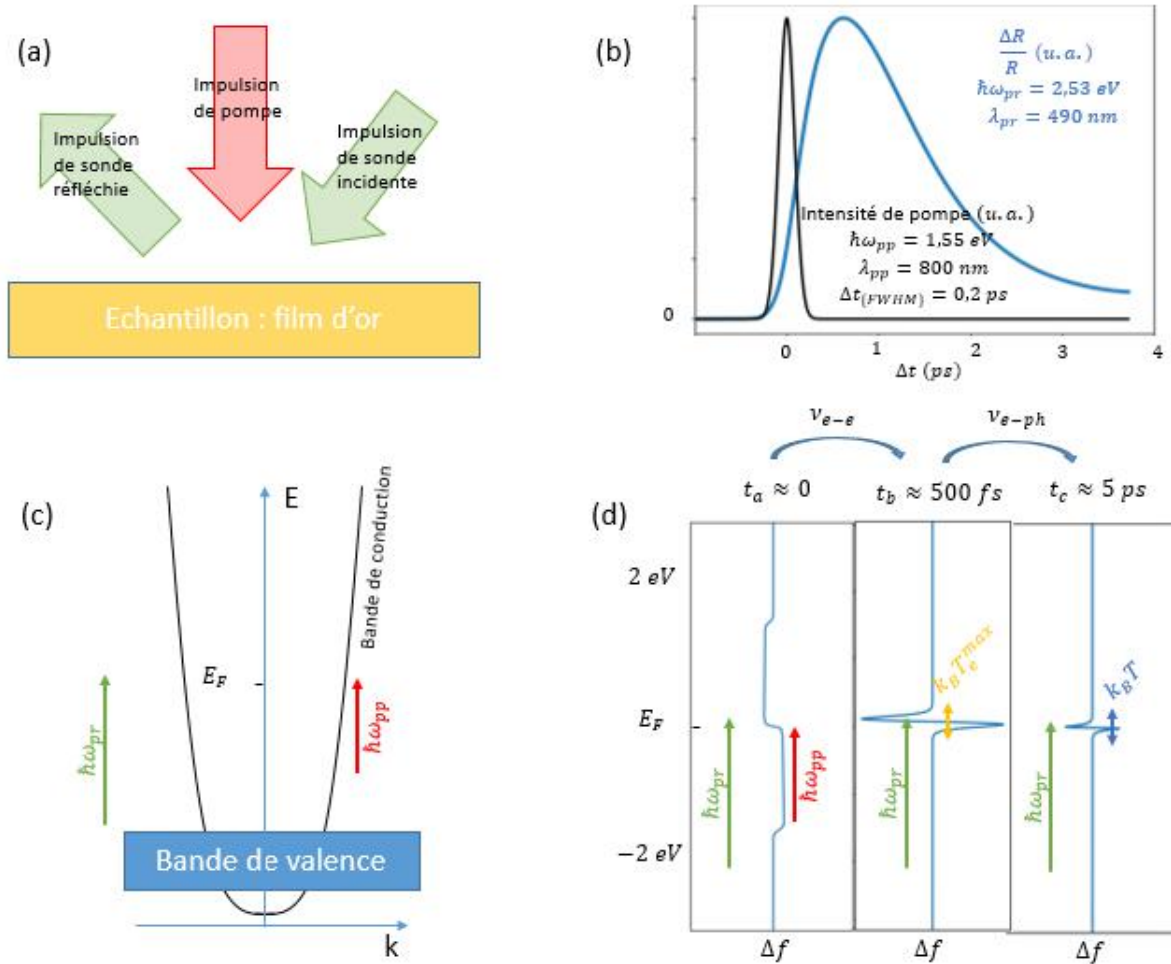


FIGURE I.36 – Expérience pompe sonde typique. a) représentation schématique d'une expérience pompe-sonde : une pompe excite un échantillon qui est sondé par une impulsion de sonde dont le délai avec la pompe est contrôlé par une ligne à retard. Les variations relatives d'intensité de la sonde réfléchie sont corrélées à des modifications de l'échantillon induites par la pompe. b) en bleu variation de la réflectivité en unités arbitraires d'un film de 60 nm pour une énergie de pompe déposée de $0,05 \text{ nJ}/\mu\text{m}^3$ avec une pompe de longueur d'onde 800 nm, et une sonde à 490 nm. La courbe noire représente schématiquement l'éclairement de la pompe au cours du temps, dont la durée à mi hauteur est 200 fs. c), représentation schématique de la structure de bande de l'or. On représente que l'énergie d'un photon de pompe est insuffisante pour exciter des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction, mais que la sonde est accordée ici entre la bande de valence et la bande de conduction juste au dessus de l'énergie de Fermi. d) évolution de l'allure de la fonction de distribution au cours du temps si on suppose une pompe de durée infinitésimale.

de pompe mais qui n'est pas nécessairement instantanée. En effet, pour une impulsion de 200 fs,

le maximum de signal n'est obtenue qu'après 600 fs de montée environ. Dans un second temps, le signal diminue lentement sur une durée de l'ordre de quelques picosecondes jusqu'à environ 10% de l'amplitude du signal.

La montée traduit un chauffage du gaz d'électrons et une thermalisation par collisions électron-électron, tandis que la descente traduit un refroidissement du gaz d'électrons induit par les collisions électron-phonon. La descente atteint un plateau lorsque la température du gaz d'électrons égale la température du gaz de phonons [61].

L'interprétation du signal se fait à l'aide de la figure I.36c) qui représente schématiquement la structure de bande décrite plus en détail dans le paragraphe A.5. La sonde est accordée sur une transition résonnante entre la bande de valence complètement remplie et un état d'énergie situé quelques meV au dessus de l'énergie de Fermi partiellement rempli. En raison du principe d'exclusion de Pauli, plus cet état d'énergie situé à quelques meV au dessus de l'énergie de Fermi est rempli, moins la sonde sera absorbée et plus la réflectivité de l'échantillon sera grande. La figure I.36d) représente la perturbation de la fonction de distribution électronique induite par les différents processus collisionnels décrits dans le paragraphe B :

- (i) pendant l'irradiation, la pompe rend le gaz d'électrons dans un état dans lequel aucune température ne peut être définie rigoureusement en raison de l'absorption de photons par transitions intra-bande assistées par phonons. La perturbation de la fonction de distribution induite par la pompe est large et de faible amplitude : la sonde ne subit pas de forte variation de réflectivité car la population d'électrons à quelques meV au dessus de l'énergie de Fermi n'est que faiblement affectée par cette perturbation. Le temps de thermalisation dans l'or est généralement considéré comme étant ≈ 500 fs.
- (ii) sur une durée de l'ordre de plusieurs centaines de femtosecondes, les collisions électron-électron thermalisent le gaz d'électrons et l'amplitude de la perturbation de la fonction de distribution augmente tandis que sa largeur qui était de l'ordre de $\hbar\omega_{pp}$ devient de l'ordre de $k_B T_e$, soit entre 10 et 100 fois moins. Le taux d'occupation d'électrons à quelques meV au dessus de l'énergie de Fermi a atteint son maximum et le signal de thermoréfectance est maximal.
- (iii) sur une durée de quelques picosecondes, l'énergie du gaz d'électrons est transmise vers le gaz de phonons jusqu'à l'équilibre thermodynamique quand les températures des électrons et des phonons sont identiques. La chaleur spécifique des électrons $\approx 100\times$ plus petite que celle des phonons, la température finale est bien plus petite que la température maximale des électrons, et le taux d'occupation à quelques meV au dessus de l'énergie de Fermi a diminué du fait de la diminution de la température électronique. Le signal de thermoréfectance diminue.

Effets des différentes collisions sur la relaxation de la fonction de distribution

Pour bien comprendre l'effet des différents processus sur la relaxation de la fonction de distribution, on perturbe une fonction de distribution électronique initialement thermalisée par un chauffage par des collisions électron-photon-phonon pendant une durée infinitésimale (un pas de

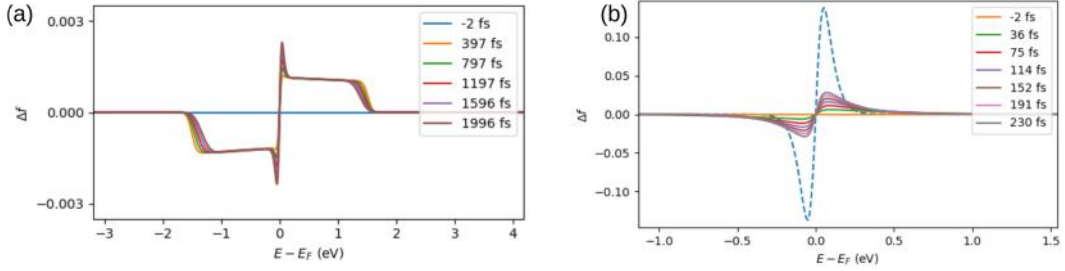


FIGURE I.37 – *Effet des fréquences de collisions sur la perturbation de la fonction de distribution. Dans les deux cas, on a appliqué un terme source en forme carrée sur une durée de 10 fs centrée en zéro. On trace la forme de la perturbation de la fonction de distribution en fonction du temps en appliquant en a) les collisions électron-phonon seulement et en b), les fréquences de collision électron-électron seulement. La courbe en tirets bleus représente la forme en amplitude réelle de la perturbation thermalisée que vers laquelle on doit converger dans l'hypothèse adiabatique électronique. La température électronique a alors augmenté de 545 K.*

temps numériquement). On regarde alors l'effet des deux processus de collisions sur la relaxation, soit d'une part l'effet des collisions électron-phonon, et d'autre part les collisions électron-électron. Les résultats sont présentés en figure I.37a) et b) où on présente respectivement l'évolution de la perturbation de la fonction de distribution en fonction du temps due à des collisions électron-phonon uniquement et à des collisions électron-phonon. On voit que les fréquences de collisions électron-phonon bien qu'elles soient nettement plus grandes à proximité de l'énergie de Fermi, lissent lentement la perturbation par rapport aux collisions électron-électron. On explique cet effet par la faible énergie des phonons par rapport à l'énergie des électrons. L'énergie d'un phonon est plus petite que l'énergie de Debye, soit bien plus petite que les énergies typiques échangées lorsque un électron a une énergie supérieure à l'énergie de Fermi de l'ordre de $\hbar\omega$. La vitesse à laquelle un électron perd son énergie s'écrit alors $S_{e-ph}E_D$ tandis que l'énergie perdue par un électron lors d'une collision électron-électron s'écrit $S_{e-e}\alpha\hbar\omega$ où α est une fraction de l'ordre du dixième.

Ces comportements et notamment ces temps de montée ont été largement commentés dans la littérature [32, 68].

D L'équation de diffusion, une limite asymptotique de l'équation de Boltzmann

Dans la section C, nous avons utilisé l'approche P_1 pour traiter le chauffage classique induit par un champ électrique externe au milieu. Cette approximation de faible anisotropie de la fonction de distribution électronique nous a permis de résoudre analytiquement l'équation de Boltzmann (Eq. (B.2)) et de retrouver le modèle classique de Drude présenté dans la section A. Dans cette section, nous utilisons la même approche pour résoudre le terme de transport dans l'Eq. (B.2). Cette approche nous permet de retrouver le modèle de Cattaneo-Vernotte [47, 48], puis l'équation de diffusion de Fourier. Elle nous permet de faire le lien explicite entre opérateur de collisions tels que décrits dans la section B et la conductivité thermique d'un métal qui est bien connue expérimentalement, et ainsi, apporter un autre critère de validation du formalisme des opérateurs de collisions de la littérature. Nous montrons que ces formalismes échouent à rendre compte de la conductivité thermique.

D.1 Limite des petits gradients par rapport au libre parcours moyen

Pour pouvoir traiter le terme de transport dans l'Eq. (B.2) nous devons considérer que la fonction de distribution devient anisotrope. C'est à cette seule condition qu'il peut y avoir un flux de chaleur. De manière analogue à ce qui était décrit dans la section C nous développons la fonction de distribution sur les polynômes de Legendre (P_N), ce qui revient à développer la fonction de distribution sur les harmoniques sphériques à symétrie azimutale. La troncature du développement à l'ordre $N=1$ est valable si la taille caractéristique sur laquelle la fonction de distribution évolue est grande par rapport au libre parcours moyen des porteurs. Cette approche n'est pas valable dans le cas de l'effet de peau ($\lambda_{\text{peau}} \approx l_{MFP}$) et nous irons au delà de ce développement dans le chapitre III lorsqu'il sera question de modéliser des systèmes réalistes. Cette approche a néanmoins l'intérêt de montrer comment le modèle à deux température est une limite asymptotique de système d'équation B.2 et donc de valider (ou pas) le formalisme de calcul des opérateurs de collisions.

Dans le cas où l'anisotropie est très faible, une description de la dépendance angulaire de la fonction de distribution s'arrêtant à $N = 1$ est donc satisfaisante. En négligeant le terme de force dans l'Eq. (B.2) nous obtenons de manière analogue à ce qui était décrit dans la section C avec $f(k, \theta) = f_0(k) + f_1(k) \cos \theta$ le système d'équations :

$$\begin{cases} \partial_t f_0(k) + \frac{1}{3} v \partial_z f_1(k) = (1 - f_0(k)) S_e^+(k) - f_0(k) S_e^-(k) \\ \partial_t f_1(k) + v \partial_z f_0(k) = -f_1(k) S_e(k) \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

D.2 Modèle de Cattaneo-Vernotte

Si on s'intéresse au transport d'énergie moyen, nous pouvons alors multiplier la première équation du système (D.1) par l'énergie des électrons et la deuxième par l'énergie, et la composante

de vitesses le long de l'axe \mathbf{e}_z : $v \cos \theta$, et intégrer le système sur tous les états :

$$\begin{cases} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} + \frac{1}{3} \frac{1}{\pi^2} \int dk k^2 E(k) v(k) \frac{\partial f_1(k)}{\partial z} = \partial_t \langle E \rangle|_{e-ph} + \partial_t \langle E \rangle|_{e-pt-ph} \\ \partial_t \frac{1}{3\pi^2} \int dk k^2 E(k) v(k) f_1(k) + \frac{1}{3} \frac{\partial \langle vE \rangle}{\partial z} = -\frac{1}{3\pi^2} \int dk k^2 S(k) E(k) v(k) f_1(k) \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

dans laquelle nous identifions le flux d'énergie dans la direction \mathbf{e}_z :

$$\begin{aligned} \langle \phi_z \rangle &= \frac{2}{8\pi^3} \iiint dk k^2 d\phi d\theta \sin \theta E(k) f(\mathbf{k}) \mathbf{v}(k) \cdot \mathbf{e}_z \\ &= \frac{2}{8\pi^3} \iiint dk k^2 E(k) v(k) d\phi d\theta \sin \theta \cos \theta f(k) \\ &= \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{3} \int dk k^2 E(k) v(k) f_1(k) \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

De même, nous définissons une fois de plus la densité d'énergie moyenne $\langle E \rangle$ du gaz d'électrons :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{2}{8\pi^3} \iiint dk k^2 d\phi d\theta \sin \theta E(k) f(\mathbf{k}) \\ &= \int dE D(E) E f_0(E) \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

où $D(E)$ est la densité d'états du gaz d'électrons. Notons que l'information du flux d'énergie est portée par f_1 tandis que l'information des densité d'énergie est portée par f_0 . On obtient le même résultat pour les flux et densités de charges. Nous obtenons ainsi le système d'équation du modèle de Cattaneo-Vernotte [47, 48] :

$$\begin{cases} \partial_t \langle E \rangle + \partial_z \langle \phi_z \rangle = \partial_t \langle E \rangle|_{e-ph} + \partial_t \langle E \rangle|_{e-pt-ph} \\ \partial_t \langle \phi_z \rangle + \frac{v_{mean}^2}{3} \partial_z \langle E \rangle = -S_{mean} \langle \phi_z \rangle \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

où S_{mean} est une fréquence de collision moyenne, et v_{mean} une vitesse moyenne des porteurs. Dans le cas $T_e \ll E_F$, ce sont les électrons thermiques situés au voisinage de l'énergie de Fermi qui pilotent le transport. Nous pouvons alors estimer $S_{mean} \approx S_F$ la fréquence de collision des électrons thermiques situés aux voisinage de l'énergie de Fermi et $v_{mean} = v_F$ la vitesse de Fermi. Notons qu'en l'absence de terme source (c'est à dire $\partial_t \langle E \rangle|_{e-ph} + \partial_t \langle E \rangle|_{e-pt-ph} = 0$), la première équation du système D.5 est une équation de conservation de l'énergie, valable même quand la fonction de distribution n'est pas thermalisée. Nous noterons au chapitre III que ces lois de conservation ne sont évidemment pas limitées à une troncature à l'ordre 1 du développement en polynôme de Legendre.

D.3 Équation de diffusion de Fourier

Nous avons déjà montré dans le chapitre I que $\partial_t \langle E \rangle|_{e-pt-ph} = \frac{\omega \text{Im}(\epsilon) \epsilon_0 \mathcal{E}^2}{2}$ pour le terme de chauffage, que $\partial_t \langle E \rangle|_{e-ph} = G_{e-ph}(T_{ph} - T_e)$ pour le couplage électron phonon pour des distributions thermalisées. Puisque nous nous intéressons au transport, nous considérons dans un souci de simplification $\partial_t \langle E \rangle|_{e-ph} + \partial_t \langle E \rangle|_{e-pt-ph} = 0$. Ces termes pouvant être aisément réintroduits dans le modèle pour une description plus complète.

Le modèle de Cattaneo-Vernotte, décrit par le système d'équations paraboliques (D.5), a été proposé pour résoudre l'apparent paradoxe de l'équation de Fourier dans laquelle le flux et le gradient sont simultanés et où la relation de causalité n'apparaît pas (équation hyperbolique)

[47, 48]. Nous voyons que si les temps caractéristiques d'évolution des grandeurs physiques sont grands devant le temps de vol libre des électrons de Fermi ($1/S_F$), alors nous pouvons écrire $\partial_t \langle \phi_z \rangle = 0$, c'est à dire que le flux s'adapte instantanément aux gradients d'énergie, ce qui mène à l'équation suivante :

$$\partial_t \langle E \rangle + \frac{v_F^2}{3S_F} \partial_z^2 \langle E \rangle = 0 \quad (\text{D.6})$$

où nous reconnaissons l'équation de diffusion hyperbolique de Fourier. En effet, en considérant une distribution thermalisée, nous pouvons faire apparaître la température électronique (en notant que $\partial \langle E \rangle = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T_e} \partial T_e = C_e(T_e) \partial T_e$ avec $C_e(T_e)$ la chaleur spécifique électronique) et ainsi, obtenir l'équation de Fourier présentée dans la section A :

$$\partial_{T_e} \langle E \rangle \partial_t T_e + \partial_z \frac{v_F^2}{3S_F} \partial_{T_e} \langle E \rangle \partial_z T_e = 0 \quad (\text{D.7})$$

Nous pouvons alors résumer les hypothèses principales menant de l'équation de Boltzmann à l'équation de Fourier :

- faible anisotropie de $f(\mathbf{k})$ pour que le modèle P_1 menant à l'Eq. D.1 soit valide. Ce qui implique que les distances caractéristiques sur lesquelles existent les gradients sont longs devant les libres parcours moyens des électrons.
- le flux répond instantanément au gradient de température ce qui implique des temps d'évolution lents devant les temps de vol libre des particules.

Pour étudier des temps plus courts que le temps de vol des particules avec des gradients sur des distances plus petites que le libre parcours moyen, le modèle de Cattaneo-Vernotte peut être employé. Dans les cas qui nous intéressent, les temps d'évolution sont de l'ordre des impulsions de sonde et de pompe soit de 20 à 200 fs, soit du même ordre ou sensiblement plus longs que les temps de vol libres (≈ 40 fs), mais les distances caractéristiques des gradients sont plus petits que les libres parcours moyens (longueur de pénétration ≈ 15 nm contre libre parcours moyen ≈ 35 nm). Nous n'utiliserons donc pas le modèle de Cattaneo-Vernotte. De plus, la température n'étant pas définie aux temps courts, nous allons utiliser l'approche P_n pour résoudre l'équation de Boltzmann.

D.4 Opérateurs de collisions et conductivité thermique

Nous pouvons maintenant comparer la conductivité thermique expérimentale de l'or [59] à celle obtenue avec les Eq. (D.7) et (D.5) en utilisant les formalismes de calcul des opérateurs de collisions de la littérature présentés dans la section B. Les résultats sont synthétisés dans le tableau I.3. Le meilleur accord avec les valeurs expérimentales est obtenu avec les calculs *ab initio* ($\approx 10\%$ avec [78] contre 70% avec [42]). Ce résultat montre que les modèles basés sur l'approximation des électrons libres pour les électrons et le modèle de Debye pour les phonons, bien que donnant un très bon accord pour l'évolution du signal de réflectivité sur des nanoparticules et films minces [32, 89, 42, 43, 68] est incomplet et insuffisant pour traiter le transport.

TABLE I.3 – Comparaison entre la conductivité thermique obtenue avec les opérateurs de collisions de la littérature

Valeur expérimentale [59]	[42] avec écranage réduit	[42] sans écranage réduit	calculs <i>ab initio</i> [78]
330 W/m ² /K	550 W/m ² /K	780 W/m ² /K	300 W/m ² /K

E Synthèse

Nous avons introduit et détaillé les éléments de physique du solide donnant les premiers éléments permettant d'appréhender les phénomènes que nous allons décrire. Nous avons introduit les gaz d'électrons et de phonons, et introduit leurs propriétés thermiques et optiques. Nous avons présenté le formalisme de Rosei permettant de calculer la permittivité et donc la réflectivité du métal en fonction de la température électronique et plus généralement de la fonction de distribution électronique. Nous avons présenté l'équation de Boltzmann qui permet de traiter la dynamique électronique hors équilibre thermodynamique ainsi que le formalisme fréquences de collisions qui doit nous permettre d'avoir une description rigoureuse de l'échantillon à des échelles de temps pour lesquelles le modèle à deux températures atteint ses limites.

Nous avons explicité notre positionnement vis-à-vis des différents formalismes rencontrés dans la littérature permettant de calculer les fréquences de collisions. Nous avons montré que les formalismes présentés se plaçant dans le cadre de l'approximation des électrons libres et donc des bandes paraboliques, ne permettaient pas de rendre compte de manière satisfaisante ni de l'absorption de photons ni de la conductivité thermique. Le lien entre conductivité thermique et opérateurs de collisions a été rigoureusement établi en montrant comment obtenir l'équation de diffusion de Fourier à partir de l'équation de Boltzmann. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus avec les modèles de la littérature de type [43] et [34] sont synthétisés dans le tableau I.4. La puissance absorbée calculée avec ce formalisme est inférieure aux résultats de mesures d'environ un ordre de grandeur. Nous avons montré que l'absorption dite résistive présente les mêmes lois d'échelles que l'absorption assistée par phonon, nous avons montré que les deux termes sont des cas limites (classique et quantique) d'un même phénomène d'absorption. Dans le prochain chapitre, nous présentons un formalisme ayant pour but de

TABLE I.4 – Synthèse des résultats obtenus avec les formalismes de calcul des opérateurs de collisions de la littérature [42] comparés avec les valeurs expérimentales (références dans le tableau).

	$\varepsilon(\lambda = 800 \text{ nm})$	constante de couplage (10 ¹⁶ W/m ³ /K)	Conductivité thermique (W/m ² /K)
Littérature	0,7-1,5 [70]-[67]	2-3 [61]-[77]	330 [59]
Formalisme issu de [42]	0,05	2,5	550

prendre en compte les processus Umklapp de manière semi-empirique. Ce formalisme se placera dans l'approximation des bandes isotropes, au même titre que l'approximation des bandes paraboliques. Cette approximation se justifie par les durées des impulsions de pompe et de sonde

(≈ 100 fs) significativement plus longues que les temps de vol libre (≈ 25 fs). En raison de ces temps caractéristiques des expériences, les collisions sont suffisamment importantes pour que le comportement puisse être décrit par un comportement moyen, et donc, des bandes isotropes.

Chapitre II

Dynamique électron-photon-phonon dans un échantillon sans transport

Sommaire

A	Collision électron-phonon Umklapp	107
A.1	Diffusion hors de la première zone de Brillouin : U_1	107
A.2	Diffusion U_2	110
B	Collision électron-photon-électron Umklapp U_1	116
B.1	Collision de deux électrons en présence d'un champ extérieur	117
B.2	Absorption de photons lors de collision électron-électron Umklapp	118
B.3	Distribution des porteurs	120
C	Ajustement des paramètres $\alpha_{e-ph} U$ et $\alpha_{e-pt-e} U$	121
C.1	Ajustement du paramètre $\alpha_{e-ph} U$	122
	Fréquences de collisions électron-phonon	123
	Constantes de couplage	123
	Fréquences de collisions et conductivité thermique	125
	Contributions des collisions électron-photon-phonon à $Im(\epsilon_{intra})$	126
C.2	Ajustement du paramètre $\alpha_{e-pt-e} U$	129
D	Coefficient de thermoréfectance intra-bande	131
D.1	Collisions électron-photon-phonon : κ_{ph}	132
D.2	Collisions électron-photon-électron : κ_e	133
E	Comparaison avec expériences de thermoréfectance	135
E.1	Expérience	135
E.2	Conditions de simulations	136
E.3	Non linéarité de $ \Delta R/R _{max}$ avec ΔT_e	137
	Calibrage du coefficient de thermoréfectance à partir du modèle de Rosei et des calculs Boltzmann	137
	Impossibilité du calibrage à partir du modèle à deux températures	140
E.4	Étude en puissance et en longueur d'onde du $\Delta R/R$ normalisé	142
	Fluences élevées, $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$	143

Jusqu'à présent, nous avons traité la diffusion des électrons et des phonons en faisant deux grandes approximations. La première est que la diffusion dans l'espace des phases des électrons se fait dans la première zone de Brillouin qui est considérée comme suffisamment grande pour que les processus de collisions ne dépendent pas de la périodicité des relations de dispersion. Or, quatre vecteurs d'onde caractéristiques k_D , k_F , k_0 et $G/2$ (respectivement les vecteurs d'onde de Debye et de Fermi, d'écrantage de Thomas-Fermi, et le vecteur délimitant la première zone de Brillouin) sont de dimensions comparables. Les valeurs obtenues avec les paramètres et le formalisme présenté dans le chapitre I sont données dans le tableau II.1. Dans le cas où $G/2$ serait

TABLE II.1 – Vecteurs d'onde permettant de caractériser les processus de collisions dans l'or.

vecteur d'onde :	$G/2$	k_F	k_D	k_0
	réseau réciproque	Fermi	Debye	Écrantage
valeur (10^{10} m^{-1}) :	1,5	1,2	1,5	0,9

considérablement plus grand que les autres vecteurs d'onde, la première zone de Brillouin pourrait être considérée infinie sans que les processus de collisions ne soient significativement affectés. Cette raison à elle seule est suffisante pour aller au delà de l'approximation des électrons libres et des bandes paraboliques que nous avons présentée au chapitre I. Nous avons en plus montré que cette approximation menait à une sous-estimation de l'absorption de photon intrabande ainsi qu'à une surestimation de la conductivité thermique. Dans ce chapitre, nous allons au-delà de ces approximations en développant un formalisme de calcul des collisions Umklapp.

Nous présentons dans les section A et B un formalisme semi-empirique original permettant de tenir compte de la diffusion Umklapp sans augmenter de manière importante la complexité et le coût numérique des calculs. Cette approche nous permet notamment d'introduire un traitement différencié original des phonons transverses et longitudinaux. L'impact de cet état hors-équilibre phonons-phonons sur le signal de réflectivité est analysé et étudié, en particulier sur les temps longs.

Dans la section C, nous montrons comment ont été déterminés les deux paramètres d'ajustement sur lesquels repose le formalisme semi-empirique original proposé dans les sections A et B. Ces paramètres sont déterminés par ajustement sur la constante de couplage électron-phonon de l'or, la partie imaginaire de la permittivité intrabande et la conductivité thermique de l'or. Nous montrons que ces deux seuls paramètres permettent d'obtenir un bon accord sur ces trois propriétés optiques et thermiques de l'or.

Dans la section D les coefficients de thermoréfectance intra-bande sont calculés à l'aide de ce formalisme. Des variations importantes des coefficients de thermoréfectance avec la température électronique sont prédits, tandis qu'ils sont montrés indépendants de la température du réseau sur la plage de températures d'intérêt pour les expériences que nous souhaitons modéliser.

Dans la section E, les modélisations sont menées pour simuler la réponse d'un film de 60 nm dans une expérience pompe-sonde en incidence normale. Les modélisations sont comparées à des

résultats expérimentaux obtenus localement au LOMA pour réaliser une étude en puissance et en longueur d'onde originale de la dynamique temporelle du signal de réflectivité sur des échelles de temps 100 fs. Un bon accord est obtenu ce qui permet de valider les formalismes des opérateurs de collisions présentés dans les sections A et B. D'autre part, cette étude met en évidence une forte non linéarité du signal avec l'énergie déposée et avec la variation de température électronique. Cette non linéarité impose de prendre beaucoup de précautions sur l'interprétation de la dynamique observée en fonction de la longueur d'onde de sonde. Nous montrons que même après thermalisation interne du gaz d'électrons ($t > 500$ fs), le signal mesuré ne peut être interprété comme une combinaison linéaire de ΔT_e et ΔT_{ph} .

A Collision électron-phonon Umklapp

Le modèle présenté dans le chapitre I avait comme résultat de sous-estimer les fréquences de collision électron-phonon, ainsi que l'absorption. Nous présentons ici les processus de diffusion qui ne peuvent être calculés exactement dans l'approximation des bandes paraboliques et isotropes puisqu'ils font intervenir la périodicité des relations de dispersion des électrons. Il sont malgré tout estimés et nous expliquons pourquoi il comblent les lacunes du modèle présenté dans le chapitre I.

Nous allons dissocier et traiter deux types de diffusion électron-phonon Umklapp. La première (U_1), présentée dans la sous-section A.1 est celle pour laquelle l'électron est diffusé hors de la première zone de Brillouin (vers la deuxième zone). Nous présentons un formalisme semi-empirique original pour traiter ce terme qui nécessite un paramètre d'ajustement que nous appelons α_{e-ph} . Nous montrerons comment nous avons déterminé la valeur de ce paramètre sans dimension dans la section C. Dans la sous-section A.2, nous montrons que la diffusion sur les hautes fréquences spatiales des phonons induites par la périodicité du réseau (U_2) peut induire d'autres types de diffusion telles que la diffusion par les phonons transverses qui est interdite autrement. L'effet de ce processus peut s'interpréter comme une augmentation de l'élément de matrice permettant de calculer l'opérateur de collision électron-phonon. La prise en compte de ce processus augmente la fréquence de collision électron-phonon, la constante de couplage électron-phonon ainsi que $Im(\varepsilon_{intra})$. Le formalisme présenté ici pour calculer l'effet de ce processus est original.

A.1 Diffusion hors de la première zone de Brillouin : U_1

Pour calculer les fréquences de collisions électron-phonon dans la partie IB nous sommes partis de l'expression :

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{l=\pm 1, \mathbf{q}} |g_{L,\mathbf{q}}|^2 [\delta(E(\mathbf{k} + l\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - lE_{ph}^L(\mathbf{q})) F(\mathbf{k}, \mathbf{k} + l\mathbf{q}, \mathbf{q})] \quad (\text{A.1})$$

où $g_{L,\mathbf{q}}$ désigne l'élément de matrice de transition induit par un phonon longitudinal de vecteur d'onde \mathbf{q} , \mathbf{k} le vecteur d'onde électronique, $E(\mathbf{k})$ l'énergie d'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} ,

$E_{ph}^L(\mathbf{q})$ l'énergie d'un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} et F le produit des fonctions de distribution électroniques et phononiques permettant de tenir compte du principe d'exclusion de Pauli ainsi que de l'émission spontanée de phonons.

Dans la suite du calcul, nous avons appliqué la relation parabolique $E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m}$. Cependant, cette relation est valable uniquement si $\mathbf{k} + \mathbf{q} \in BZ_1$ (BZ_n désigne la $n^{\text{ième}}$ zone de Brillouin). Nous avons donc fait l'approximation que l'électron ne pouvait être diffusé que dans la première zone de Brillouin. Cette approximation se justifie si le vecteur d'onde échangé est suffisamment petit par rapport à k et $G/2$ qui délimite les bords de la zone de Brillouin. Or, dans les cas d'intérêt, $k \approx k_F$ le vecteur d'onde de Fermi qui est du même ordre de grandeur que $G/2$, tandis que les phonons appartenant à la première zone de Brillouin vérifient $q \in [0, G/2]$. Les phonons étant écrantés par les électrons libres, le vecteur d'onde typique d'un phonon pouvant induire une transition est k_{TF} , le vecteur d'onde de Thomas Fermi qui est aussi du même ordre que $G/2$. Nous avons donc $k \approx q \leq G/2$, de sorte qu'il n'y a aucune raison de se restreindre à la première zone de Brillouin.

Dans le cas où $\mathbf{k} + \mathbf{q} \in BZ_2$, nous devrions écrire en première approximation $E(\mathbf{k} + \mathbf{q} \in BZ_2) = \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{G})^2}{2m}$, avec \mathbf{G} le vecteur du réseau réciproque de translation de BZ_1 vers BZ_2 , et le calcul fait alors apparaître quatre angles supplémentaires, les deux angles zénithaux et azimutaux d'orientation de \mathbf{k} par rapport à \mathbf{G} ainsi que ceux de \mathbf{q} par rapport à \mathbf{G} . Nous aurions alors dû séparer la somme sur $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ en deux sommes différentes. Une somme sur $\mathbf{k} + \mathbf{q} \in BZ_1$ et une deuxième sur $\mathbf{k} + \mathbf{q} \in BZ_2$.

Nous proposons une résolution approchée du calcul de ce processus de diffusion schématisé en figure (II.1). L'état final est l'état \mathbf{k}'_2 et le moment échangé est $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k} = (k'_1 + G)\mathbf{e}_2 - \mathbf{k} = \mathbf{q}$. Nous séparons donc l'opérateur de diffusion associé aux collisions électron-phonon en deux termes :

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph} = \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph|BZ_1} + \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph|BZ_2} \quad (\text{A.2})$$

où :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph|BZ_1} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{l=\pm 1, \mathbf{q}|\mathbf{k}+l\mathbf{q} \in BZ_1} |g_{L,\mathbf{q}}|^2 \\ &\quad \times [\delta(E(\mathbf{k} + l\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - lE_{ph}^L(\mathbf{q})) F(\mathbf{k}, \mathbf{k} + l\mathbf{q}, \mathbf{q})] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

est l'opérateur de collision associé à la diffusion par collision électron-phonon directe lorsque l'état final $\mathbf{k} + l\mathbf{q}$ est dans la première zone de Brillouin et :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph|BZ_2} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{l=\pm 1, \mathbf{q}|\mathbf{k}+l\mathbf{q} \in BZ_2} |g_{L,\mathbf{q}}|^2 \\ &\quad \times [\delta(E(\mathbf{k} + l\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - lE_{ph}^L(\mathbf{q})) F(\mathbf{k}, \mathbf{k} + l\mathbf{q}, \mathbf{q})] \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

est l'opérateur de collision associé à la diffusion par collision électron-phonon Umklapp lorsque l'état final $\mathbf{k} + l\mathbf{q}$ est dans la deuxième zone de Brillouin. Puisque dans le formalisme développé

dans la partie A.3, les états accessibles se trouvent, par construction, dans la première zone de Brillouin, l'équation (A.3) donne le même résultat que l'équation (B.26) de la partie IB.

La résolution de l'Eq. (A.4), en revanche, nécessite d'introduire le vecteur \mathbf{G} dans le calcul et donc de nouvelles dépendances angulaires apparaissent dans le calcul de la fréquence de collision. De plus, il serait probablement nécessaire de calculer le terme $\int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ qui tient compte des fonctions d'onde de Bloch qui peut devenir significativement différent de 1 lorsque les états finaux et initiaux sont très éloignés dans l'espace réciproque. Plutôt que d'appliquer un calcul $3D$ sophistiqué et précis dans l'espace des phases qui tienne compte de tous les angles entre \mathbf{G} , \mathbf{k} et \mathbf{q} en sachant que nous n'avons pas accès à la phase de Bloch, ni à une relation de dispersion précise à proximité des limites de la zone de Brillouin, nous préférons utiliser un paramètre d'ajustement qui permet de tenir compte de cet effet. Nous pourrions nous attendre à ce que la diffusion Umklapp soit d'autant plus forte que l'électron se trouve proche du bord de la première zone de Brillouin. Néanmoins, nous allons supposer que les électrons d'intérêt pour décrire ce processus sont suffisamment proches du niveau de Fermi pour considérer :

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph|BZ_2} = \alpha_{e-ph-U} \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph|BZ_1} \quad (\text{A.5})$$

où α_{e-ph-U} est un paramètre libre dont on verra que le choix $\alpha_{e-ph-U} = 0, 2$ permet d'obtenir des fréquences de collision électron-phonon proches des résultats des calculs *ab initio* ainsi que des différentes observables expérimentales que sont la fonction diélectrique, la conductivité thermique et la constante de couplage électron-phonon. Les fréquences de collisions électron-phonon s'écrivent alors :

$$S_{e-ph-total}^{\pm} = (1 + \alpha_{e-ph-U}) S_{e-ph}^{\pm} \quad (\text{A.6})$$

où S_{e-ph}^{\pm} est la fréquence de collision électron-phonon telle que définie dans la partie IB. Notons maintenant que si avec ce modèle la fréquence de collision électron-phonon est augmentée de 20%, il n'en va pas de même pour la fréquence de collision électron-photon-phonon. Nous avons vu au chapitre I que l'absorption de photons faisait intervenir dans l'opérateur de collision le terme :

$$\overline{J_l^2} \left(\frac{e\Delta p \mathcal{E} X}{\hbar m \omega^2} \right) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dX J_l^2 \left(\frac{e\Delta p \mathcal{E} X}{m \hbar \omega^2} \right)$$

où J_l est la fonction de Bessel d'ordre l et Δp la norme de l'impulsion échangée. L'absorption linéaire à un photon fait alors intervenir le terme :

$$\lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} \overline{J_l^2} \left(\frac{e\Delta p \mathcal{E}}{\hbar m \omega^2} \right) = \frac{1}{12} \left(\frac{e\Delta p \mathcal{E}}{\hbar m \omega^2} \right)^2$$

L'absorption linéaire à un photon dépend explicitement non pas du carré du vecteur d'onde échangé mais du carré de l'impulsion échangée. Lors d'une diffusion Umklapp cette impulsion échangée est bien plus grande que $\hbar \Delta k$ puisque, comme représenté figure II.1, $\mathbf{p}(\mathbf{k}_2) - \mathbf{p}(\mathbf{k}_1) = \mathbf{p}(\mathbf{k}'_2) - \mathbf{p}(\mathbf{k}_1) = \hbar(\mathbf{k}_2 - \mathbf{G} - \mathbf{k}_1) = \hbar(\mathbf{q} - \mathbf{G})$. De petites variations de moment cristallin (in-

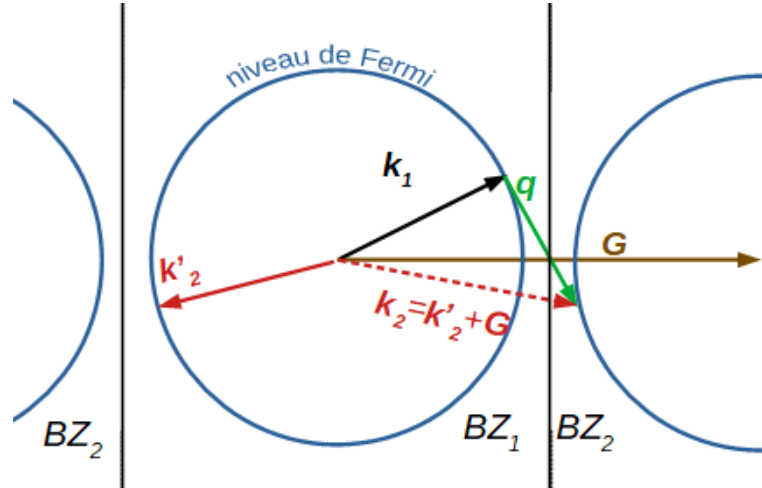


FIGURE II.1 – Principe de la diffusion hors de la première zone de Brillouin d’un électron de moment \mathbf{k}_1 par un phonon de moment \mathbf{q} . Représentation du processus de diffusion dans le cas où la première zone de Brillouin est cubique et où la surface de Fermi, représentée par le cercle bleu, est sphérique. Si q est suffisamment grand, l’électron peut être diffusé dans la deuxième zone de Brillouin. L’énergie du phonon étant très petite par rapport à l’énergie de Fermi, on a représenté une diffusion de surface de Fermi à surface de Fermi. D’après le théorème de Bloch, la fonction d’onde associée au moment cristallin \mathbf{k}_2 est la même que celle associée à \mathbf{k}'_2 dans la première zone de Brillouin.

duites par les interactions les moins écrantées) peuvent conduire à une variation de l’impulsion considérable et donc provoquer une forte absorption malgré un effet relativement faible sur la diffusion ou la constante de couplage. Nous traitons les collisions électron-photon-phonon de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial f(k)}{\partial t} \right|_{e-pt-phL} &= -f(k)(S_{e-pt-phL}^-(k) + S_{e-pt-phL}^- U(k)) \\
 &\quad + (1 - f(k))(S_{e-pt-phL}^+(k) + S_{e-pt-phL}^+ U(k)) \\
 &= \frac{1}{2\pi\hbar^3} \frac{m}{k_1} \sum_{l,\pm} \int_0^{G/2} q dq M_q^2 \left[\overline{J_l^2} \left(\frac{eq\mathcal{E}}{m\omega^2} \right) + \alpha_{e-ph-U} \overline{J_l^2} \left(\frac{e\sqrt{q^2+G^2}\mathcal{E}}{m\omega^2} \right) \right] \Xi_{\pm} \\
 &\quad \times ((1 - f(k))f_2 \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} + n_q \right) - f(k)(1 - f_2) \left(\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} + n_q \right))
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

avec $\Xi_{\pm} = 1$ si $\left(\frac{\hbar q}{2m} \pm \frac{E_q}{\hbar q} \right) + l \frac{\omega_l}{q} < \frac{\hbar k_1}{m}$; et $f_2 = f(E \mp E_q + l\hbar\omega)$ et $\overline{J_l^2}(a) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx J_l^2(ax)$, la valeur moyenne de la fonction de Bessel d’ordre l .

A.2 Diffusion U_2

Les fréquences de collisions électron-phonon obtenues le chapitre I, dans l’approximation des bandes paraboliques pour les électrons et en sinus pour les phonons que les transitions directes sont environ 80% plus faibles que celles que obtenues à partir du modèle de la conductivité de Drude-Sommerfeld décrit dans la partie IA.2 alors que celles obtenues dans les calculs *ab initio* de la référence sont cohérentes avec ces valeurs expérimentales [39]. L’élément de matrice électron-

phonon tracé dans le paragraphe IB.2 ne tend pas vers zéro quand le vecteur d'onde du phonon atteint les limites de la première zone de Brillouin ce qui suggère qu'il n'est pas raisonnable de se limiter à la première zone de Brillouin.

Nous montrons dans ce paragraphe que comme proposé notamment par Petrov [46], une diffusion par une perturbation du réseau cristallin de vecteur d'onde hors de la première zone de Brillouin est possible, qu'elle permet aussi la diffusion par des phonons transverses. Nous montrons une manière simplifiée originale d'estimer et de quantifier ces processus de collisions.

Dans la partie IB.2, nous avons séparé, à l'aide d'un développement limité, le Hamiltonien d'interaction d'un électron avec les ions du réseau : $\sum_{\alpha} V_{ecr}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$ où α est un indice permettant d'identifier les ions, V_{ecr} est le potentiel écranté généré par l'ion, \mathbf{r} l'opérateur position de l'électron et \mathbf{R}_{α} la position de l'ion, en deux termes. Un terme d'interaction avec les ions situés à leur position d'équilibre $\mathbf{R}_{\alpha,0}$ ($\sum_{\alpha} V_{ecr}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha,0})$) qui permet d'obtenir les fonctions d'onde de Bloch de l'état fondamental, et un terme d'interaction avec des ions légèrement déplacés de leur position d'équilibre. Ce deuxième terme s'écrit dans l'espace réel : $\sum_{\alpha} \delta \mathbf{R}_{\alpha} \nabla V_{ecr}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha,0})$ où $\delta \mathbf{R}_{\alpha}$ est le petit déplacement de l'ion. Ce deuxième terme qui contient l'interaction électron-phonon, s'écrit dans l'espace de Fourier et dans le formalisme de seconde quantification :

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{R}_{\alpha} &= \sum_{\mathbf{q}_i, \alpha} R_{\mathbf{q}_i} \left(b_{\mathbf{q}_i} + b_{-\mathbf{q}_i}^{\dagger} \right) e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}_i} \\ V_{ecr}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{q}_j} e^{i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} V_{\mathbf{q}_j} \end{aligned}$$

où $b_{\mathbf{q}}$ et $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ sont respectivement les opérateurs création et annihilation de phonons de vecteur d'onde \mathbf{q} et $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ le vecteur polarisation unitaire qui indique la direction du déplacement des ions. Nous introduisons l'indice λ qui indique la branche de phonon (longitudinale ou transverse) considérée. Le Hamiltonien d'interaction s'écrit [72] :

$$H_{int}(\mathbf{r}) = -i \sum_{\alpha, \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \lambda} R_{\mathbf{q}_i} \left(b_{\mathbf{q}_i} + b_{-\mathbf{q}_i}^{\dagger} \right) e^{i(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} e^{i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} V_{\mathbf{q}_j} \mathbf{e}_{\mathbf{q}_i, \lambda} \cdot \mathbf{q}_j \quad (\text{A.8})$$

Notons qu'en considérant un milieu continu, la somme discrète sur α les positions des ions devient une intégrale de sorte que $\sum_{\alpha} e^{i(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} \rightarrow \int d\mathbf{R} e^{i(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{R}} = \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$. On obtient alors $\mathbf{e}_{\mathbf{q}_i, \lambda} \cdot \mathbf{q}_j = \mathbf{e}_{\mathbf{q}_i, \lambda} \cdot \mathbf{q}_i$ qui est nul dans le cas d'une polarisation transverse et non nul dans le cas d'une polarisation longitudinale. Dans le cas de la somme discrète, nous l'avons vu dans la partie IB.2, en utilisant le fait que la somme sur les sites ionique est équivalente à la transformée de Fourier d'un peigne de Dirac : $\sum_{\alpha} e^{i(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} = \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{r}} \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) = \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j + \mathbf{G}}$, on obtient que même dans le cas d'une polarisation transverse, le Hamiltonien d'interaction peut être non nul si $\mathbf{q}_j = \mathbf{q}_i - \mathbf{G}$ de sorte que $e_{\mathbf{q}_i, T} \cdot \mathbf{q}_j = e_{\mathbf{q}_i, T} \cdot (\mathbf{q}_i + \mathbf{G}) = e_{\mathbf{q}_i, T} \cdot \mathbf{G} \neq 0$.

Afin de donner une illustration qualitative plus concrète de ce type de processus de diffusion, nous l'illustrons à partir d'un potentiel non écranté associé au déplacement périodique d'ions tandis que les électrons restent dans leur état fondamental. Dans cette hypothèse, le potentiel associé au faible déplacement $\delta \mathbf{R}_{\alpha}$ d'un ion α dont la position d'équilibre est \mathbf{R}_{α} est le potentiel

d'un dipôle :

$$V_d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \delta \mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} V_{coulomb}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \frac{Ze \delta \mathbf{R}_\alpha \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^3}$$

avec $V_{coulomb}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}$

avec Ze la charge de l'ion et où $V_{coulomb}$ est le potentiel coulombien décroissant en $1/r$ et $V_d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ est le potentiel du moment dipolaire généré par le déplacement $\delta \mathbf{R}$ de l'ion décroissant en $1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^2$. Dans le cas d'un phonon de moment \mathbf{q} associé à un déplacement des ions dans la direction $\mathbf{e}_\mathbf{q}^P$ d'amplitude $\delta r_\mathbf{q}$, le potentiel total s'écrit :

$$V(\mathbf{r}) = \delta r_\mathbf{q} \sum_\alpha \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\alpha) \mathbf{e}_\mathbf{q}^P \cdot \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} V_{coulomb}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{A.9})$$

où $\mathbf{e}_\mathbf{q}^P$ est perpendiculaire à \mathbf{q} pour un phonon transverse et avec $\delta r_\mathbf{q} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\alpha) = \delta \mathbf{R}_\alpha$. Ce potentiel est représenté en figure II.2a) ainsi que le module de sa transformée de Fourier (notons que le module carré de la transformée de Fourier du potentiel d'interaction coïncide avec la matrice de transition dans l'approximation des ondes planes pour les fonctions d'ondes électroniques). On y voit qu'il n'y a pas de composante en $\mathbf{k} = \mathbf{q}$, mais sur $\mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G}_y$ et $\mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G}_x$.

Pour illustrer l'origine de ces composantes de Fourier on décompose le déplacement transverse des ions le long de deux axes : $\mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\parallel$ parallèle à $\mathbf{q} + \mathbf{G}_y$ et $\mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\perp$ perpendiculaire au vecteur $\mathbf{q} + \mathbf{G}_y$ dans le plan $\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}_y$ (on considère deux branches de phonons transverses de sorte que l'on peut toujours considérer un phonon transverse dans le plan, et un autre orthogonal dont on peut montrer qu'il ne participe pas à la diffusion). L'amplitude du déplacement transverse s'écrit alors :

$$\delta r_\mathbf{q} \mathbf{e}_\mathbf{q}^T = \delta r_\mathbf{q}^\perp \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\perp + \delta r_\mathbf{q}^\parallel \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\parallel \quad (\text{A.10})$$

Les vecteurs de polarisation par rapport à $\mathbf{q} + \mathbf{G}_y$ se définissent alors formellement de la manière suivante :

$$\mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\parallel = \frac{\mathbf{q} + \mathbf{G}_y}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}_y|} \text{ et } \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\perp = \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\parallel \times \frac{\mathbf{e}_T \times (\mathbf{q} + \mathbf{G}_y)}{|\mathbf{e}_T \times (\mathbf{q} + \mathbf{G}_y)|} \quad (\text{A.11})$$

on peut alors définir les potentiels V^\perp et V^\parallel associés à ces deux contributions :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= V^\perp(\mathbf{r}) + V^\parallel(\mathbf{r}) \\ V^\perp(\mathbf{r}) &= \delta r_\mathbf{q}^\perp \sum_\alpha \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\alpha) \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\perp \cdot \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} V_{coulomb}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \\ V^\parallel(\mathbf{r}) &= \delta r_\mathbf{q}^\parallel \sum_\alpha \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\alpha) \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^\parallel \cdot \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} V_{coulomb}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

nous avons tracé respectivement en figures II.2b) et c) les potentiels V^\perp et V^\parallel ainsi que les amplitudes de leurs transformées de Fourier correspondantes. On y voit que la composante de Fourier en $\mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G}_y$ apparaît uniquement dans V^\parallel ce qui illustre par l'exemple que seule la composante longitudinale au vecteur d'onde (\mathbf{q} ou $\mathbf{q} + \mathbf{G}$) peut induire des transitions électro-

niques. La périodicité du réseau ajoute au vecteur d'onde du phonon des harmoniques du réseau

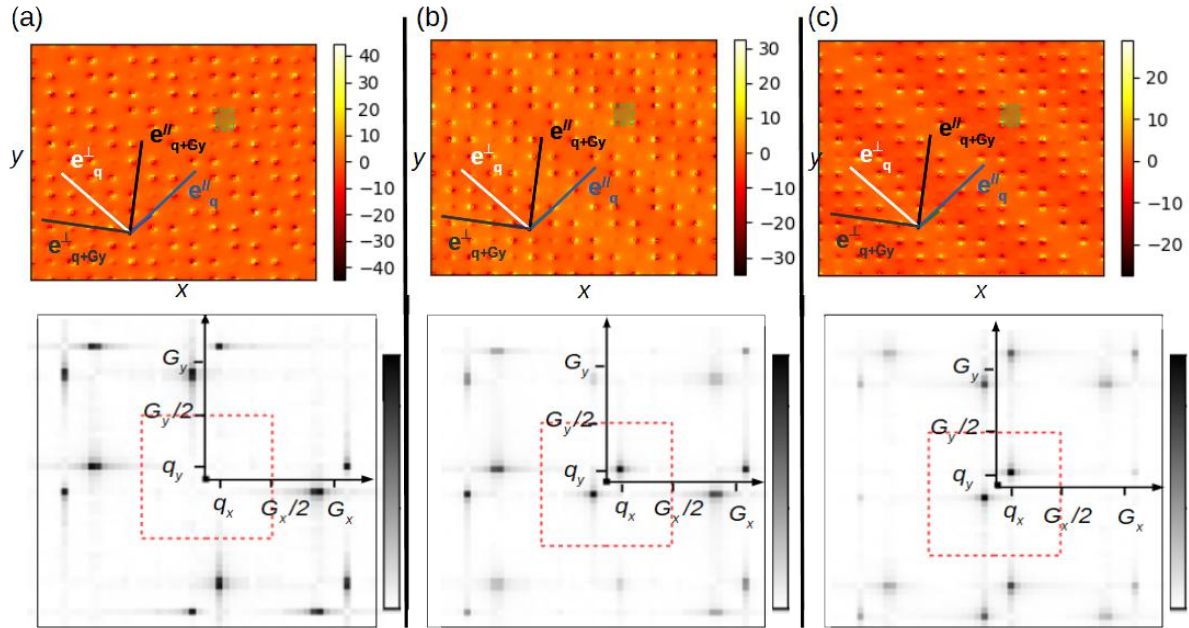


FIGURE II.2 – Représentation du potentiel non écranté d'un phonon transverse dans un réseau cubique bidimensionnel. Les figures du haut représentent le potentiel suivant $V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} V_d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}) \Theta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}| > r_0)$ où V_d est le potentiel électrostatique associé au moment dipolaire, \mathbf{R}_{α} la position d'un ion repéré par l'indice α , \mathbf{q} est le vecteur d'onde du phonon et la fonction $\Theta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}| > r_0)$ une fonction porte fixant le potentiel égal à zéro à proximité des ions pour permettre une bonne visibilité du graphique en cachant la divergence en $1/r^2$ du potentiel. Le carré vert représente la maille élémentaire de Wigner-Seitz du réseau. Les figures du bas représentent les amplitudes des transformées de Fourier des potentiels, le carré en tirets rouges représente la première zone de Brillouin (a) potentiel associé au potentiel total V associé au phonon de moment \mathbf{q} qui se propage dans la direction $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}^{\parallel}$ de polarisation transverse où le déplacement des ions se fait dans la direction $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}^{\perp}$ (figure du haut) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (figure du bas). (b) potentiel associé à la composante V^{\perp} telle que définie équation A.12 qui correspond au champ V où n'est utilisée que la projection du déplacement des ions le long de l'axe $\mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^{\perp}$ (figure du haut) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (figure du bas). (c) potentiel associé à la composante V^{\parallel} telle que définie équation A.12 qui correspond au champ V où n'est utilisée que la projection du déplacement des ions le long de l'axe $\mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_y}^{\parallel}$ (figure du haut) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (figure du bas).

de grand vecteur d'onde (des nombres entiers de G), qui sont partiellement écrantés par les électrons de conduction. L'écrantage des électrons de conduction agit comme un filtre passe-bas (voir paragraphe A) d'un potentiel dont la fréquence de coupure est k_0 . Nous illustrons en figure II.3, le potentiel associé à un déplacement harmonique des ions dans l'espace réel, et l'effet de l'écrantage des électrons de conduction. En faisant la synthèse de l'approche qualitative montrée plus tôt, nous traitons la diffusion Umklapp par des phonons transverses. Un phonon transverse est traité comme une perturbation oscillant à la pulsation $\omega_T^{\mathbf{q}}$ d'amplitude $\mathbf{A}_T = A_T \mathbf{e}_T$ perpendiculaire à son vecteur d'onde \mathbf{q} dans le plan \mathbf{q} , $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ en deux composantes. L'une \mathbf{A}_T^{\parallel} parallèle au vecteur $\mathbf{q} + \mathbf{G}$, qui participe à la diffusion, l'autre \mathbf{A}_T^{\perp} perpendiculaire au vecteur $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ qui ne

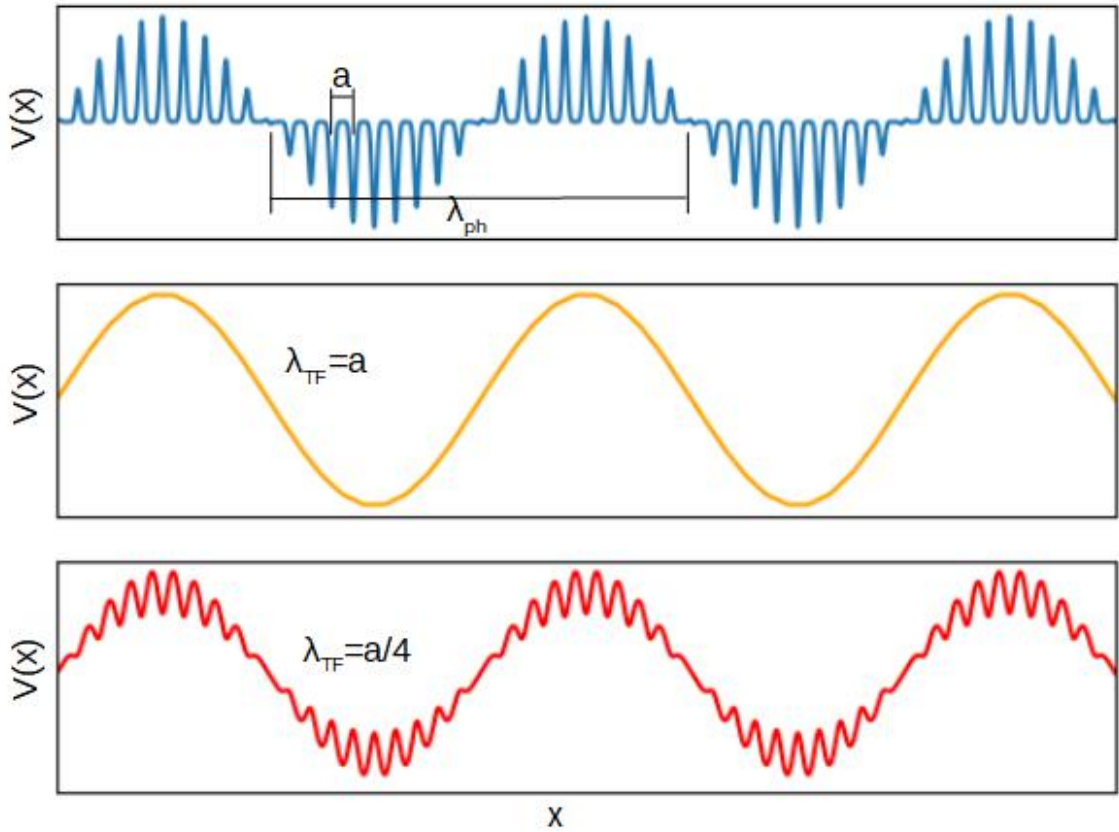


FIGURE II.3 – Représentation schématique de la perturbation du potentiel vue par un électron vis-à-vis d’une perturbation périodique de la position des ions dans une dimension. Les ions sont séparés de la distance a et la longueur d’onde de la perturbation est λ_{ph} . On voit en courbe bleue, $\sum_n \cos(\frac{2\pi}{\lambda_{ph}} n a) \delta R \nabla V(x - n a)$ où $\delta R \nabla V(x)$ a été choisi pour l’illustration de forme gaussienne, et représente le potentiel associé au déplacement d’un ion. Les courbes jaunes représentent le potentiel de la courbe bleue écrantée par les électrons de conduction. Elles ont été obtenues en convoluant la courbe bleue avec la fonction $x^2 \exp(-|x/\lambda_{TF}|)$ afin de tenir compte de l’écrantage statique des électrons de conduction en trois dimensions, chacune pour une valeur de λ_{TF} . Quand $\lambda_{TF} > a$, les électrons écrantent efficacement les petites longueurs d’ondes induites par la périodicité du réseau ; il ne reste que la contribution du potentiel proche de vecteur d’onde du phonon $2\pi/\lambda_{ph}$. En revanche, quand $\lambda_{TF} < a$, on voit clairement que le potentiel est constitué d’une composante de vecteur d’onde $2\pi/\lambda_{ph}$ ainsi que d’une composante de période a . Un électron peut alors subir une diffusion Umklapp.

participe pas à la diffusion. On obtient l’amplitude A_T^{\parallel} de la perturbation qui permet la diffusion en fonction de A_T et θ l’angle entre \mathbf{q} et \mathbf{G} :

$$A_T(\mathbf{R}_\alpha, t) = (A_T^{\parallel} \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^{\parallel} + A_T^{\perp} \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^{\perp}) \exp(i(|\mathbf{q} + \mathbf{G}| e_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}_\alpha - \omega_T^{\mathbf{q}} t)) \quad (\text{A.13})$$

avec : $\mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^{\parallel} = \frac{\mathbf{q}+\mathbf{G}}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|}$ de sorte que : $A_T^{\parallel} = A_T \mathbf{e}_T \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^{\parallel} = A_T \frac{G \sin \theta}{\sqrt{q^2 + G^2 + qG \cos \theta}}$

En procédant de manière analogue pour les phonons longitudinaux en traitant la collisions comme une diffusion sur une perturbation qui oscille à la pulsation $\omega_L^{\mathbf{q}}$. Cette perturbation de vecteur d’onde $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ a deux composantes de polarisation, une composante d’amplitude \mathbf{A}_L^{\parallel} parallèle

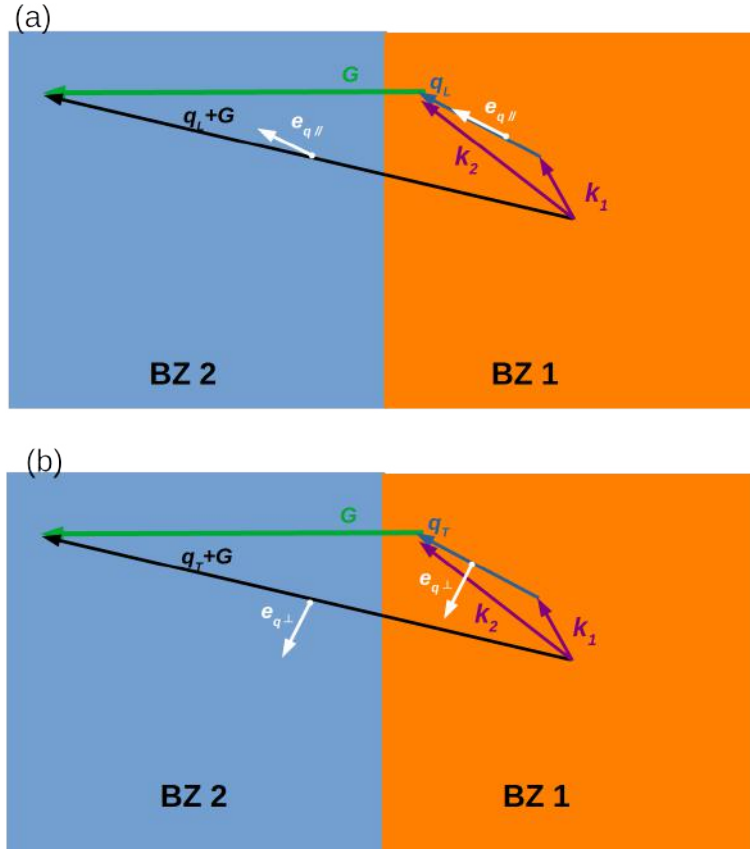


FIGURE II.4 – Collision électron-phonon Umklapp. On représente ici dans l'espace des phases les états initial \mathbf{k}_1 et final \mathbf{k}_2 (flèches violettes) d'un électron qui effectue une collision avec un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} (flèche bleue). On représente aussi en bleu le vecteur polarisation \mathbf{e}_q du phonon qui donne la direction dans laquelle oscillent les ions. (a) présente deux voies de diffusion par un phonon longitudinal qui permettent une transition de l'état \mathbf{k}_1 vers \mathbf{k}_2 . Dans les deux voies (directe ou Umklapp), le vecteur d'onde échangé (\mathbf{q} ou $\mathbf{q} + \mathbf{G}$) a une composante non nulle dans la direction portant la polarisation. (b) présente aussi deux voies de diffusion par un phonon transverse, mais on voit ici qu'il n'y a pas de composante du vecteur d'onde dans la direction de polarisation pour la transition directe. En revanche, dans la diffusion Umklapp, le moment cristallin échangé vaut $\mathbf{G} + \mathbf{q}_T$, il peut alors y avoir une composante longitudinale avec le vecteur polarisation : $(\mathbf{G} + \mathbf{q}_T) \cdot \mathbf{e}_q = \mathbf{G} \cdot \mathbf{e}_q$

à $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ qui permet la diffusion et une composante transverse d'amplitude \mathbf{A}_\perp perpendiculaire à $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ qui ne participe pas à la diffusion. En appelant $\mathbf{A}_L = A_L \mathbf{e}_L = A_L \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}$ l'amplitude du déplacement des ions associée au phonon longitudinal et θ l'angle entre le vecteur \mathbf{q} et \mathbf{G} on obtient l'amplitude A_L^\parallel de la perturbation qui permet la diffusion en fonction de A_L et θ :

$$\mathbf{A}_L(\mathbf{R}_\alpha, t) = (A_L^\parallel \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^\parallel + A_L^\perp \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^\perp) \exp(i(|\mathbf{q} + \mathbf{G}| \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^\parallel \cdot \mathbf{R}_\alpha - \omega_L^{\mathbf{q}} t)) \quad (\text{A.14})$$

avec : $\mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^\parallel = \frac{\mathbf{q}+\mathbf{G}}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|}$ de sorte que : $A_L^\parallel = A_L \mathbf{e}_q^\parallel \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^\parallel = A_L \frac{q+G \cos \theta}{\sqrt{q^2+G^2+qG \cos \theta}}$

Notons qu'en fixant $G = 0$, nous retrouvons bien le résultat des collisions directes avec une contribution nulle des phonons transverse dans l'expression (A.13) et une contribution non nulle des phonons longitudinaux (Eq. A.14). L'objectif étant d'obtenir une estimation des opérateurs

de collisions, plutôt que de complexifier considérablement les opérateurs de collisions, nous choisissons de remplacer $\cos \theta$ par le paramètre $\langle \mu \rangle$ et toutes les possibilités sont données par :

$$\begin{aligned}
 |g_{L,\mathbf{q},n\mathbf{G}=\mathbf{0}}|^2 &= \frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_c^0(\mathbf{q}^2+k_0^2)} E_{ph}^L(\mathbf{q}) \\
 |g_{L,\mathbf{q},n\mathbf{G}=\mathbf{G}}|^2 &= \frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_c^0(q^2+G^2+qG\langle\mu\rangle+k_0^2)} E_{ph}^L(\mathbf{q}) \times 6 \frac{q^2+G^2-\langle\mu^2\rangle+qG-\langle\mu\rangle}{q^2+G^2+qG\langle\mu\rangle} \\
 |g_{T,\mathbf{q},n\mathbf{G}=\mathbf{0}}|^2 &= 0 \\
 |g_{T,\mathbf{q},n\mathbf{G}=\mathbf{G}}|^2 &= \frac{e^2}{4\epsilon_0\epsilon_c^0(q^2+G^2+qG\langle\mu\rangle+k_0^2)} E_{ph}^T(\mathbf{q}) \times 6 \frac{G^2(1-\langle\mu^2\rangle)}{q^2+G^2+qG\langle\mu\rangle}
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

Le facteur 6 correspond à la diffusion associée aux six directions possibles du vecteur d'onde du réseau réciproque associée aux trois dimensions de l'espace des phases. Pour tenir compte du fait que pour l'élément de matrice associée à la diffusion par un phonon transverse, le vecteur de polarisation \mathbf{e}_T doit être dans le plan $\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}$, nous avons divisé l'élément de matrice par deux pour tenir compte des deux polarisations transverses possibles. On peut alors calculer les opérateurs de collisions associés à ce processus de diffusion Umklapp qu'on appelle U_2 pour le dissocier de la diffusion hors de la première zone de Brillouin :

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph-U_2} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda, n \neq 0, l = \pm 1, \mathbf{q}} |g_{\lambda, \mathbf{q}, n\mathbf{G}}|^2 \\
 &\times \left[\delta \left(E(\mathbf{k} + l\mathbf{q} + n\mathbf{G}) - E(\mathbf{k}) - lE_{ph}^\lambda(\mathbf{q}) \right) F(\mathbf{k}, \mathbf{k} + l\mathbf{q} + n\mathbf{G}, \mathbf{q}) \right]
 \end{aligned} \tag{A.16}$$

Qui devient du fait de la périodicité des relations de dispersion :

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-ph-U_2} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{l = \pm 1, \mathbf{q}} |g_{L, \mathbf{q}, \mathbf{G}}|^2 + 2|g_{T, \mathbf{q}, \mathbf{G}}|^2 \\
 &\times \left[\delta \left(E(\mathbf{k} + l\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - lE_{ph}^\lambda(\mathbf{q}) \right) F(\mathbf{k}, \mathbf{k} + l\mathbf{q}, \mathbf{q}) \right]
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

Nous ramenons ainsi le calcul à un calcul dans la première zone de Brillouin en ne changeant que l'élément de matrice par rapport à l'expression (B.25) avec $n = 0$.

Pour les calculs, nous prenons les éléments de matrice (A.15) avec $\langle \mu^2 \rangle = 1/3$ et $\langle \mu \rangle = 0$.

B Collision électron-photon-électron Umklapp U_1

Nous avons traité la diffusion par collision électron-phonon Umklapp de deux types. L'une lorsque l'état d'arrivée de l'électron se situe hors de la première zone de Brillouin, l'autre, lorsque l'électron diffuse sur la composante du potentiel du phonon en $\mathbf{q} + \mathbf{G}$, due à l'aspect discret du réseau d'ions. Le premier processus augmente de manière significative l'absorption puisque la variation d'impulsion d'un électron est de l'ordre de $\hbar\mathbf{G}$, soit bien plus importante que lorsqu'elle vaut simplement $\hbar\mathbf{q}$, tandis que la deuxième permet la relaxation des électrons vers les phonons transverses. Nous nous intéressons maintenant à l'absorption de photons lors de la collision de deux électrons. Nous montrons d'abord que ce processus d'absorption est inexistant dans le cas de deux électrons libres hors milieu périodique, puis nous montrons que la diffusion électron-

électron Umklapp dans les cristaux (dans le cas où l'un des électrons est diffusé dans la deuxième zone de Brillouin) peut donner lieu à de l'absorption de photon. Nous montrons que ce processus, de manière analogue au processus de collision électron-phonon U_1 , peut contribuer fortement à l'absorption de photons dans le domaine $1 \text{ eV} < \hbar\omega < 2 \text{ eV}$. L'effet de ce processus sur l'évolution de la fonction de distribution électronique dans une expérience de thermoréfectance est étudié et la contribution à $\text{Im}(\epsilon)$ est montrée et analysée.

B.1 Collision de deux électrons en présence d'un champ extérieur

En reprenant la fonction d'onde pour un électron libre dans un champ oscillant :

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{i}{2m\hbar} \int_0^t [\mathbf{p} - e_c \mathbf{A}(t')]^2 dt'} = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r} - \frac{i}{2m\hbar} \int_0^t [\mathbf{p}^2 + e^2 \mathbf{A}(t')^2 - 2e\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}(t')] dt'} \quad (\text{B.1})$$

Où \mathbf{A} désigne le potentiel vecteur et \mathbf{p} la valeur propre de l'opérateur impulsion appliqué à la fonction d'onde ψ . Nous pouvons calculer (en négligeant la diffusion $\uparrow\uparrow$ comme expliqué dans le chapitre I)) la probabilité qu'un électron passe d'un état \mathbf{k}_1 à un état \mathbf{k}_2 par collision avec un électron qui passerait de l'état \mathbf{k}_3 vers l'état \mathbf{k}_4 . En prenant pour le champ électrique : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \mathbf{e}_z \cos(\omega t)$, l'amplitude de transition s'écrit :

$$a(1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4) = -\frac{i}{\hbar} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int_{-T/2}^{T/2} \psi_4^*(\mathbf{r}_2, t) \psi_2^*(\mathbf{r}_1, t) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}, t) \psi_3(\mathbf{r}_2, t) dt \quad (\text{B.2})$$

La partie spatiale donne le même résultat que pour les collisions électron-électron tandis que la partie temporelle donne un résultat assez proche de la partie temporelle dans la collision électron-photon-phonon (chapitre I) :

$$a(1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4) = -V(\mathbf{q}) \int d\mathbf{r}_b \exp(i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{r}_b) \times \frac{i}{\hbar} \int_{-T/2}^{T/2} dt e^{\frac{i}{\hbar} (\Omega - \frac{\lambda}{\omega} \sin(\omega t))} dt \quad (\text{B.3})$$

avec $\Omega = E_2 + E_3 - E_1 - E_4$, $\lambda = (eE_0/m\omega) \Delta p_z$ où dans l'approximation des bandes paraboliques : $\Delta \mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4)$ et $V(\mathbf{q})$ la transformée de Fourier du potentiel d'interaction de deux électrons. En poursuivant de la même manière que pour la collision électron-photon-phonon, nous obtenons pour la probabilité de transition :

$$P_{1 \rightarrow 2} = \frac{|a(1 \rightarrow 2)|^2}{T} = \frac{2\pi}{\hbar} \bar{V}^2 \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4) \sum_n J_n^2 \left(\frac{e\Delta \mathbf{p} \cdot \mathcal{E}}{\hbar m \omega^2} \right) \delta(\Omega - n\hbar\omega) \quad (\text{B.4})$$

La collision électron-électron impose $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{0}$. Or dans l'approximation des bandes paraboliques, $\Delta \mathbf{p} = \hbar \Delta \mathbf{k}$. L'argument de la fonction de Bessel est donc rigoureusement nul, si bien que seul le terme $n = 0$ est non nul, ce qui donne le même résultat que pour la collision électron-électron sans champ extérieur.

Autrement dit, pour qu'il y ait absorption de photon, le centre de charge doit être accéléré. Or si dans le cas d'une collision électron-phonon, le centre de charge est confondu avec le centre

de masse de l'électron (si bien que la diffusion peut s'accompagner d'une absorption), dans le cas d'une collision électron-électron, le centre de charge est confondu avec le centre de masse du système de deux électrons. L'impulsion du système de deux électrons ne change pas lors de la collision élastique de deux électrons libres. Il n'y a donc pas d'absorption par ce processus.

B.2 Absorption de photons lors de collision électron-électron Umklapp

Dans le cas où l'électron initialement dans l'état \mathbf{k}_3 est diffusé dans l'état \mathbf{k}_4 hors de la première zone de Brillouin, son impulsion n'est pas $\hbar\mathbf{k}_4$ mais l'impulsion de l'état équivalent dans la première zone de Brillouin. La variation totale d'impulsion est donc $\mathbf{p}(\mathbf{k}_4) = \mathbf{p}(\mathbf{k}_4 - \mathbf{G}) = \hbar(\mathbf{k}_4 - \mathbf{G})$. La variation d'impulsion totale du système de deux électrons s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\Delta\mathbf{p} &= \mathbf{p}(\mathbf{k}_1) + \mathbf{p}(\mathbf{k}_3) - \mathbf{p}(\mathbf{k}_2) - \mathbf{p}(\mathbf{k}_4) = \mathbf{p}(\mathbf{k}_1) + \mathbf{p}(\mathbf{k}_3) - \mathbf{p}(\mathbf{k}_2) - \mathbf{p}(\mathbf{k}_4 - \mathbf{G}) \\ &= \hbar((\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4 + \mathbf{G}) = \hbar\mathbf{G}\end{aligned}\quad (\text{B.5})$$

Nous obtenons alors l'opérateur de collision électron-photon-électron Umklapp en présence d'un champ externe oscillant, en appliquant un changement de variable pour ramener l'état final dans la première zone de Brillouin :

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial f(\mathbf{k}_1)}{\partial t}\right|_{e-pt-e-U} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{(2\pi)^9} \iiint_{BZ_1} d\mathbf{k}_2 d^3\mathbf{k}_3 d\mathbf{k}_4 |V_{\mathbf{k}_2-(\mathbf{k}_4+\mathbf{G})}|^2 \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - (\mathbf{k}_4 + \mathbf{G})) \\ &\times \sum_n J_n^2\left(\frac{e\Delta\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}}{m\omega^2}\right) f(\mathbf{k}_1)f(\mathbf{k}_2)(1-f(\mathbf{k}_3))(1-f(\mathbf{k}_4)) \\ &\times \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4 - n\hbar\omega)\end{aligned}\quad (\text{B.6})$$

Ces considérations sont présentées dans les référence [90, 9]. Nous proposons ici de les revisiter et d'estimer la contribution de ce processus d'absorption à $Im(\epsilon)$ afin d'en déduire une fréquence de collision dont on connaîtra la dépendance avec ω ainsi qu'avec la température électronique. Nous obtenons une fois appliquées les intégrations sur les angles, un opérateur de collision proche de celui obtenu pour les collisions électron-électron. Avec :

$$\begin{aligned}E_{up} &= \frac{\hbar^2 k_{up}^2}{2m} \text{ où } k_{up} = \min(|\mathbf{k} + m\mathbf{G}| + k_2; k_1 + k'_3) \\ E_{low} &= \frac{\hbar^2 k_{low}^2}{2m} \text{ où } k_{low} = \max(|\mathbf{k} + m\mathbf{G}| - k_2; |k_1 - k'_3|)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial f(E)}{\partial t}\right|_{e-pt-e-U} &= \frac{\pi\hbar}{32m_e} \frac{e^4}{\epsilon_0^2} \frac{1}{E_{TF}\sqrt{E}} \sum_{m,n} \overline{J_n^2}\left(\frac{e\Delta\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}}{m\omega^2}\right) \int dE_1 dE_2 \frac{D(E_1)}{k_1} \frac{D(E_2)}{k_2} \\ &\times \left[\frac{\sqrt{\tilde{E}}}{(\tilde{E}+E_{TF})} + \frac{1}{\sqrt{E_{TF}}} \tan^{-1}\left(\sqrt{\tilde{E}/E_{TF}}\right) \right]_{\tilde{E}_{low}}^{\tilde{E}_{up}} \\ &\times ([1-f(E)][1-f(E_1)]f(E_2)f(E_3+n\hbar\omega) \\ &- f(E)f(E_1)[1-f(E_2)][1-f(E_3+n\hbar\omega)])\end{aligned}\quad (\text{B.7})$$

L'opérateur de collision (B.7) dépend de l'angle entre \mathbf{k} et \mathbf{G} . Cet ajout d'une dépendance angulaire rend les calculs numériques beaucoup plus couteux alors que les fréquences de collisions électron-électron sont déjà les plus couteuses à calculer. Nous remplacerons son calcul par un

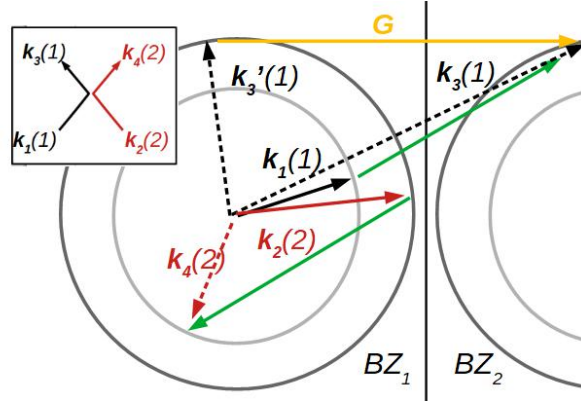


FIGURE II.5 – principe de la diffusion Umklapp lors d’une collision électron-électron. On représente la première zone de Brillouin et une partie de la deuxième zone de Brillouin. Les électrons (1) et (2) sont initialement dans les états \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 . On représente par les traits gris clair et gris foncé les surfaces dont l’énergie est respectivement de $E(\mathbf{k}_1)$ et $E(\mathbf{k}_2)$. On montre que l’électron (1) est diffusé vers la deuxième zone de Brillouin. L’énergie totale est conservée ainsi que le moment cristallin. Néanmoins, l’impulsion associée à l’état \mathbf{k}_3 est celle associée à l’état $\mathbf{k}'_3 = \mathbf{k}_3 - \mathbf{G}$, de sorte que dans l’approximation des bandes paraboliques la variation d’impulsion totale vaut $\hbar\mathbf{G}$.

calcul simplifié où les valeurs E_{up} et E_{low} sont celles quand $\hbar\omega = 0$:

$$E_{up} = \frac{\hbar^2 k_{up}^2}{2m} \text{ où } k_{up} = \min(k + k_2; k_1 + k'_3)$$

$$E_{low} = \frac{\hbar^2 k_{low}^2}{2m} \text{ où } k_{low} = \max(|k - k_2|; |k_1 - k'_3|)$$

Et nous reprenons l’opérateur (B.7) devient l’opérateur (B.8), analogue au terme de collisions électron-électron développé dans le chapitre I, mais où le produit des fonctions de distribution tient compte de l’absorption de photon. Nous utilisons un terme correctif α pour que l’opérateur simplifié (B.8) donne les mêmes résultats que l’opérateur (B.7). Ce formalisme n’est pas strictement rigoureux, mais il permet d’obtenir des opérateurs de collision avec les bonnes propriétés (conservation de l’énergie et du nombre d’électrons) sans augmenter le temps de calcul de manière considérable puisque nous évitons l’ajout d’une intégration numérique. Nous obtenons une expression approchée pour l’opérateur de collision électron-photon-électron :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(E)}{\partial t} \right|_{e-pt-e-U} &= \alpha \frac{\pi \hbar}{32m_e} \frac{e^4}{\epsilon_0^2} \frac{1}{E_{TF} \sqrt{E}} \sum_{m,n} \overline{J_n^2} \left(\frac{e \Delta \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\epsilon}}{m \omega^2} \right) \int dE_1 dE_2 \frac{D(E_1)}{k_1} \frac{D(E_2)}{k_2} \\ &\times \left[\frac{\sqrt{\tilde{E}}}{(\tilde{E} + E_{TF})} + \frac{1}{\sqrt{E_{TF}}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\tilde{E}/E_{TF}} \right) \right]_{\tilde{E}_{low}}^{\tilde{E}_{up}} \\ &\times ([1 - f(E_2)][1 - f(E_1)] f(E_2) f(E_3 + n\hbar\omega) \\ &- f(E) f(E_1) [1 - f(E_2)][1 - f(E_3 + n\hbar\omega)]) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

où $E_{TF} = \hbar^2 k_{TF}^2 / 2m_e$.

Les deux calculs réalisés, nous avons obtenu des résultats similaires pour $\alpha = 0,5$ avec les expressions (B.8) et (B.7). C’est le modèle que nous utiliserons dans la suite du travail. Nous nous intéressons maintenant à la distribution des porteurs ainsi qu’à leur signature sur un signal de thermoréfectance. Comme le photon est absorbé par deux électrons et non un seul, on s’attend

à ce que le spectre des porteurs générés ait une autre forme que celui des porteurs générés par collision électron-photon-phonon.

B.3 Distribution des porteurs

La distribution des porteurs générés par collision électron-photon-électron est tracée en figure II.6. La distribution de porteurs ne s'étale pas de manière constante de $E_F - \hbar\omega$ à $E_F + \hbar\omega$ comme la distribution de porteurs générés par collision électron-photon-phonon (voir figure I.34). Cette distribution, légèrement plus proche d'une distribution thermalisée n'a, à notre connaissance jamais été prise en compte dans les calculs de type Boltzmann qui ont eu pour but de modéliser la réponse ultra-rapide de films minces ou de nanoparticules. Comme les porteurs ont, en moyenne moins d'énergie que ceux générés par collisions électron-photon-phonon, on peut s'attendre à ce que le gaz d'électrons relaxe plus rapidement vers une distribution thermalisée par rapport à une perturbation liée à des collisions électron-photon-phonon. Néanmoins, nous obtenons des résultats similaires pour l'évolution des observables à énergie identiques absorbée comme montré en figure II.7. Pour ce calcul, nous avons appliqué d'une part, sur les électrons le formalisme de l'Eq. (C.1) uniquement, et d'autre part, nous avons ajouté la contribution due aux collisions électron-photon-électron Umklapp calculée à l'aide de l'Eq. (B.8), en adaptant l'amplitude du champ électrique afin d'avoir la même énergie totale absorbée. Nous avons tracé en figure II.7, les signaux de thermoréfectance pour des longueurs d'onde de sonde de 532 nm, et nous montrons que les deux résultats sont parfaitement superposables. Les fréquences de collisions électron-

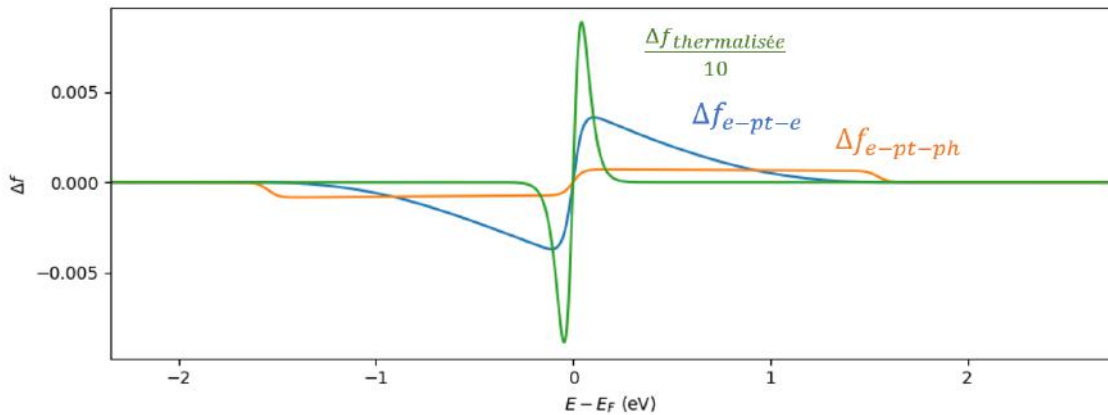


FIGURE II.6 – Porteurs générés par absorption électron-photon-électron-Umklapp, électron-photon-phonon, et comparaison avec la perturbation associée à une distribution de même énergie thermalisée. On voit que la perturbation induite par une distribution thermalisée est plus proche d'une distribution thermique que celle générée par collision électron-photon-phonon, ce qui s'explique par le fait que l'absorption se fait par collision à deux corps qui se répartissent l'énergie absorbée.

électron thermalisent le gaz d'électrons et font très rapidement tendre les deux distributions vers une distribution identique (quelques femtosecondes), soit très rapidement par rapport aux durées des impulsions utilisées et aux temps des dynamiques observées. Néanmoins, comme l'énergie des porteurs générés par cette voie est deux fois plus faible en moyenne que l'énergie des porteurs

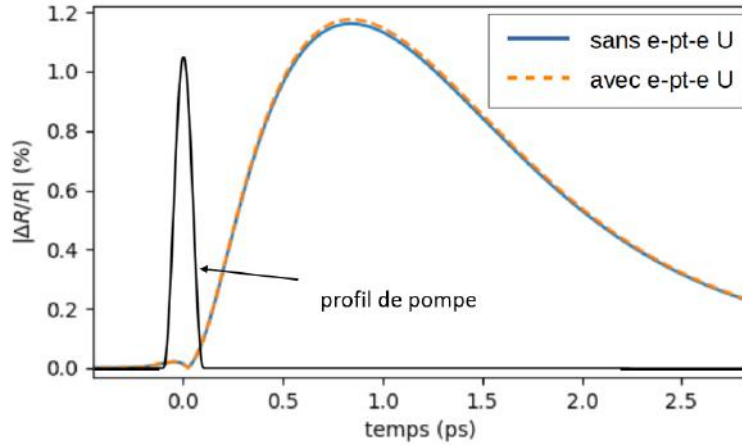


FIGURE II.7 – Comparaison des signaux de thermorélectance sur un film de 20 nm longueur d’onde de pompe de (1,5 eV) et une longueur d’onde de sonde de 532 nm (2,32 eV) pour une énergie absorbée de 2,6 pJ/μm³. L’enveloppe temporelle utilisée ici est une enveloppe en cos² telle que définie annexe E de largeur à mi-hauteur 100 fs. La courbe en traits pleins correspond à un calcul sans collisions électron-photon-électron Umklapp, tandis que ces processus sont pris en compte pour la courbe en tirets orange en tenant compte de l’expression (B.8). Caractéristiques de la pompe ont été adaptées pour que les deux calculs soient représentatifs d’une même énergie absorbée. Le profil temporel de la pompe \mathcal{E}^2 est tracé en unités arbitraires en noir.

générés par collision électron-photon-phonon, ce résultat pourrait être important pour toutes les applications liées à l’effet photoélectrique.

C Ajustement des paramètres $\alpha_{e-ph U}$ et $\alpha_{e-pt-e U}$

Nous avons présenté dans les sections A et B les formalismes permettant de calculer et de traiter de manière semi-empirique les opérateurs de collisions électron-phonon Umklapp et électron-photon-électron Umklapp. Nous avons montré dans le chapitre I que les modèles négligeant ces processus ne permettaient ni de rendre compte de l’absorption de photons (donc de $Im(\varepsilon_{intra})$) ni de la conductivité thermique de l’or. Cette analyse est résumée dans le tableau II.2 (copie du tableau I.4 afin de simplifier la lecture).

Dans cette section, nous montrons comment nous avons déterminé les paramètres $\alpha_{e-ph U}$ et $\alpha_{e-pt-e U}$ afin de respecter au mieux ces trois contraintes et pouvoir ainsi simuler la réponse de l’or à une impulsion laser 100 fs de manière unifiée. Le dernier critère sera la confrontation des résultats obtenus en couplant ce formalisme au modèle de Rosei afin de rendre compte de résultats expérimentaux pompe-sonde. Cet aspect sera décrit dans une section ultérieure (section E). Dans la première sous-section nous montrons comment nous avons déterminé le paramètre $\alpha_{e-ph U}$ par ajustement sur la constante de couplage électron-phonon, la conductivité thermique et $Im(\varepsilon_{intra})$ dans l’infrarouge lointain ($\hbar\omega < 0,9$ eV). Diverses résultats obtenus avec ce formalisme sont analysés :

- Nous montrons que l’effet du processus U_2 , en plus d’augmenter les fréquences de collisions électron-phonon, est de permettre de traiter la fréquence de collision électron-phonon

Transverses qui est négligée lorsque seuls les processus directs sont considérés. Cela nous permet d'introduire un traitement différencié des phonons longitudinaux et transverses rarement discuté dans la littérature. Cet aspect est discuté à l'aide d'un modèle à trois températures dont les paramètres sont calculés à l'aide de ce modèle.

- Nous montrons que les processus U_1 ont deux effets importants : (i) l'espace des phases accessible pour l'électron lors d'une collision avec un phonon est accrue, ce qui augmente significativement la fréquence de collision et la constante de couplage, (ii) bien que q (le vecteur d'onde échangé lors d'une collision) puisse être petit par rapport à k (le vecteur d'onde de l'électron), la variation d'impulsion de l'électron induite par cette diffusion peut être considérable puisqu'il peut s'agir d'une rétro-diffusion, ce qui a pour effet d'augmenter beaucoup plus la probabilité d'absorber un photon que la probabilité d'absorber un phonon.

Dans la deuxième sous-section, nous montrons comment nous avons déterminé le paramètre $\alpha_{e-pt-e U}$ par rapport à $Im(\varepsilon_{intra})$ dans le spectre proche infrarouge et visible ($\approx 50\%$ pour $0,9 \text{ eV} < \hbar\omega < 1,7 \text{ eV}$ eV).

TABLE II.2 – Synthèse des résultats obtenus avec les formalismes de calcul des opérateurs de collisions de la littérature [42] comparés avec les valeurs expérimentales (références dans le tableau).

	$\varepsilon(\lambda = 800 \text{ nm})$	constante de couplage ($10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$)	Conductivité thermique ($\text{W/m}^2/\text{K}$)
Littérature	0,7-1,5 [70]-[67]	2-3 [61]-[77]	330 [59]
Formalisme issu de [42]	0,05	2,5	550

C.1 Ajustement du paramètre $\alpha_{e-ph U}$

Nous allons voir que dans l'infrarouge lointain, $Im(\varepsilon_{intra})$ est majoritairement affectée par les processus électron-phonon. Il en va de même pour la conductivité thermique (nous avons vu dans le chapitre I qu'en $E = E_F$, la fréquence de collision totale était dominée par les collisions électron-phonon), et la constante de couplage électron-phonon qui n'est affectée que par les collisions électron-phonon.

À partir des résultats présentés dans le tableau II.2, nous concluons que les fréquences de collisions électron-phonon Umklapp doivent représenter *a minima* la moitié des collisions électron-phonon pour rendre compte de la conductivité thermique (augmentation des fréquences de collisions \rightarrow diminution de la conductivité thermique), et compter pour au moins 75 % des processus d'absorption de photons (dans l'infrarouge lointain ; nous allons voir que les collisions électron-électron ont une contribution significative dans le domaine visible). Néanmoins, ces processus ne doivent pas compter pour plus de 33% du couplage électron-phonon. Le couplage électron-phonon permet donc d'obtenir la valeur maximale de $\alpha_{e-ph U}$, tout en étant le paramètre le plus contraignant. Nous commençons donc par ajuster $\alpha_{e-ph U}$ sur ce critère.

Fréquences de collisions électron-phonon

Une fois ajoutés tous les processus de diffusion électron-photon-phonon présentés précédemment, nous obtenons l'opérateur de collision :

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial f(k)}{\partial t} \right|_{e-ph \text{ total}} &= \frac{1}{2\pi\hbar^3} \frac{m}{k_1} \sum_{\lambda, \pm} \int q dq (|g_{\lambda, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=0}|^2 + |g_{\lambda, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{G}}|^2) \\
 &\quad \times ((1 - f(k))f_2 (\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} + n_q) - f(k)(1 - f_2) (\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} + n_q)) \\
 &\quad \times \left[J_0^2 \left(\frac{eq\mathcal{E}}{m\omega^2} \right) + \alpha_{e-ph-U} J_0^2 \left(\frac{e\sqrt{q^2 + G^2}\mathcal{E}}{m\omega^2} \right) \right] \Xi_{\pm, \lambda} \\
 &= (1 - f(k))S_{e-pt-ph \text{ total}}^+(k) - f(k)S_{e-pt-ph \text{ total}}^-(k)
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

avec $\Xi_{\pm, \lambda} = 1$ si $\left(\left(\frac{\hbar q}{2m} \pm \frac{E_{q, \lambda}}{\hbar q} \right) + l \frac{\omega_l}{q} \right) < \frac{\hbar k_1}{m}$; et $f_2 = f(E \mp E_{q, \lambda} + l\hbar\omega)$ et $\overline{J_0^2}(a) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx J_0^2(a)$, la valeur moyenne de la fonction de Bessel d'ordre 0. Cet opérateur tient compte des deux types de diffusion Umklapp. Notons que la diffusion U_2 peut aussi mener à une diffusion des électrons hors de la première zone de Brillouin de la même manière que les collisions directes.

Constantes de couplage

En partant de fonctions de distributions thermalisées pour les électrons et les phonons nous pouvons calculer numériquement la constante de couplage électron-phonon G_{e-ph} :

$$G_{e-ph} = \frac{\int dE D(E) E \left. \frac{\partial f(E)}{\partial t} \right|_{e-ph \text{ total}}}{T_{ph} - T_e} \tag{C.2}$$

où G_{e-ph} est la constante de couplage électron-phonon, E l'énergie d'un électron et $D(E)$ la densité d'états électroniques. La constante de couplage électron-phonon obtenue avec le modèle décrit dans ce chapitre est de $3 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$ avec $\alpha_{e-ph} U = 0,2$ ce qui coïncide à la valeur maximale de la plage des constantes de couplage que l'on trouve habituellement dans la littérature ($\approx 2-3 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$, voir chapitre I).

Nous avons introduit que les collisions électron-phonon se faisaient de manière différenciée avec les phonons longitudinaux et les phonons transverses, et majoritairement avec les phonons longitudinaux. À notre connaissance, il existe très peu de travaux sur les collisions phonons longitudinaux/phonons transverses dans les métaux. En supposant que ces fréquences de collisions sont négligeables il n'y a pas de couplage phonon transverses/phonons longitudinaux. Nous pouvons alors introduire un modèle à trois températures dans lequel nous différencions le bain de phonons longitudinaux du bain de phonons transverses :

$$\begin{aligned}
 \gamma T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= G_T(T_{ph, T} - T_e) + G_L(T_{ph, T} - T_e) \\
 C_{ph, L} \frac{\partial T_{ph, L}}{\partial t} &= -G_L(T_{ph, L} - T_e) \\
 C_{ph, T} \frac{\partial T_{ph, T}}{\partial t} &= -G_T(T_{ph, T} - T_e)
 \end{aligned} \tag{C.3}$$

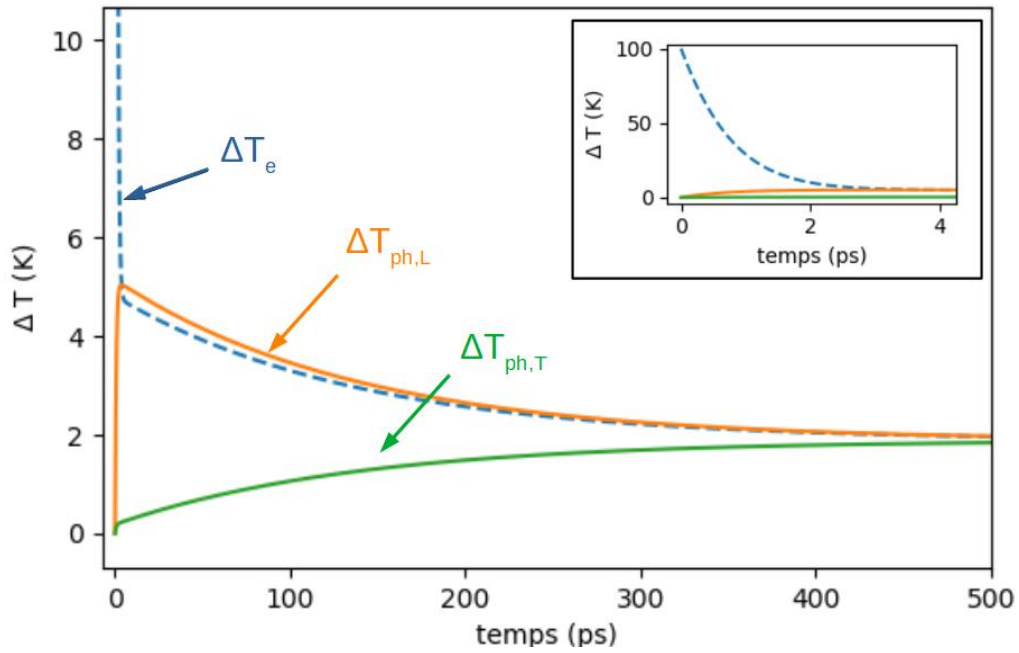


FIGURE II.8 – Évolution des températures $\Delta T = T - 300$ dans le cas où le couplage phonon-phonon est négligeable et où la constante de couplage électron-phonon longitudinaux représente 7 % de la constante de couplage totale fixée à $3,16 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$. La température initiale électronique est fixée à 400 K tandis que les températures des phonons longitudinaux et transverses sont fixées à 300 K. La courbe en tirets bleus représente l'évolution de la température électronique, en traits pleins oranges la température des phonons longitudinaux et en vert la température des phonons transverses. L'encart représente l'évolution sur une échelle de temps de quelques picosecondes tandis que la figure principale montre l'évolution sur plusieurs centaines de picosecondes.

où T_e , $T_{ph,L}$ et $T_{ph,T}$ désignent respectivement les températures des électrons des phonons longitudinaux et des phonons transverses, $\gamma T_e = C_e$ la chaleur spécifique électronique, $C_{ph,L}$ et $C_{ph,T}$ respectivement les capacités calorifiques des phonons longitudinaux et transverses. Nous supposons ici qu'il est pertinent de parler de température de phonons. En réalité, cet aspect a été discuté par Kaiser *et al* [?]. Ce aspect pourrait faire l'objet d'études plus approfondies qui ne sont pas menées ici. Notons que pour $T_{ph} \gg \theta_D$ chaque branche de phonon (correspondant à un degré de liberté) compte pour un tiers de la chaleur spécifique totale $C_{ph} = 3n_i k_B$ (loi de Dulong et Petit, voir chapitre I) de sorte que $C_{ph,L} = C_{ph,T} = C_{ph}/3$. G_L et G_T désignent respectivement les constantes de couplage électrons-phonon longitudinaux et électron-phonon transverse dont les valeurs obtenues avec ce modèle sont respectivement $2,94 \cdot 10^{16}$ et $0,22 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$. Nous résolvons numériquement le système d'équation C.3 avec comme conditions initiales $T_e = 400 \text{ K}$ et $T_{ph,L} = T_{ph,T} = T_0 = 300 \text{ K}$ et nous utilisons les valeurs numériques pour les paramètres : $\gamma = 64 \text{ J/m}^3/\text{K}^2$, $C_{ph,T} = 0,9 \cdot 10^{16} \text{ J/K/m}^3$, $C_{ph,L} = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ J/K/m}^3$ et $G_L = 2,94 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$, $G_T = 0,22 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$.

La figure II.8 montre l'évolution des trois températures avec ces paramètres et conditions initiales. Nous obtenons alors, à l'instar du modèle à deux températures, une rapide décroissance de la température électronique avec un temps caractéristique de l'ordre de la picoseconde (voir encart de la figure II.8). Dans ces premiers instants si on analyse l'équation (C.3) et les conditions

initiales, nous avons $(T_{ph,T} - T_e) \approx (T_{ph,L} - T_e)$ de sorte que la dérivée temporelle s'écrit :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \partial_t \Delta T_e = \frac{(G_L + G_T) \Delta T_e}{\gamma(T_0 + \Delta T_e)} \quad (\text{C.4})$$

tandis que pour les phonons, comme $G_L \approx 10G_T$, les phonons longitudinaux chauffent bien plus rapidement que les phonons transverses, et la constante de couplage G_T peut pratiquement être négligée jusqu'à ce que les phonons longitudinaux et les électrons soient à la même température. À cet instant, la température des phonons transverses est très proche de la température initiale, tandis que les phonons longitudinaux sont thermalisés avec les électrons. Les électrons sont alors le bain qui permet indirectement à l'énergie des phonons longitudinaux de passer dans le bain des phonons transverses. Nous avons alors $T_{ph,L} > T_e > T_{ph,T}$, jusqu'à thermalisation totale des trois bains.

Néanmoins, à notre connaissance, ce comportement n'a jamais été observé excepté dans certains diélectrique avec du phosphore d'indium (InP) et de l'antimoniure d'indium (InSb) [91].

Fréquences de collisions et conductivité thermique

Nous avons montré dans le chapitre I comment relier la conductivité thermique aux opérateurs de collisions. Le conductivité thermique de l'or nous a permis d'estimer les temps de vol des électrons du niveau de Fermi de $\tau = 25 \text{ fs}$ [59]. Ce résultat est cohérent avec les calculs *ab initio* de la littérature [78].

Le temps de vol libre à température ambiante obtenu avec notre formalisme, en utilisant $\alpha_{e-ph} U = 0, 2$, est de 28 fs pour les électrons à l'énergie de Fermi, soit un libre parcours moyen de l'ordre de 40 nm . La figure II.9 montre les fréquences de collisions électron-phonon totales obtenues pour différentes températures et énergies de porteurs. Notre modèle, avec ce paramètre d'ajustement, est donc en bon accord ($\pm 10 \%$) avec la conductivité thermique standard de l'or. L'écart obtenu provient probablement des limitations intrinsèques du modèle semi-empirique que nous utilisons, qui n'a pas pour vocation de traiter exactement les processus de collisions, mais d'abord d'identifier les lacunes des modèles de la littérature et vérifier si l'ajout de ces processus permet d'améliorer l'accord avec les résultats expérimentaux et *ab initio*. Un meilleur accord pourrait probablement être obtenu en allant au delà de l'approximation dipolaire électrique pour la contribution des électrons de cœur à l'écrantage (rappel : dans le chapitre I, nous avons déterminé $\varepsilon_c^0 = 5, 6 = \text{Cste}$).

Nous montrons en figure II.9b) qu'en raison de l'émission spontanée de phonons, le libre parcours moyen ne tend pas vers 0 quand la température diminue tend vers 0 de sorte que $T = 4K$ n'est pas plus propice à du transport balistique que $T = 70 \text{ K}$. La figure II.10 montre les différentes contributions des processus direct+ U_1 et U_2 à la fréquence de collision totale. On voit que le processus de diffusion direct+ U_1 obtenu avec ce modèle ne représente que 60% de la diffusion totale tandis que la diffusion U_2 par les phonons longitudinaux représente environ 13 % de la diffusion et la diffusion sur les phonons transverses 27%.

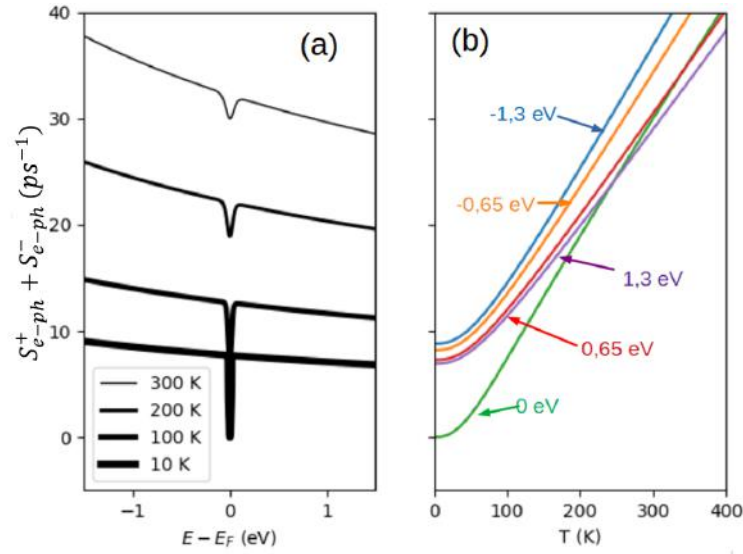


FIGURE II.9 – Fréquences de collision électron-phonon en fonction de l'énergie des porteurs et de la température. (a), fréquences de collision en fonction de l'énergie des porteurs pour différentes températures. (b) fréquences de collision électron-phonon en fonction de la température du métal pour différentes énergies de porteurs.

Contributions des collisions électron-photon-phonon à $Im(\epsilon_{intra})$

Nous étudions maintenant l'effet des processus de collision électron-phonon Umklapp U_1 et U_2 à l'absorption de photon. Nous montrons que la prise en compte des collisions électron phonon U_1 permet d'améliorer significativement l'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux de la littérature dans l'infrarouge lointain.

Une fois ajoutés tous les processus de diffusion électron-photon-phonon présentés précédemment, nous obtenons l'opérateur de collision :

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial f(k)}{\partial t} \right|_{e-pt-ph \text{ total}} &= \frac{1}{2\pi\hbar^3} \frac{m}{k_1} \sum_{\lambda, l \neq 0, \pm} \int q dq (|g_{\lambda, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{0}}|^2 + |g_{\lambda, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{G}}|^2) \\
 &\times \left((1 - f(k)) f_2 \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} + n_q \right) - f(k) (1 - f_2) \left(\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} + n_q \right) \right) \\
 &\times \left[\overline{J}_l^2 \left(\frac{e q \mathcal{E}}{m \omega^2} \right) + \alpha_{e-ph-U} \overline{J}_l^2 \left(\frac{e \sqrt{q^2 + G^2} \mathcal{E}}{m \omega^2} \right) \right] \Xi_{\pm, \lambda} \\
 &= (1 - f(k)) S_{e-pt-ph \text{ total}}^+(k) - f(k) S_{e-pt-ph \text{ total}}^-(k)
 \end{aligned} \tag{C.5}$$

Cet opérateur tient compte des deux types de diffusion Umklapp dans le calcul de l'absorption de photon. Les termes $l = \pm 1$ correspondent à de l'absorption ou de l'émission de 1 photons. Notons aussi que pour calculer l'absorption de photon avec les processus U_2 , $\Delta \mathbf{p}$ qui est utilisé dans la fonction de Bessel est bien \mathbf{q} et non $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ comme cela est proposé dans la référence [40]. Ce qui se justifie rigoureusement à l'aide du théorème de Bloch, comme explicité dans le paragraphe C.1. Nous obtenons donc un élément de matrice qui diminue quand $n\mathbf{G}$ augmente (voir Eq. (A.15)), mais l'argument de la fonction de Bessel, lui, n'augmente pas et ne dépend que de la variation d'impulsion entre l'état final et l'état initial qui est déterminée par l'état initial \mathbf{k} et \mathbf{q} .

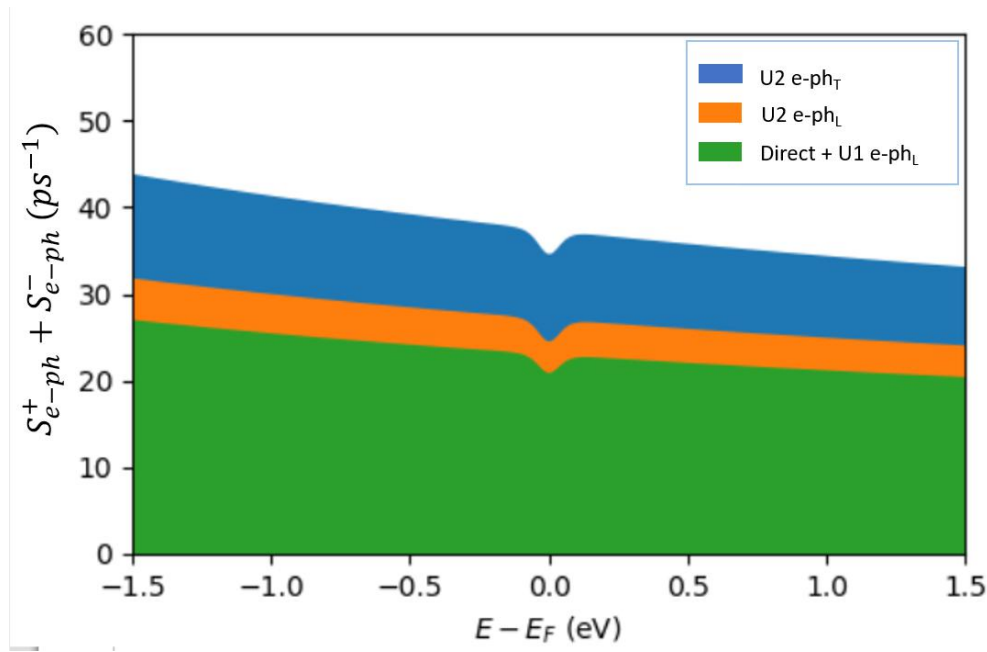


FIGURE II.10 – Différentes contributions des processus de collisions électron-phonon. Ces contributions pouvant se sommer (règle de Mathiessen), nous les avons représentées comme des zones afin de visualiser les différentes contributions à la fréquence de collision totale. En se contentant du processus direct+ U_1 , on n’obtient que 60% de la fréquence de collision totale. En estimant la diffusion Umklapp U_2 , nous obtenons un temps de vol libre pour les électrons au voisinage de l’énergie de Fermi de l’ordre de 25 fs. Ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues par Brown et al. [39], ainsi qu’avec le modèle de Drude Sommerfeld de la conductivité thermique.

Notons que si l’ajout des processus de collisions U_1 augmente la fréquence de collision ou la constante de couplage calculée de α_{e-ph-U} , soit de 20% avec l’ajustement que nous réalisons ici, l’absorption linéaire à un photon peut être augmentée d’un facteur $[1 + \alpha_{e-ph-U}(1 + G^2/q^2)]$. Avec G de l’ordre de quelques unités de k_0 le vecteur d’onde d’écrantage. En prenant les valeurs résumées dans le tableau II.1, $Im(\varepsilon_{intra})$ calculée en ajoutant les processus U_1 est trois fois plus grande que $Im(\varepsilon_{intra})$ calculée uniquement avec les processus électron-photon-phonon directs. C’est ce qui est illustré en figure II.11.

Notons aussi que pour les processus U_2 , $\Delta \mathbf{p}$ qui est utilisé dans la fonction de Bessel est bien \mathbf{q} et non $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ comme cela est proposé Lugouskoy [40]. Ce qui se justifie rigoureusement à l’aide du théorème de Bloch. L’impulsion à injecter dans l’argument de la fonction de Bessel s’obtient en calculant $\langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle$ où i désigne l’état électronique initial avant collision et f l’état final après collision, et $\hat{\mathbf{p}} = i\hbar \nabla$ l’opérateur impulsion. Or, si dans l’approximation des électrons libres nous avons :

$$\langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle = \iiint d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} i\hbar \nabla e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} = \hbar \mathbf{q}$$

Dans le cas où l’état final est hors de la première zone de Brillouin, le théorème de Bloch stipule que : $\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ avec $\mathbf{k} \in BZ_1$ et $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$ est la fonction d’onde de Bloch (voir I). Si l’état final se trouve en $\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{q}$ avec \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin, l’impulsion

à injecter dans la fonction de Bessel s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle &= \iiint d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} i\hbar \nabla u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}+\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}+\mathbf{q})\mathbf{r}} = \iiint d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} i\hbar \nabla u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} \\ &= \mathbf{p}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} \approx \hbar \mathbf{q} \end{aligned}$$

nous obtenons donc un élément de matrice qui diminue quand $n\mathbf{G}$ augmente (voir Eq. (A.15)), mais l'argument de la fonction de Bessel, lui, n'augmente pas et ne dépend que de la variation d'impulsion entre l'état final et l'état initial qui est déterminée par l'état initial \mathbf{k} et \mathbf{q} .

Nous avons obtenu un opérateur de collision électron-photon-phonon qui tient compte de la diffusion Umklapp. Nous pouvons maintenant calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique intra-bande et la comparer à des mesures et au modèle de Drude dont on a vu qu'il présentait la même loi d'échelle que l'absorption quantique et qu'il était le cas limite quand la pulsation du champ électrique ω devient petite par rapport aux fréquences de collisions électron-phonon. En écrivant encore une fois :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-ph \text{ total}} = \frac{\omega}{2} \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon) \mathcal{E}^2 \quad (\text{C.6})$$

Nous pouvons calculer numériquement la partie imaginaire de la permittivité intra-bande. Le résultat est présenté dans la figure II.12 où le résultat obtenu est comparé avec des résultats de la littérature à des mesures réalisées au LOMA ainsi qu'avec le modèle de Drude obtenu en prenant la fréquence de collision électrons-phonon totale des électrons situés au niveau de Fermi présentée figure II.9a). Les contributions des différents processus, direct, Umklapp, phonons longitudinaux ou transverses à l'absorption obtenus avec ce modèle y sont présentés. Nous y montons que l'ajout des collisions électron-photon-phonon Umklapp permet de bien rendre compte des résultats expérimentaux de Babar et Weaver [70] dans l'infrarouge lointain $\hbar\omega < 0,8 \text{ eV}$. Notons l'écart entre les différents résultats expérimentaux qui font l'objet de discussions dans la communauté scientifique. À l'heure où ce travail est réalisé il n'existe pas d'explication satisfaisante de la disparité des ces résultats expérimentaux de la littérature. Les mesures et calculs de résonance plasmoniques sur des nanoparticules semblent valider les mesures de Johnson et Christy [67] tandis que pratiquement toutes les mesures ellipsométriques réalisées depuis, suggèrent que Johnson et Christy ont surestimé $\text{Im}(\epsilon)$ comme illustré par la figure II.12.

Notre modèle nous permet de nous rapprocher des valeurs les plus basses valeurs de $\text{Im}(\epsilon_{intra})$ de la littérature et les valeurs les plus élevées de G par rapport aux modèles standards basées uniquement sur l'approximation des électrons libres et des bandes paraboliques.

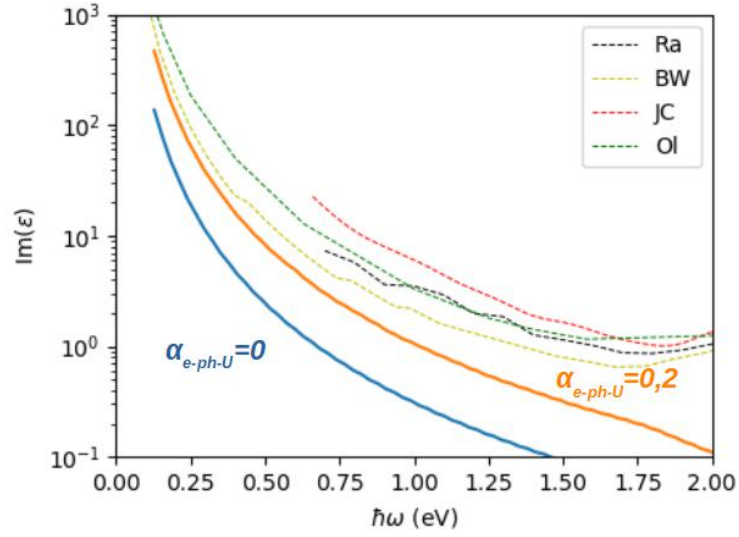


FIGURE II.11 – Comparaison de la partie imaginaire intra-bande obtenue en tenant compte ou pas des collisions $e - pt - ph U_1$ et en ne tenant pas compte des autres processus. La courbe en bleu représente le résultat sans diffusion Umklapp, la courbe orange avec. Les courbes en tirets présentent des valeurs expérimentales. La courbe en tirets noirs a été obtenue par mesures d’ellipsométrie au LOMA par Jean-Michel Rampnoux tandis que les autres sont issues de la littérature. BW fait référence aux travaux de Babar et Weaver [70], Ol pour ceux de Olmon. [88] et JC pour ceux de Johnson et Christy [67]). La diffusion Umklapp, bien que ne comptant que pour 20% de la diffusion et de la relaxation, augmente d’un facteur 3 l’absorption de photons. Néanmoins, $\text{Im}(\epsilon)$ ainsi obtenue est toujours plus petit que la plus petite des valeurs obtenues expérimentalement.

C.2 Ajustement du paramètre $\alpha_{e-pt-e U}$

Nous calculons maintenant la contribution de ce processus à $\text{Im}(\epsilon)$ en calculant :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-e U_1} = \frac{\omega}{2} \text{Im}(\epsilon) |_{e-pt-e U_1} \epsilon_0 \mathcal{E}^2 \quad (\text{C.7})$$

Il est alors possible d’estimer la dépendance en ω de la fréquence de collision électron-électron à injecter dans la permittivité de Drude. Ce comportement est discuté dans [90], nous le reprenons en détail ici car il est instructif pour comprendre et analyser l’effet de ces processus de collisions. En considérant la limite où la fréquence de collision est petite par rapport à ω . En raison du principe d’exclusion de Pauli, l’absorption de photon ne fait intervenir que des électrons dont l’énergie E respecte la condition $E_F - \hbar\omega < E < E_F + \hbar\omega$. Alors, en supposant que ω est suffisamment petit pour que le terme $\frac{D(E_1)}{k_1} \frac{D(E_2)}{k_2} \left[\frac{\sqrt{\tilde{E}}}{(\tilde{E} + E_{TF})} + \frac{1}{\sqrt{E_{TF}}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\tilde{E}/E_{TF}} \right) \right]_{\tilde{E}_{low}}^{\tilde{E}_{up}}$ puisse être approximé par une constante, il est alors possible d’extraire des lois d’échelles :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-e U_1} \propto \frac{\mathcal{E}^2}{\omega^4} \iiint ([1 - f(E)][1 - f(E_1)] f(E_2) f(E_3 + n\hbar\omega) - f(E)f(E_1)[1 - f(E_2)][1 - f(E_3 + n\hbar\omega)]) E dE_2 dE_1 dE \quad (\text{C.8})$$

Ce qui, avec le changement de variables approprié revient à :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-e-U} \propto \frac{\mathcal{E}^2}{\omega^4} \iiint [1 - f(E)][1 - f(E_1)] f(E_2) f(E + E_1 - E_2 + n\hbar\omega) (E - E_2) dE_2 dE_1 dE \quad (\text{C.9})$$

Pour que l'intégrande soit non nul, en plaçant l'origine des énergies à l'énergie de Fermi, les quatre conditions suivantes doivent être remplies :

$$\begin{aligned} E &< 0 \\ E_1 &< 0 \\ E_2 &> 0 \\ E + E_1 &> E_2 - \hbar\omega \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Comme E_2 est positif, $E + E_1 > -\hbar\omega$ et comme E_1 est positif, on a alors une $E > -\hbar\omega$

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-e-U} \propto \frac{\mathcal{E}^2}{\omega^4} \int_{-\hbar\omega}^0 dE \int_E^0 dE_1 \int_0^{E+E_1-\hbar\omega} (E - E_2) dE_2 \quad (\text{C.11})$$

avec

$$\frac{\mathcal{E}^2}{\omega^4} \int_{-\hbar\omega}^0 dE \int_E^0 dE_1 \int_0^{E+E_1-\hbar\omega} (E - E_2) dE_2 \propto (\hbar\omega)^4 \quad (\text{C.12})$$

nous obtenons :

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} \right|_{e-pt-e-U} \propto \mathcal{E}^2 \quad (\text{C.13})$$

Ce résultat pouvait s'obtenir directement à partir de la théorie du Liquide de Fermi. :

- la fréquence de collision électron-électron, est en $\nu_{e-e} \propto (E - E_F)^2$
- l'ajout du champ, pour l'absorption linéaire, modifie ce taux par un facteur \mathcal{E}^2/ω^4 (développement limité à l'ordre 1 de la fonction de Bessel), si bien que la fréquence de collision électron-photon -électron évolue en $\nu_{e-pt-e} \propto (E - E_F)^2 \mathcal{E}^2/\omega^4$
- le nombre d'électrons qui peuvent absorber se situe entre $E_F - \hbar\omega$ et E_F si bien que le nombre d'électrons qui peuvent absorber évolue en $n_e \propto \hbar\omega$.
- le taux de transition évolue alors en $n_e \nu_{e-pt-e} \propto \omega^3 \mathcal{E}^2/\omega^4$. Comme chaque électron absorbe $\Delta E = \hbar\omega$ par collision, l'énergie absorbée par unité de temps évolue en $n_e \nu_{e-pt-e} \Delta E \propto \mathcal{E}^2$.

En notant que dans le modèle de Drude à la limite des petites fréquences de collisions, $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} = \frac{\omega}{2} \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \nu \mathcal{E}^2$, nous obtenons une fréquence de collision électron-électron proportionnelle à ω^2 et donc $Im(\varepsilon_{e-pt-e} U) \propto 1/\omega$ contre $1/\omega^3$ pour la contribution électron-phonon, conformément à ce qui est décrit par Khurgin [9]. La contribution électron-électron décroît donc avec $\hbar\omega$ plus lentement que la contribution électron-phonon, c'est la raison pour laquelle nous avons ajusté $\alpha_{e-ph} U$ avec les propriétés optiques dans l'infrarouge lointain. Nous ajustons $\alpha_{e-pt-e} U$ à l'aide de $Im(\varepsilon)$ dans le spectre proche infrarouge-visible. Nous obtenons un bon accord en choisissant $\alpha_{e-pt-e} U = 0, 2$

comme illustré par la figure II.12. Cette figure résume les différentes contributions obtenues à la partie imaginaire de la fonction diélectrique intra-bande comparées avec des résultats de mesures ellipsométriques réalisées au LOMA, des mesures publiées dans la littérature ainsi que le résultat du modèle de Drude (voir I). Nous voyons que la part de la contribution électron-électron augmente quand $\hbar\omega$ augmente conformément au fait que la fréquence de collision à injecter dans le modèle de Drude augmente avec ω^2 pour les collisions électron-électron alors qu'elle est constante pour les collisions électron-phonon. Ce phénomène permet de bien rendre compte des allures des fonctions diélectriques obtenues par mesures d'ellipsométrie.

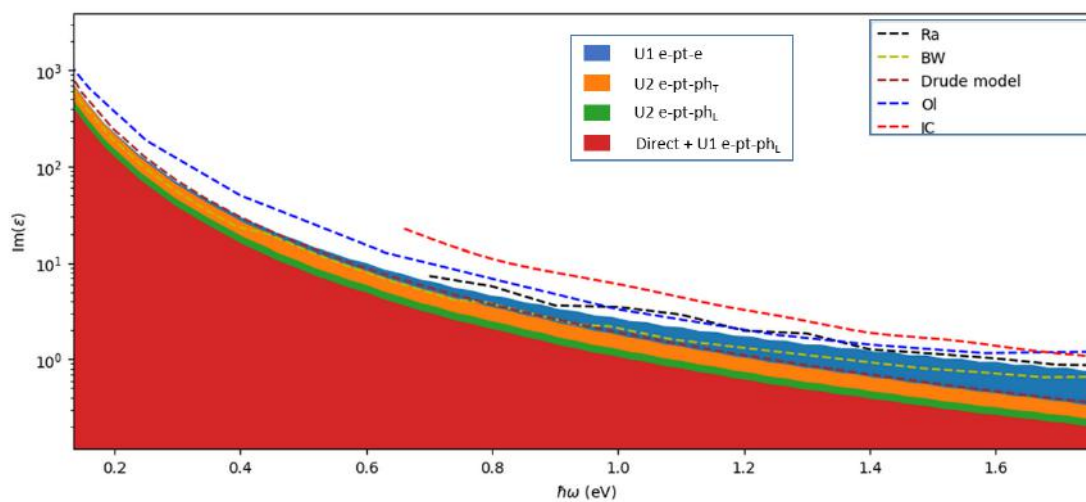


FIGURE II.12 – Différentes contributions à l'absorption des collisions Umklapp électron-photon-phonon U_1 , ainsi que la contribution des collisions électron-photon-électron U_1 . Ces contributions pouvant se sommer (règle de Mathiessen), nous les avons représentées comme des zones afin de visualiser les différentes contributions à la somme. Les résultats sont comparés à des valeurs expérimentales (Ra pour les mesures réalisées par Jean-Michel Rampnoux au LOMA, BW pour les résultats de Babar et Weaver [70], Ol pour ceux de Olmon [88] et JC ceux de Johnson et Christy [67]) ainsi qu'au modèle de Drude (courbe en tirets rouges) calculé avec la fréquence de collision électron-phonon totale à l'énergie de Fermi $\nu = 40 \text{ ps}^{-1}$ obtenue avec ce modèle, présentée en figure II.10.

D Coefficient de thermoréfectance intra-bande

Nous avons montré les différentes sources d'absorption intrinsèque des porteurs libres dans un métal. Les différents processus de collision nous ont mené à construire un formalisme qui rend compte de manière satisfaisante des différentes fréquences de collisions associées à la diffusion, à l'absorption et à la relaxation par couplage électron-phonon. Nous allons maintenant obtenir à partir de ce modèle les différentes sensibilités du coefficient de thermoréfectance dans l'intra-bande avec les températures des électrons, des phonons longitudinaux et transverses. En définissant κ le coefficient de thermoréfectance :

$$\kappa(T) = \frac{R(T) - R(T_0)}{R(T)(T - T_0)} \quad (\text{D.1})$$

Où T_0 est la température ambiante, fixée dans ce travail à 300 K . Nous distinguons κ_e le coefficient de thermoréfectance sensible à la température électronique et κ_{ph} le coefficient de thermoréfectance sensible à la température des phonons. Typiquement, la sensibilité à la température électronique est induite par la sensibilité à l'absorption de photon par collision électron-photon-électron Umklapp à la température électronique, tandis que la sensibilité à la température des phonons est induite par la dépendance avec la température des phonons de l'absorption de photons par collisions électron-photon-phonon.

D.1 Collisions électron-photon-phonon : κ_{ph}

Dans le cas de la dépendance aux collisions électron-photon-phonon du coefficient de thermoréfectance, les électrons qui sont impliqués dans la transition se situent entre $E_F - \hbar\omega$ et E_F sur une partie de la fonction de distribution qui est très peu sensible à la température électronique puisque la distribution de Fermi Dirac ne dépend significativement de la température que dans la région $E_F \pm k_B T_e$. Comme dans les gammes optiques $\hbar\omega \gg k_B T_e$, l'absorption de photons par ce processus ne dépend pratiquement pas de la température électronique. La fréquence de collision électron-phonon effective à utiliser dans un modèle de Drude dépend donc très peu de la température électronique.

En revanche, la fréquence de collision augmente avec le nombre de phonons. Quand la température du gaz de phonons est grande par rapport à la température de Debye, le terme $n_q + 1$ qui intervient dans les fréquences de collision devient proportionnel à la température des phonons. On a donc une absorption qui doit augmenter linéairement avec la température des phonons quand celle ci est grande par rapport à la température de Debye. À basse température cepen-

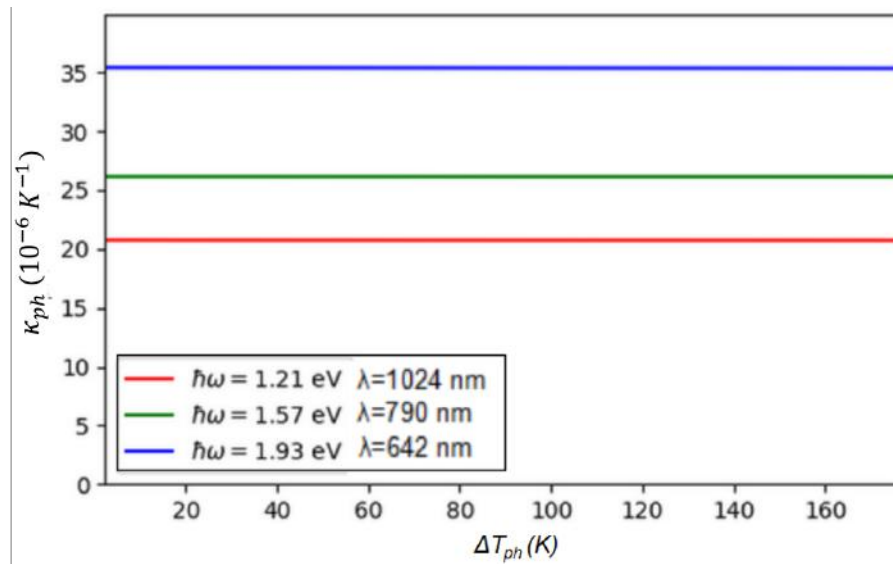


FIGURE II.13 – Coefficient de thermoréfectance relatif à la température des phonons obtenu pour trois valeurs de $\hbar\omega$

dant, l'émission spontanée est toujours possible. Un électron peut donc absorber un photon en émettant un phonon de moment $-q$ qui lui permette d'atteindre un état permis par la relation de

dispersion. Diminuer la température ne permet donc pas de supprimer totalement ce processus d'absorption.

Nous nous intéressons au coefficient de thermoréfectance quand la température initiale est la température ambiante, dans un régime dans lequel les fréquences de collisions électron-phonon sont proportionnelles à la température des phonons. La figure II.13 montre le coefficient de thermoréfectance en fonction de la température des phonons défini avec l'expression (D.1). Pour les différentes valeurs de ω , κ est effectivement constant. Nous nous intéressons maintenant à la contribution des collisions électron-photon-électron.

D.2 Collisions électron-photon-électron : κ_e

Comme décrit par Khurgin [9], la fréquence de collision électron-électron fait intervenir des électrons qui peuvent avoir une énergie significativement plus basse que l'énergie de Fermi par rapport à la température électronique. Les arguments de la théorie du liquide de Fermi permettant d'expliquer la dépendance avec le carré de la température de la fréquence de collision électron-électron que pour des électrons dont l'énergie est proche de l'énergie de Fermi ($E_F \pm k_B T_e$). Quand $\hbar\omega \gg k_B T_e$, les électrons impliqués dans les processus d'absorption se situent en $E_F \pm \hbar\omega$, et donc, pour la plupart d'entre eux, ont une probabilité de transition indépendante de la température électronique. À l'inverse, quand $\hbar\omega \ll k_B T_e$ les électrons effectuant des transitions sont les mêmes que ceux pour lesquels la fréquence de collision électron-électron augmente en T_e^2 . Cela explique pourquoi malgré une contribution de l'ordre de 10 % dans les gammes optiques, le signal de thermoréfectance au voisinage de la température ambiante dans le domaine intra-bande est dominé par la contribution des phonons.

Nous montrons en figure II.14 la contribution à la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'absorption par collision électron-photon-électron pour trois énergies de photon en fonction de la température. Un ajustement par méthode des moindres carrés a été appliqué pour valider le comportement quadratique. On voit néanmoins que bien que la fréquence de collision électron-électron des électrons du niveau de Fermi tend vers 0 avec le carré de la température, la contribution à la partie imaginaire ne tend jamais vers zéro. La sensibilité avec la température diminue avec l'énergie du photon de sonde, ce qui est cohérent avec le fait que la sensibilité à la température des fréquences de collision électron-électron vaut pour les électrons proche de l'énergie de Fermi. À mesure que l'énergie du photon augmente, des électrons de plus en plus éloignés de l'énergie de Fermi effectuent des transitions et leur probabilité de diffusion dépend alors peu de la température. À partir de ces résultats, nous calculons un coefficient de thermoréfectance. Les résultats sont présentés en figure II.15. Malgré le résultat présenté en figure II.14 où nous avons vu que $\text{Im}(\epsilon_{e-pt-e})$ diminue avec ω nous voyons ici que le coefficient de thermoréfectance augmente avec ω . Ce comportement s'explique par le fait que la contribution relative des collisions électron-photon-phonon à $\text{Im}\epsilon$ augmente avec ω puisque elle évolue en $1/\omega$ contre $1/\omega^3$ pour la contribution liée aux collisions avec les phonons.

En comparant avec la contribution des phonons présenté en figure II.13, nous voyons que le coefficient de thermoréfectance relatif aux collisions électron-photon-électron et donc à la température

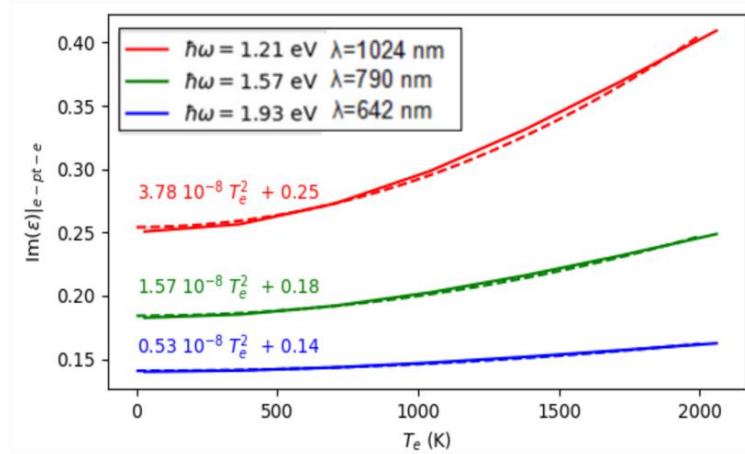


FIGURE II.14 – Dépendance avec la température électronique de la contribution à la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'absorption par collision électron-photon électron Umklapp calculé avec ce modèle. On montre aussi en tirets le résultat d'un ajustement avec une parabole.

électronique, est typiquement dix fois plus petit que celui relatif aux collisions électron-photon-phonon et donc à la température des phonons. Nous remarquons aussi que le coefficient de thermoréfectance n'est pas constant sur la plage de température sur laquelle la température électronique est susceptible d'évoluer puisque le coefficient de thermoréfectance peut doubler entre sa valeur à température ambiante et sa valeur quand l'écart de température vaut 1000 K. Cette dépendance doit être prise en compte si on veut estimer l'énergie déposée dans le métal à l'aide de mesures de thermoréfectance en sondant dans l'intra-bande.

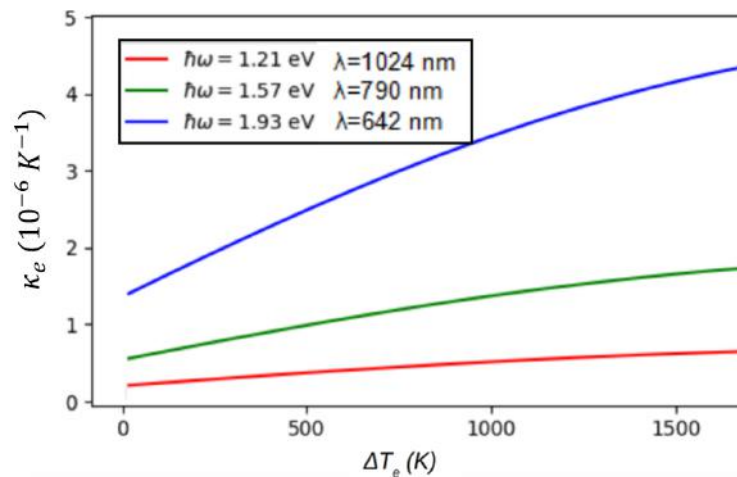


FIGURE II.15 – Coefficient de thermoréfectance pour plusieurs écarts de température électronique par rapport à la température ambiante $T_e = 300$ K, calculée à partir des transitions intra-bande induites par collisions électron-photon-électron Umklapp. Ces résultats ont été obtenus pour une température des phonons maintenue à la température ambiante.

E Comparaison avec expériences de thermoréfectance

Afin de valider notre modèle, nous réalisons des calculs de dynamique électronique dans le cas d'une mesure de thermoréfectance sur des films de 60 nm. Nous simulons la réponse d'un gaz d'électrons excité par une impulsion pompe, calculons l'évolution de la réflectivité au cours du temps, et comparons les résultats aux résultats expérimentaux. Nous traçons pour plusieurs longueurs d'onde de sonde, l'amplitude du signal de thermoréfectance en fonction de la puissance de pompe, ce qui nous permet d'étalonner le coefficient de thermoréfectance et ainsi, d'estimer l'énergie déposée en fonction de la puissance du faisceau pompe. Nous traçons ensuite les allures normalisées des signaux de thermoréfectance pour plusieurs puissances de pompe et longueurs d'onde de sonde. Le travail qui a été présenté dans la section précédente est indépendant et n'est pas utilisé pour extraire les signaux de thermoréfectance des calculs cinétiques. Nous avons utilisé le modèle de Rosei présenté en chapitre I qui permet de tenir compte de la contribution inter-bandes. Malgré un désaccord entre les résultats théoriques et expérimentaux (facteur 3) la dépendance non linéaire de l'amplitude du signal avec l'énergie absorbée nous permet de valider les opérateurs de collisions développés dans ce chapitre, ainsi que l'étalonnage du coefficient de thermoréfectance.

E.1 Expérience

Le système et sa réponse que nous souhaitons modéliser est représenté schématiquement en figure II.16. Une impulsion de pompe dont la durée est estimée à 150 fs (valeur de l'écart type pour un profil d'impulsion gaussien), est envoyée sur un film d'or de 60 nm. Les détails du dispositif expérimental utilisé au LOMA se trouvent en annexe B. L'objectif de microscope utilisé est un objectif x10, la pompe et la sonde sont en incidence normale et traversent le même objectif de microscope. La durée entre deux impulsions de pompe successives est de $4\mu s$, la largeur du faisceau de pompe sur l'échantillon est estimée à quelques μm . En considérant la conductivité thermique ($300 W/m/K$) et la chaleur spécifique de l'or ($2,5 J/m^3/K$) [59], le coefficient de diffusion vaut $D = 6 \cdot 10^{-5} m^2/s$. Nous pouvons alors estimer la taille du point chaud au bout de $4 \mu s$: $\sigma \approx \sqrt{2Dt} \approx 20\mu m$. La taille du point chaud a donc été multipliée au moins par 10 entre deux impulsions, et donc la température divisée par 100 (propagation en deux dimensions). Il paraît raisonnable qu'avec le couplage thermique avec le substrat, nous puissions faire l'approximation que le système retourne à son état d'équilibre entre deux impulsions de pompe. La puissance moyenne du laser de pompe est de l'ordre de la dizaine de mW pour une cadence de $250 kHz$ si bien que pour une taille de faisceau pompe sur l'échantillon de l'ordre du μm^2 , la fluence de la pompe est estimée à quelques $0,1 J/cm^2$. Avec une absorption de l'ordre de 2 % à 800 nm, la variation de température électronique peut être estimée à quelques centaines de K . La fluence maximale expérimentale utilisée coïncide avec l'observation d'un endommagement du film. Cette fluence d'endommagement a été estimée à $0,1 J/cm^2$, ce qui est sensiblement inférieur aux $0,2 J/cm^2$ estimés pour un film de 60 nm par Kruger et al. [87]. La taille de la sonde n'a pas pu être caractérisée par les expérimentateurs.

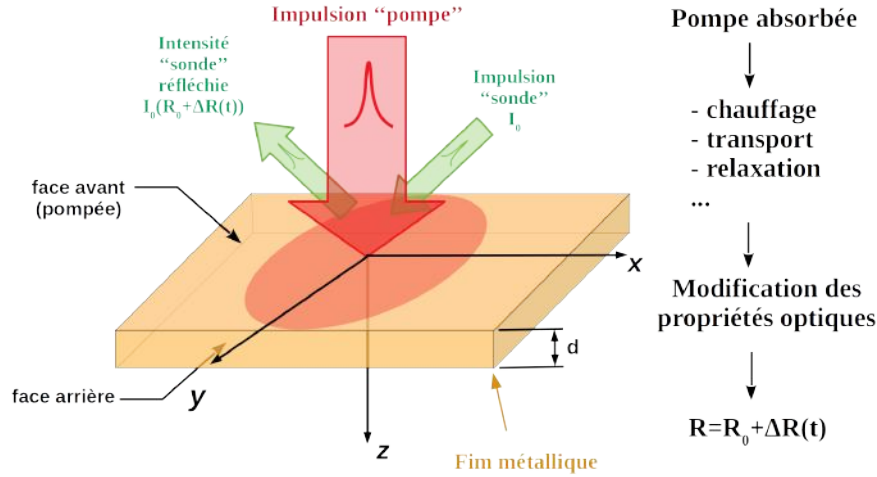


FIGURE II.16 – Schéma de principe de l'expérience pompe sonde sur un film d'or d'épaisseur d sur un substrat de verre. Dans ce chapitre, $d = 60$ nm, λ_{pp} la longueur d'onde de la pompe vaut 800 nm et plusieurs longueurs d'onde de sonde sont utilisées : 630 nm, 555 nm, 532 nm et 490 nm. La durée à mi hauteur des impulsions pompe et sonde est estimée à 200 fs. Les détails du dispositif expérimental utilisé au LOMA se trouvent en annexe B. L'objectif de microscope utilisé est un objectif $\times 10$, la pompe et la sonde sont en incidence normale et traversent le même objectif de microscope. Les tailles des faisceaux de pompe et de sonde n'ont pas été pu être caractérisés précisément par les expérimentateurs. La taille caractéristique est estimée à quelques μm .

E.2 Conditions de simulations

Le libre parcours moyen des électrons étant comparable à l'épaisseur du film (de l'ordre de 25 nm), nous faisons l'hypothèse que le transport rend l'échantillon homogène suffisamment rapidement pour qu'une description d'un film homogène en profondeur donne une description satisfaisante des résultats des mesures. En effet quand la pompe et la sonde ont une durée de l'ordre de 150 fs, de sorte que pendant le temps d'une mesure de sonde, le transport rend le système homogène dans la profondeur. Ces aspects seront discutés plus en détail dans le chapitre III. Nous considérons donc un film d'or d'épaisseur $\Delta Z = 60$ nm dans lequel le champ de pompe est homogène et normalisé de sorte que si $\mathcal{E}(z)$ est le profil de champ qui tient compte de l'épaisseur du film, de l'effet de peau et des réflexions multiples. Le champ \mathcal{E}_{eff} qu'on injecte dans nos calculs s'obtient de la manière suivante :

$$\mathcal{E}_{eff}^2 \Delta Z = \int_0^{\Delta Z} \mathcal{E}^2(z) dz \quad (\text{E.1})$$

Ce champ est utilisé pour résoudre l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = \frac{\partial f(E)}{\partial t} \Big|_{e-ph} + \frac{\partial f(E)}{\partial t} \Big|_{e-pt-ph} + \frac{\partial f(E)}{\partial t} \Big|_{e-e} \quad (\text{E.2})$$

Les termes $\frac{\partial f(E)}{\partial t} \Big|_{e-ph}$ et $\frac{\partial f(E)}{\partial t} \Big|_{e-pt-ph}$ sont respectivement ceux présentés avec les expressions (C.1) et (C.5), tandis que le terme $\frac{\partial f(E)}{\partial t} \Big|_{e-e}$ est celui présenté dans le chapitre I. Comme nous

avons montré que les collisions électron-photon-électron n'avaient d'influence que sur le calcul de la quantité d'énergie absorbée par le gaz d'électrons, mais qu'à énergie absorbée identique, le signal de thermoréfectance n'est pas affecté par ce processus. Nous ne le prenons donc pas en compte, et nous donnerons, comme conditions de simulation, la densité d'énergie absorbée par le gaz d'électrons, plutôt que l'amplitude du champ ou de l'intensité laser injectée sur l'échantillon. La densité d'énergie maximale contenue dans le gaz d'électrons qui se calcule de la manière suivante :

$$\langle E \rangle = \int dE D(E) f(E) E \quad (\text{E.3})$$

où E est l'énergie d'un électron et $D(E)$ la densité d'états électronique.

Les méthodes utilisées pour obtenir le coefficient de réflexion avec le modèle de Rosei (voir I), et le profil de champ $\mathcal{E}(z)$ qui tient compte des réflexions multiples sur les parois du film de métal sont présentés plus tard dans le chapitre III. Le profil temporel utilisé pour \mathcal{E}^2 est un profil en \cos^2 de largeur à mi-hauteur $\Delta t = 200 \text{ fs}$ tel que présenté annexe E. La convergence du maillage en énergie a été vérifiée.

E.3 Non linéarité de $|\Delta R/R|_{max}$ avec ΔT_e

Nous cherchons à estimer l'énergie déposée dans l'échantillon à partir des mesures de thermoréfectance. Nous montrons d'abord que malgré des différences importantes entre les calculs et les mesures, il est possible d'exploiter les non linéarités du signal de thermoréfectance avec la température électronique pour réaliser ce calibrage le coefficient de thermoréfectance expérimental, puis nous comparons avec le résultat obtenu avec l'hypothèse d'un signal de thermoréfectance linéaire avec la température électronique.

Calibrage du coefficient de thermoréfectance à partir du modèle de Rosei et des calculs Boltzmann

La figure II.17 montre des superpositions des résultats expérimentaux obtenus par Benjamin Vidal Montez au LOMA et les résultats obtenus avec ce modèle pour quatre longueurs d'onde de sonde $\lambda_{pr} = 630 \text{ nm}$, 555 nm , 532 nm et 490 nm . Le $\Delta R/R$ est négatif pour $\lambda_{pr} = 630 \text{ nm}$, 555 nm , 532 nm et positif pour $\lambda_{pr} = 490 \text{ nm}$ comme illustré en figure II.18) a et b) où nous avons tracé les valeurs expérimentales et théoriques de l'amplitude du signal de thermoréfectance en fonction de la longueur d'onde de sonde pour plusieurs puissances de pompe. Les résultats expérimentaux et théoriques ont été obtenus avec une longueur d'onde de pompe fixée à 800 nm . Les mesures ont été réalisées sur un film de d'or de 60 nm au LOMA avec le dispositif expérimental présenté en [28]. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux résultats théoriques que nous obtenus en résolvant numériquement l'équation de Boltzmann.

Nous nous intéressons tout d'abord à $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$ présenté en figure II.17c). Nous voyons que $|\Delta R/R|_{max}$ théorique et expérimental présentent des comportements similaires : aux faibles énergies de pompe ($P/P_{max} < 0,1$ et $\Delta \langle E \rangle < 2 \cdot 10^{-2} \text{ nJ}/\mu\text{m}^3$), $|\Delta R/R|_{max}$ augmente linéairement

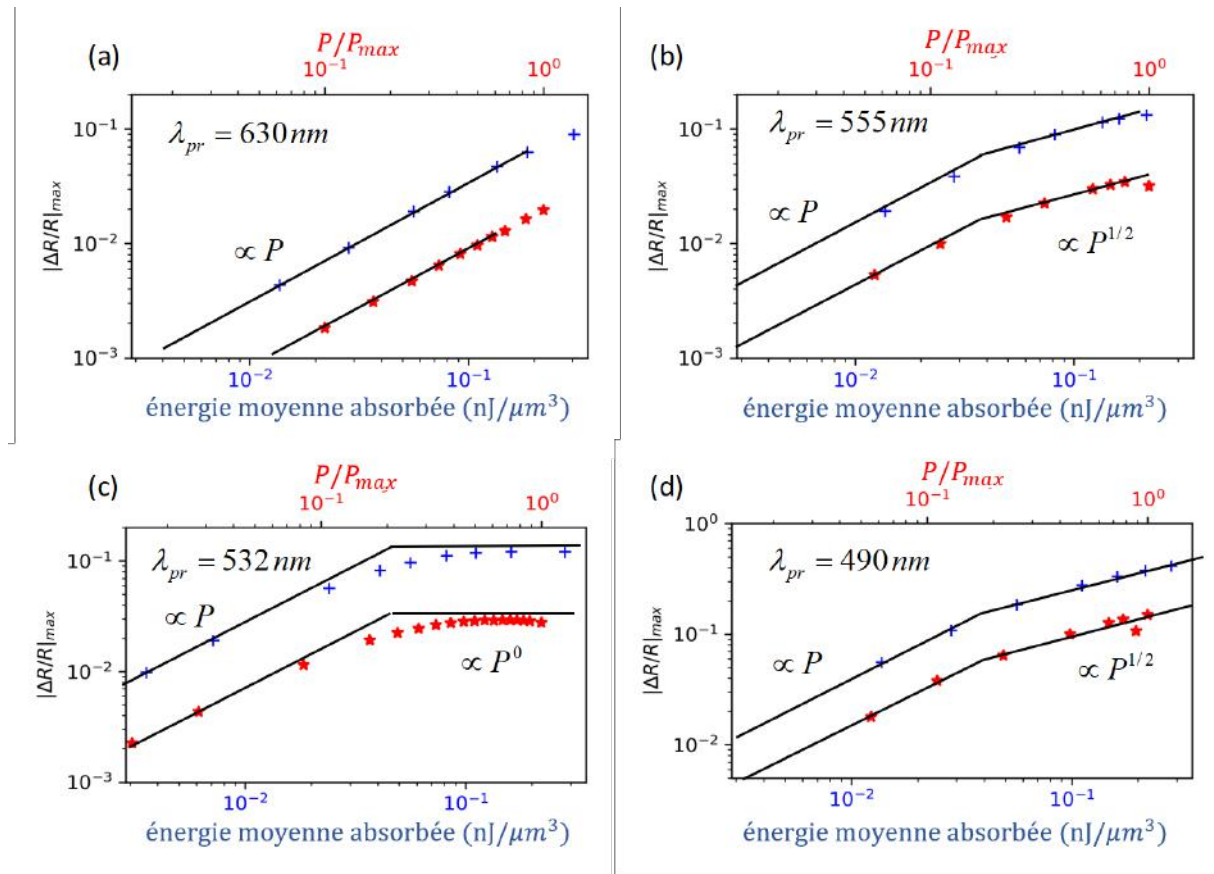


FIGURE II.17 – Représentations sur des échelles logarithmiques des résultats numériques obtenus ici avec les mesures réalisées par Benjamin Vidal Montez du $\Delta R/R_{\max}$ obtenus sur des films de 60 nm pour quatre longueurs d’onde de sonde : (a) 630 nm, (b) 555 nm, (c) 532 nm et (d) 490 nm. Les astérisques rouges présentent les résultats expérimentaux en fonction de la puissance moyenne de pompe normalisée P/P_{\max} (axe horizontal rouge du haut) où P_{\max} est la puissance moyenne à laquelle deux séries de mesures sur le même point de l’échantillon ne sont pas reproductibles, indiquant un endommagement de l’échantillon. Les croix bleues représentent le $\Delta R/R_{\max}$ calculé avec notre modèle en fonction de la densité volumique moyenne d’énergie absorbée pour un film de 60 nm (axe horizontal bleu). Seule la dépendance avec la fonction de distribution de la contribution inter-bandes de la fonction diélectrique (voir le modèle de Rosei dans le chapitre I) a été prise en compte pour extraire $\Delta R/R_{\max}$ à partir de la résolution numérique de l’équation de Boltzmann. Les lignes noires guident l’œil pour visualiser des lois de puissance.

avec l’énergie de pompe. Puis, nous observons une saturation progressive jusqu’à un plateau. Les asymptotes se croisent pour les valeurs expérimentales à $P/P_{\max} \approx 0,2$ et pour les valeurs théoriques à $\Delta \langle E \rangle \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ nJ}/\mu\text{m}^3$. On note que les deux plateaux sont observés pour des amplitudes significativement différentes : $|\Delta R/R|_{\text{plateau,exp}} = 0,03$ pour les valeurs expérimentales, et $|\Delta R/R|_{\text{plateau,theor}} = 0,1$ pour les valeurs théoriques.

Cette différence importante est délicate à commenter et nous n’avons pas, à l’heure actuelle d’explication parfaitement satisfaisante. Il convient de noter que le dispositif expérimental du LOMA n’avait jamais été utilisé pour obtenir des valeurs quantitatives de $\Delta R/R$ et que seules les variations relatives avaient été exploitées. Il est donc possible qu’un biais expérimental soit

à l'origine de cette différence. Il est aussi possible que le modèle théorique que nous utilisons et que nous avons décrit montre ici ses lacunes. Le modèle de Rosei n'a lui non plus, jamais été utilisé pour prédire des valeurs quantitatives de $\Delta R/R$.

Quoi qu'il en soit nous faisons l'hypothèse que quelle que soit l'origine de cette différence importante (issue d'un biais expérimental ou du modèle), les résultats expérimentaux et théoriques sont comparables à un facteur multiplicatif près. Le plateau que nous observons nous permet d'estimer ce facteur multiplicatif ≈ 3 .

Ce plateau rendant impossible la superposition des courbes expérimentales par le seul ajustement des axes horizontaux. Ainsi, malgré une surestimation de l'ordre de 3, le fait que $|\Delta R/R|_{max}$ théorique et expérimental soient non linéaire avec l'énergie déposée par la pompe dans l'échantillon et suivent des lignes parallèles en échelle logarithmique, nous donne confiance dans l'étalement de l'énergie déposée par la pompe. Nous obtenons une énergie absorbée de l'ordre de $\Delta E = 0,2 \text{ nJ}/\mu\text{m}^3$ quand $P = P_{max}$. Cette évaluation est cohérente avec les estimations d'intensités réalisées à partir de mesures du diamètre du faisceau sur l'échantillon.

Nous avons appliqué la même calibration des deux axes horizontaux pour les trois autres longueurs d'onde en figure II.17 a), b) et d). Nous voyons alors que non seulement nous obtenons des facteurs multiplicatifs similaires entre les $|\Delta R/R|_{max}$ expérimentaux et théoriques, mais surtout pour $\lambda_{pr} = 555$ et 490 nm , nous pouvons comparer les comportements asymptotiques similaires et parallèles en représentation logarithmique.

Ce résultat nous donne confiance dans l'estimation de l'énergie déposée réalisé avec $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$. La non linéarité observée pour $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$ est particulièrement visible en figure II.18b) où nous avons tracé $\Delta R/R_{extreme}$ théorique pour plusieurs puissances de pompe en fonction de la longueur d'onde de sonde. Nous avons utilisée la calibration présentée ici ($P_{max} \Rightarrow \Delta \langle E \rangle = 0,2 \text{ nJ}/\mu\text{m}^3$) pour obtenir l'équivalence entre $\Delta \langle E \rangle$ qui est accessible dans nos calculs avec P/P_{max} qui est connu expérimentalement. Nous voyons que la valeur extrême de $\Delta R/R$ en fonction de la longueur d'onde se trouve à $\lambda_{pr} \approx 530 \text{ nm}$ en $P/P_{max} = 0,1$, et se déplace vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à $\lambda_{pr} \approx 550 \text{ nm}$ quand P/P_{max} atteint $0,9$. L'augmentation de la température électronique se traduit donc par une augmentation de l'amplitude du signal et d'un décalage vers les grandes longueur d'onde du spectre de $\Delta R/R_{extreme}$. On ne peut donc pas extrapoler l'hypothèse d'un signal de thermoréfectance proportionnel à ΔT_e quand ΔT_e devient du même ordre que T_0 la température initiale. En comparant les figures II.18a) (courbes expérimentales) et b) (courbes théoriques) nous identifions le facteur 3 qui a été identifié dans l'étude de la figure II.17. Cet écart entre les $|\Delta R/R|_{max}$ théoriques et expérimentaux est très robuste et résiste à plusieurs modifications du modèle. De même, la partie réelle de la fonction diélectrique de l'or peut être mal estimée puisque nous n'avons jamais accès à l'intégralité du spectre pour appliquer les relations de Kramers-Kronig (voir I). En l'abaissant ou en l'augmentant de ± 1 (ce qui représente une variation de l'ordre de 100 %) $|\Delta R/R|_{max}$ ne varie que de quelques dizaines de % au maximum.

Finalement, nous trouvons que $P = P_{max}$ la densité d'énergie contenue dans le gaz d'électron correspondrait pour un gaz d'électron thermalisé à une température électronique de 2500 K .

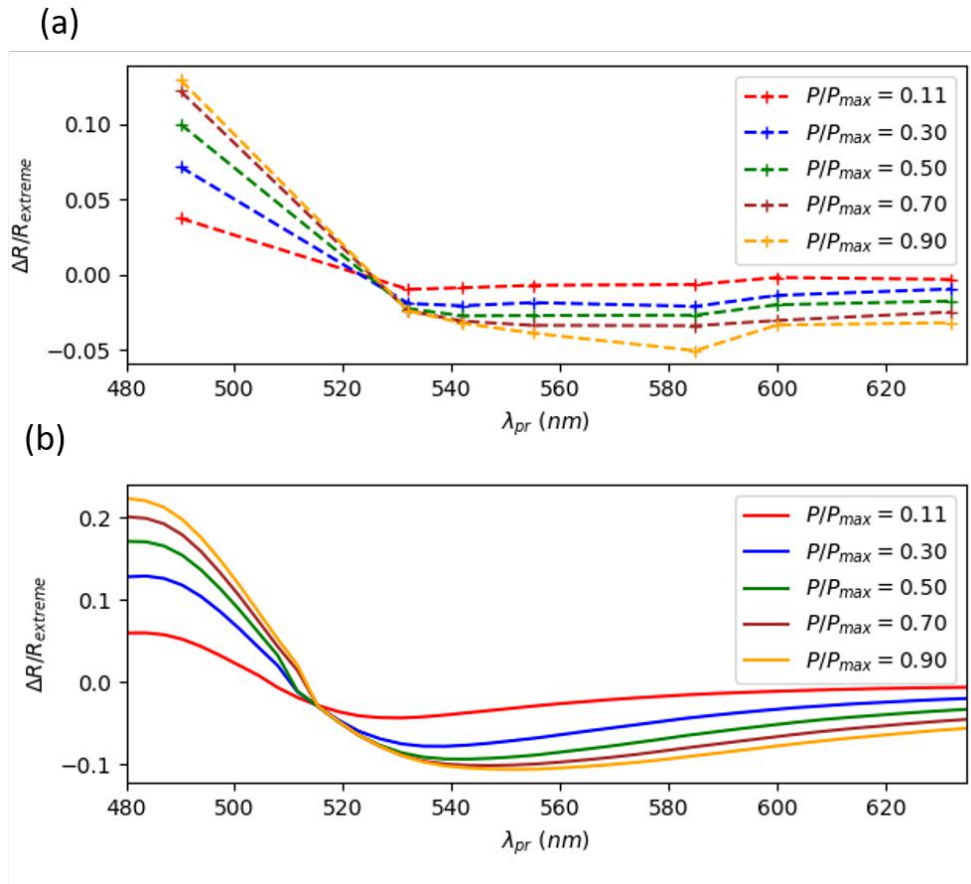


FIGURE II.18 – Valeur extrême du signal de thermorélectance mesurée et calculée pour un film de 60 nm pour différentes puissances de pompe. a) résultats expérimentaux représentés par les points (les points ont été reliés pour aider à la visualisation). b) valeurs théoriques obtenues par résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour un film de 60 nm. P_{max} est estimé coïncider avec densité d'énergie absorbée de $0,2 \text{ nJ}/\mu\text{m}^3$.

Impossibilité du calibrage à partir du modèle à deux températures

Nous comparons ce résultat à celui obtenu en appliquant la méthode présentée dans la thèse de Gaëtan Calbris [92] qui consiste à appliquer un ajustement par la méthode des moindres carrés par la fonction de la puissance de pompe P : $\kappa(\sqrt{aP + T_0^2} - T_0)$. Les mesures et les ajustements sont présentés en figure II.19. Les ajustements réalisés pour quatre longueurs d'ondes différentes permettent d'estimer une température électronique au seuil d'endommagement, nous obtenons des résultats différents suivant la longueur d'onde utilisée. Les résultats obtenus pour les différentes longueurs d'onde sont présentés sur le tableau II.3. On y voit que les valeurs obtenues pour $\lambda_{pr} = 490, 532$ et 555 nm les résultats sont cohérents entre eux à $\pm 20\%$. En revanche, à $\lambda_{pr} = 632$ nm, la méthode utilisée sous-estime manifestement la température électronique de manière considérable. Ce résultat s'explique par deux effets. La montée rapide du signal montre une grande importance des électrons non thermalisés dans la réponse du métal. $|\Delta R/R|_{\text{max}}$ n'a donc aucune raison d'être proportionnel à la température puisqu'il est maximal quand la température n'est pas définie. Deuxièmement, nous montrons en figure II.20 qu'à $\lambda_{pr} = 630$ nm,

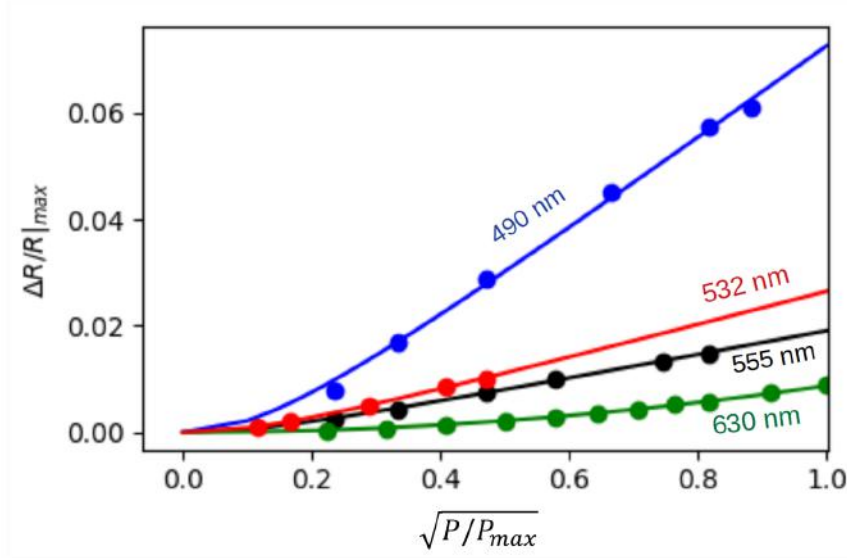


FIGURE II.19 – Mesures du $\Delta R/R_{max}$ en fonction de la puissance injectée normalisée par la puissance d’endommagement représentées par les points pour quatre longueurs d’ondes de sonde différentes (490 nm en bleu, 532 nm en rouge, 555 nm en noir et 630 nm en vert) en fonction de la puissance d’endommagement. La puissance d’endommagement est définie comme la puissance à laquelle plusieurs mesures successives au même endroit ne sont pas superposables. Nous avons utilisé une méthode des moindres carrés pour ajuster avec le modèle adiabatique présenté dans la thèse de Gaëtan Calbris [92] et dans le chapitre I en ajustant avec la fonction $\kappa(\sqrt{aP + T_0^2} - T_0)$.

$|\Delta R/R|$ n’augmente pas linéairement avec la température mais de manière pratiquement parabolique. L’hypothèse d’un $|\Delta R/R|_{max} \propto \Delta T_e$ ne peut donc être utilisée de manière satisfaisante pour $\lambda_{pr} = 630 \text{ nm}$.

TABLE II.3 – ΔT_e obtenu au seuil d’endommagement en ajustant les mesures de $|\Delta R/R|_{max}$ présentées en figure II.20 sur $|\Delta R/R|_{max} = \kappa(\sqrt{aP + T_0^2} - T_0)$ avec plusieurs longueurs d’onde.

	$\lambda = 490 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 555 \text{ nm}$	$\lambda = 632 \text{ nm}$
ΔT_e	1209 K	1250 K	1440 K	0,01 K

Les trois autres longueurs d’onde, en revanche donnent des estimations de températures comparables entre elles. Néanmoins, les températures estimées sont bien plus faibles que celles estimées à partir des mesures d’intensité réalisées par Benjamin Vidal Montez à l’aide d’un puissance-mètre et d’une mesure de largeur de faisceau. Soit environ $\Delta T_e \approx 1300K$ contre $\Delta T_e \approx 2200K$ avec les mesures d’intensité. Nous voyons plusieurs niveaux d’explication à ce résultat :

- le temps de montée est relativement, long, de l’ordre de 500 fs. Pendant cette durée, une partie de l’énergie déposée a déjà relaxé vers le bain de phonons de sorte que l’hypothèse adiabatique qui consiste à dire qu’à l’instant correspondant au maximum du signal de thermoréfectance l’énergie contenue dans le gaz d’électrons égale l’énergie absorbée par l’échantillon n’est pas tout à fait juste. À l’aide de notre modèle, nous avons accès aux

densités volumiques d'énergie des gaz d'électrons et de phonons, et nous obtenons qu'à $t = 500 \text{ fs}$ environ 20 % de l'énergie absorbée par le gaz d'électron (cet proportion peut fluctuer de quelques % en fonction de l'énergie absorbée) a été transférée au gaz de phonons. Cependant, pour l'or, une augmentation de température de 2000 K par rapport à la température ambiante (300 K) correspond à une variation d'énergie 2,4 fois plus importante qu'une élévation de 1200 K, soit bien plus que 20%. Cet effet ne suffit donc pas, à lui seul, à expliquer cette différence.

- un coefficient de thermoréfectance κ_e constant permettant de justifier cette approche se traduit par une dépendance linéaire du $|\Delta R/R|$ en fonction de T_e . La figure II.20 montre l'amplitude du signal de thermoréfectance en fonction de la température électronique calculé avec le modèle de Rosei pour plusieurs longueurs d'onde de sonde dans le cas d'un gaz d'électrons thermalisé. Un comportement linéaire est visible pour $\lambda_{pr} = 490 \text{ nm}$, 532 nm et 555 nm pour $\Delta T_e < 800 \text{ K}$. En revanche, pour $\lambda_{pr} = 630 \text{ nm}$, $\Delta R/R$ est fortement non linéaire. La dépendance avec la température de κ_e compense la non linéarité du ΔT_e avec l'énergie déposée si bien que $|\Delta R/R|_{max, \lambda_{pr}=632 \text{ nm}}$, représenté en figure II.17 augmente linéairement avec la densité d'énergie déposée.

Notons qu'en examinant les résultats tracés en figure II.20 l'évolution du $\Delta R/R$ la plus linéaire avec la température est celui obtenu pour $\lambda_{pr} = 490 \text{ nm}$ ce qui suggère qu'il s'agit de la meilleure longueur d'onde pour réaliser des mesures de température électronique.

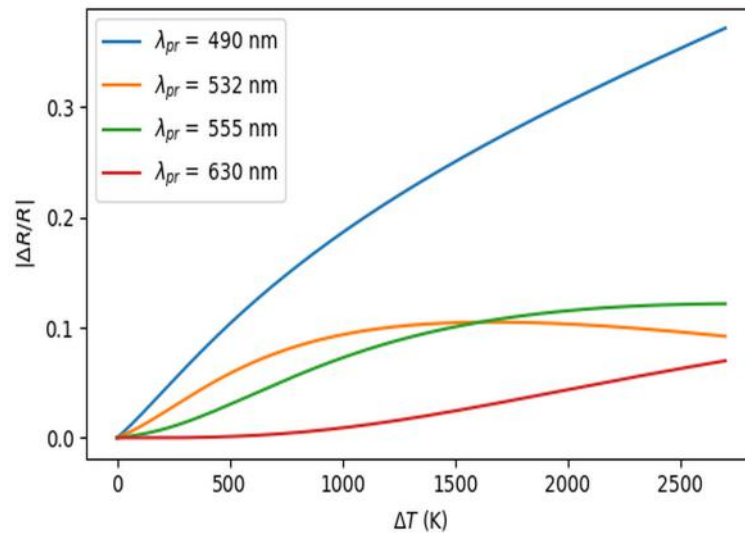


FIGURE II.20 – Non linéarité du $|\Delta R/R|$ avec la température électronique. a) $|\Delta R/R|$ calculé avec le modèle de Rosei (voir chapitre I) pour un film de 60 nm pour quatre longueurs d'onde de sonde : 630 nm, 555 nm, 532 nm et 490 nm.

E.4 Étude en puissance et en longueur d'onde du $\Delta R/R$ normalisé

Nous étudions ici les signaux de $|\Delta R/R|$ pour plusieurs longueurs d'onde de sonde ainsi que plusieurs puissances de pompe. Nous interprétons les dynamiques des signaux comme étant des

signatures des électrons non-thermalisés, du modèle à deux températures, et de la non linéarité de $|\Delta R/R|$ avec ΔT_e . Les contributions de phonons à $|\Delta R/R|$ sont extraites de mesures expérimentales, ce qui nous permet de calculer la contribution des phonons. Nos résultats suggèrent un état hors-équilibre phonons transverses/phonons longitudinaux à l'issue de la décroissance du signal ($t > 4$ ps).

Le modèle à deux températures prédit qu'avec l'augmentation de la température, le temps de décroissance doit augmenter comme $\gamma T_e/G$ [61]. De plus, le coefficient de thermoréfectance dépend de la température de sorte que les signaux normalisés nous donnent aussi une information sur la validité du modèle et de la correspondance entre énergie déposée calculée et puissance du faisceau de pompe. La figure II.21 montre le allures de $|\Delta R/R|$ normalisé par la valeur maximale pour quatre longueurs d'onde de sonde : $\lambda_{pr} = 630$ nm, 555 nm, 532 nm et 490 nm. Nous notons que quelle que soit la longueur d'onde de sonde, les résultats numériques et expérimentaux montrent une augmentation du temps de décroissance du signal, conformément à la prédiction du modèle à deux températures, et que notre modèle présente un bon accord avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, tous les comportements ne sont pas similaires en fonction de la longueur d'onde, et les résultats numériques et expérimentaux présentent des différences.

Fluences élevées, $\lambda_{pr} = 532$ nm

Pour $\lambda_{pr} = 532$ nm, à forte fluence, l'allure temporelle du signal de thermoréfectance change drastiquement. Après une montée rapide de 10% jusqu'à 90% de sa valeur maximale en 0,7 ps le signal continue lentement de monter jusqu'à $t = 2,5$ ps avant de décroître alors que pour de petites densités d'énergies absorbées, le signal décroît à partir de $t = 0,8$ ps. Ce phénomène, difficile à expliquer ne trouve d'explication qu'avec l'effet des électrons chauds, et de la dépendance en température du coefficient de thermoréfectance. Nous montrons en figure II.20 que le signal de thermoréfectance pour une distribution thermalisée à $\lambda_{pr} = 532$ nm n'est pas monotone avec la température. En figure II.22 nous avons tracé $|\Delta R/R|$ calculé en fonction de ΔE la densité volumique d'énergie contenue dans le gaz d'électrons pour plusieurs densités d'énergie absorbée, calculé à partir de la résolution numérique de l'équation de Boltzmann. Dans les cas de faible fluence, on peut considérer que $|\Delta R/R|$ est une fonction monotone de l'énergie du gaz d'électrons. Pendant l'impulsion de pompe, l'énergie et $|\Delta R/R|$ augmentent simultanément (trajectoire a-b). Après l'impulsion, l'énergie diminue par collisions électron-phonon mais du fait de la thermalisation, $|\Delta R/R|$ augmente (trajectoire (b-c)). À faible fluence, cet instant où la fonction de distribution a pratiquement thermalisé et où l'énergie a diminué par couplage électron-phonon correspond au maximum de $|\Delta R/R|$ et explique le temps de montée plus long que le temps de l'impulsion de pompe (≈ 500 fs contre 200 fs). Ensuite, l'énergie du gaz d'électrons diminue, mais à forte fluence, le signal peut encore augmenter jusqu'au point d alors que l'énergie diminue et que le gaz d'électrons est thermalisé. Notons que si le gaz d'électrons était en permanence thermalisé, à forte fluence la trajectoire a-b passerait par le point d. Nous observerions alors deux maxima locaux, un pendant l'irradiation de la pompe, un autre pendant la relaxation électron-phonon au lieu de quoi nous n'en observons qu'un seul, correspondant à la

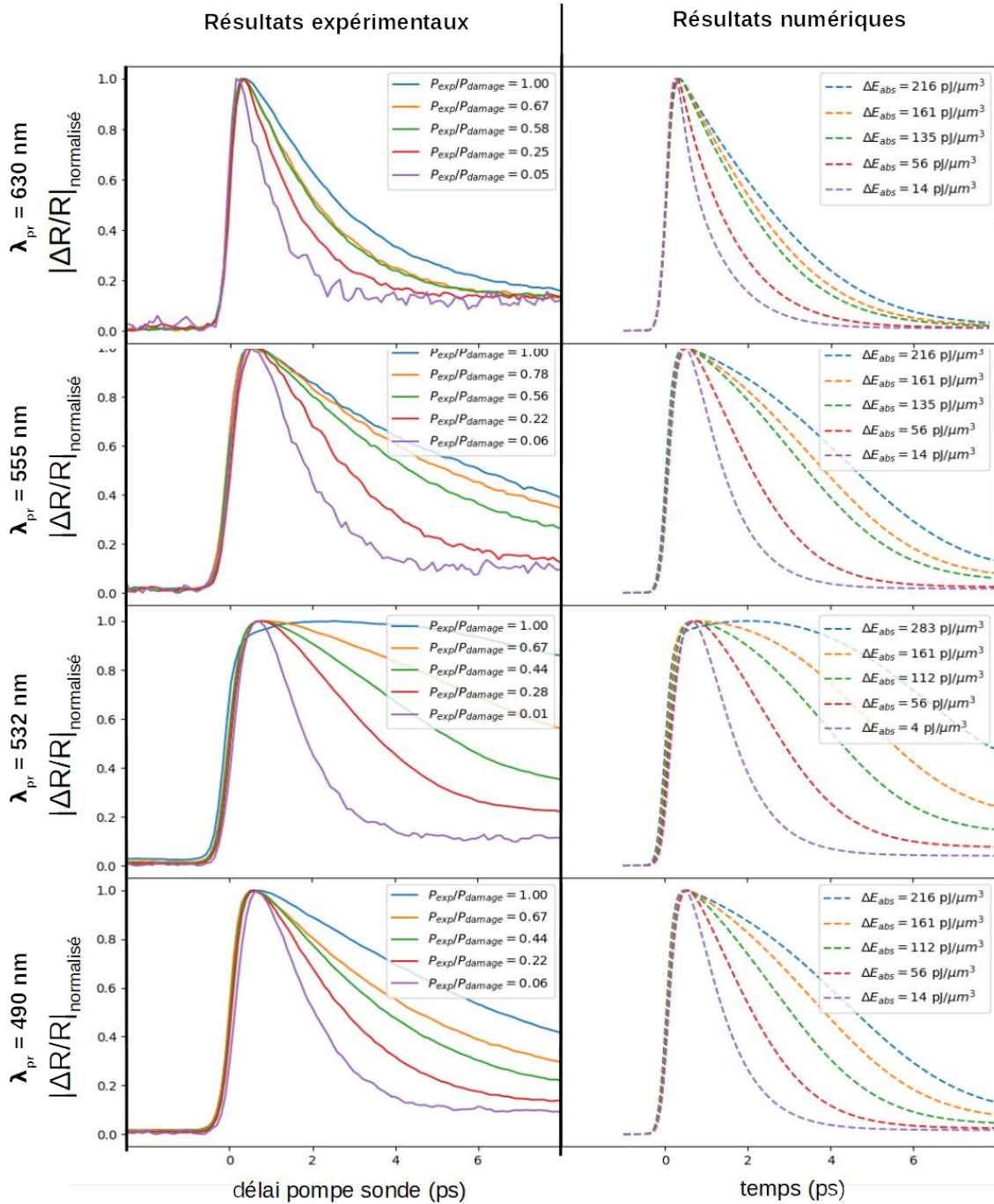


FIGURE II.21 – $\Delta R/R$ normalisé obtenu en fonction du temps pour une longueur d'onde de sonde de 532 nm et une longueur d'onde de pompe de 800 nm sur des films de 60 nm. Les courbes de droite sont les résultats numériques tandis que les courbes de gauche sont les résultats expérimentaux obtenus par Benjamin Vidal Montez au LOMA. Le temps $t = 0$ correspond au maximum de l'impulsion de pompe. Ce temps étant inconnu expérimentalement, les courbes expérimentales ont été décalées horizontalement de sorte que le maximum du signal expérimental coïncide avec le maximum théorique.

fin du processus de thermalisation à faible fluence (la trajectoire de $|\Delta R/R|$ se confond avec la courbe $|\Delta R/R|$ thermalisé) alors qu'à fluence plus élevée, elle est associée à la non monotonie de l'évolution de $|\Delta R/R|$ avec la température électronique.

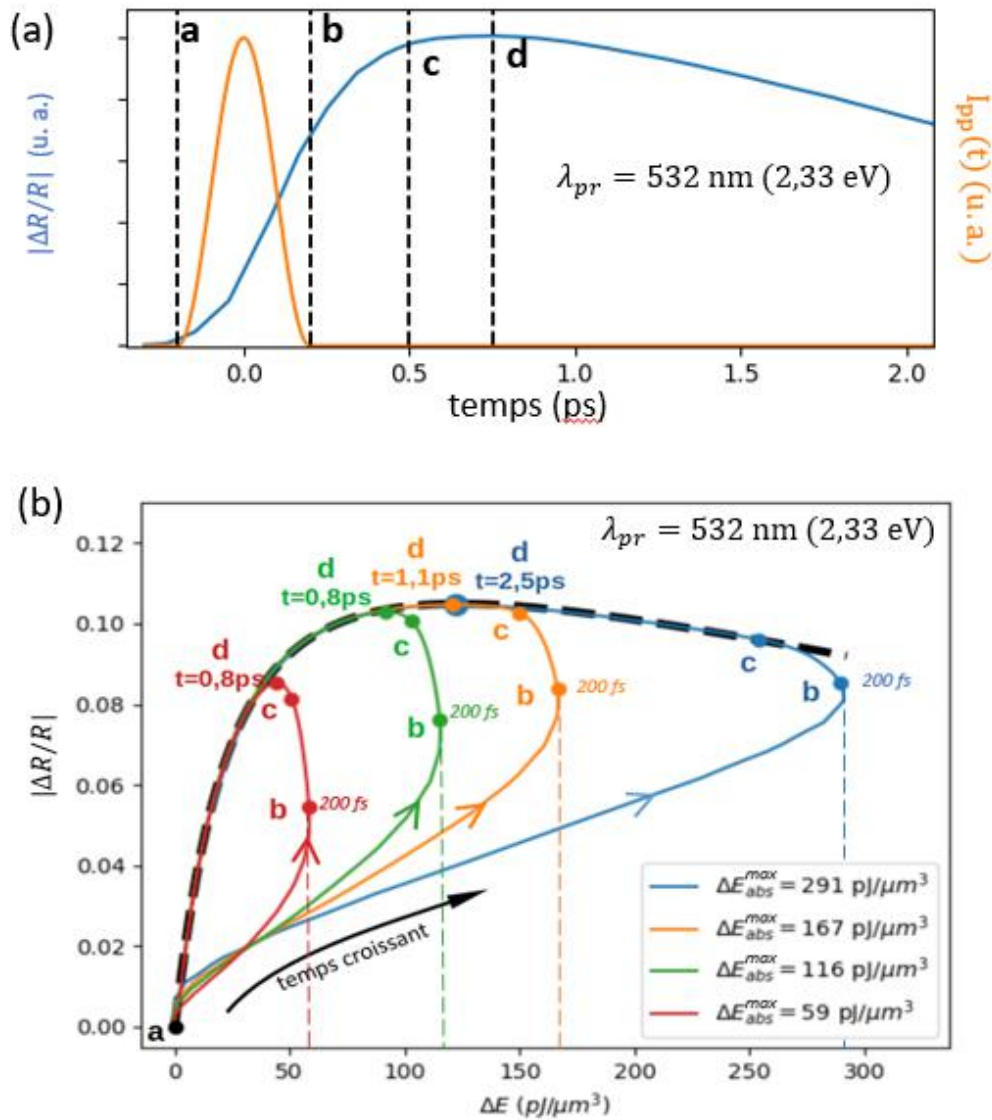


FIGURE II.22 – Évolution de $|\Delta R/R|$ en fonction (a) du temps, (b) de la densité d'énergie contenue dans le gaz d'électrons pour plusieurs fluences de pompe (paramétré par le temps) avec $\lambda_{pr} = 532$ nm et $\lambda_{pp} = 800$ nm. (a) la courbe bleue montre l'évolution de $|\Delta R/R|$ normalisé pour une densité d'énergie absorbée de $59 \text{ pJ}/\mu\text{m}^3$ pour un profil temporel de pompe représenté par la courbe orange. Les lignes en pointillés a et b délimitent le temps pendant lequel la pompe chauffe l'échantillon. La ligne en pointillés c est placée en $t = 500$ fs qui est généralement considéré comme le temps de thermalisation par collisions électron-électron, tandis que la ligne d montre l'instant correspondant à $|\Delta R/R|_{max}$. (b) La courbe en tirets noirs épais représente l'amplitude du signal de thermoréfectance pour une distribution thermalisée calculé avec le modèle de Rosei. Comme illustré en figure II.20, $|\Delta R/R|$ ($\lambda_{pr} = 532$ nm) présente un maximum pour une température de 1500 K, soit une densité d'énergie de $120 \text{ pJ}/\mu\text{m}^3$. La flèche noire illustre le sens dans lequel évolue $|\Delta R/R|$ au cours du temps. Les points a, b, c et d correspondent aux repères présentés en (a) : début puis fin du chauffage, temps caractéristique de thermalisation et $|\Delta R/R|_{max}$.

Contribution des phonons

Notons que quelle que soit la longueur d'onde de sonde, nous obtenons un désaccord important entre le $\Delta R/R$ prédit et le $\Delta R/R$ expérimental aux temps longs, c'est à dire, quand le signal

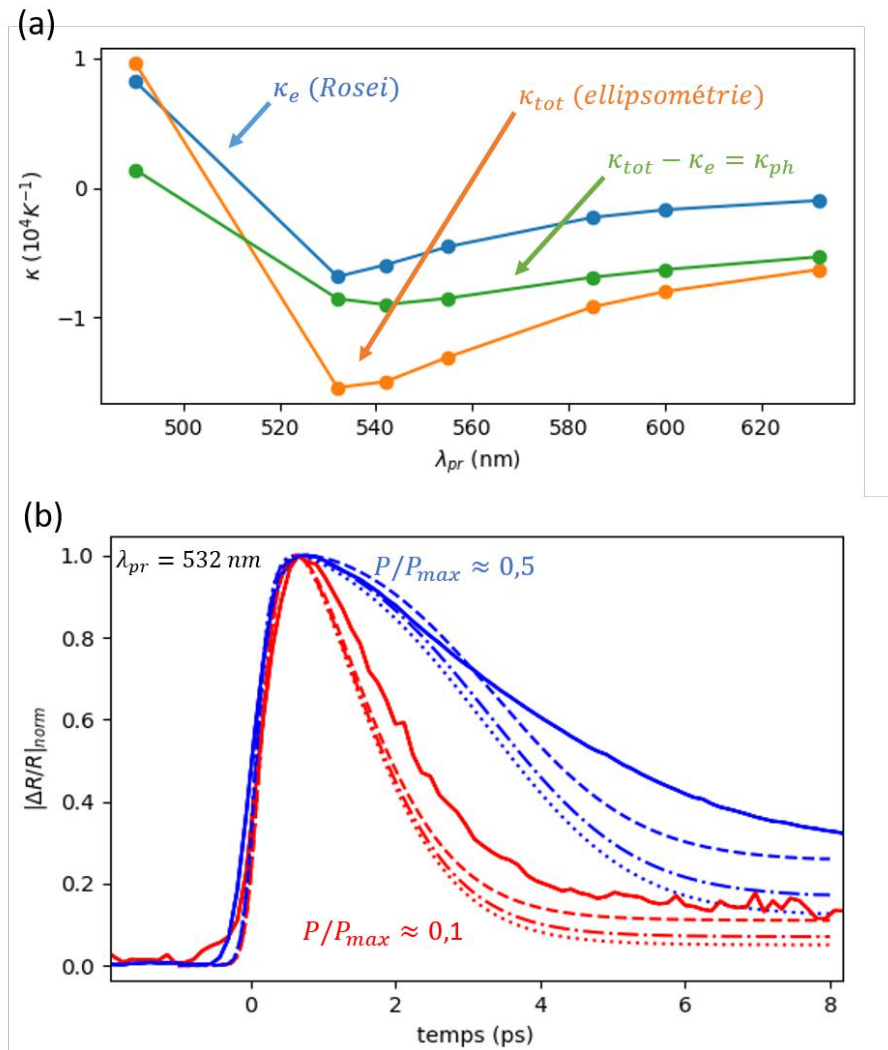


FIGURE II.23 – Contribution des phonons sur les temps longs. a) coefficients de thermoréfectances obtenus avec le modèle de Rosei tenant compte de la contribution des électrons de conduction (bleu), coefficient de thermoréfectance mesuré expérimentalement par mesures ellipsométriques dans le cas d'un échantillon parfaitement thermalisé réalisée par Jean Michel Rampoux au LOMA (vert) dans lequel les mécanismes issus des électrons et des phonons doivent être pris en compte, en orange : différence entre les deux contributions sensée représenter la contribution des phonons uniquement. b) évolution du signal de thermoréfectance au cours du temps pour un film de 60 nm pour deux puissances de pompe. En rouge $P/P_{max} \approx 0,1$, en bleu : $P/P_{max} \approx 0,5$. Les courbes en traits pleins représentent des résultats expérimentaux, les autres courbes sont des résultats théoriques. Les courbes en pointillées sont analogues aux courbes théoriques présentées dans la figure II.21. Pour la courbe en tirets-points, nous avons extrait une température de phonons en extrayant du calcul Boltzmann la densité d'énergie $\langle E_{ph} \rangle$ contenue dans le gaz de phonons et calculé une température moyenne de l'ensemble des phonons. Pour la courbe en tirets, nous avons considéré une température moyenne des phonons longitudinaux uniquement en considérant uniquement leur chaleur spécifique.

passé en deçà de 40% de sa valeur maximale, ou au delà de 4 ps. Ce désaccord indique que les phonons ont une contribution au signal de thermoréfectance. Afin de l'illustrer, nous avons extrait à partir de mesures de coefficient de thermoréfectance global $\kappa_e + \kappa_{ph}$ réalisé au LOMA

par mesures d'ellipsométrie. À l'aide du modèle de Rosei, nous avons discriminé la contribution des électrons comme présenté en figure II.23a). κ_{ph} est négatif pour toutes les longueurs d'onde supérieures à 500 nm, ce qui est cohérent avec une contribution des processus d'absorption par collision électron-photon-phonon qui ne peut qu'augmenter l'absorption et donc diminuer la réflectivité. Nous avons représenté en figure II.23b) pour deux puissances de pompe, $\Delta R/R$ normalisé expérimental et théorique. Afin de montrer la contribution des phonons, nous avons montré $|\Delta R/R| = |[\Delta R/R]_e + [\Delta R/R]_{ph}|$, où $[\Delta R/R]_e$ est la contribution des électrons obtenue par la résolution de l'équation de Boltzmann et le modèle de Rosei. La contribution des phonons $[\Delta R/R]_{ph}$ a été prise en compte de deux manières différentes :

- les phonons sont supposés à l'équilibre de sorte que en appelant $\Delta \langle E_{ph} \rangle$ la variation de densité volumique d'énergie de l'ensemble des phonons : $\Delta R/R_{ph} = \kappa_{ph} \Delta \langle E_{ph} \rangle (C_{ph,L} + C_{ph,T})$ avec $C_{ph,L}$ la chaleur spécifique des phonons longitudinaux et $C_{ph,T}$ la chaleur spécifique des phonons transverses. Notons que les deux branches de phonons transverses et la branche de phonons longitudinaux se partagent les degrés de liberté de sorte que $C_{ph,T} = 2C_{ph,L}$. Les résultats sont représentés par les courbes en traits-points en figure II.23b).
- les phonons transverses sont supposés parfaitement isolés, et la contribution κ_{ph} est entièrement dominée par les propriétés des phonons longitudinaux (ce qui est crédible puisque nous avons vu que les électrons relaxent majoritairement vers les phonons longitudinaux). Alors $\Delta R/R_{ph} = \kappa_{ph} \Delta \langle E_{ph} \rangle (C_{ph,L}) \approx 3\kappa_{ph} \Delta \langle E_{ph} \rangle (C_{ph,L} + C_{ph,T})$. Les résultats sont représentés par les courbes en tirets en figure II.23b).

Les résultats montrés en figure II.23b), indiquent tout d'abord que malgré la prise en compte des phonons dans le signal, le temps de descente est sous-estimé. Nous avons vu dans ce chapitre que le modèle que nous présentons sous-estime les fréquences de collisions électron-phonon par rapport aux résultats de la littérature mais surestime la constante de couplage. Ce résultat n'est donc pas surprenant. Nous voyons par ailleurs que l'accord $|\Delta R/R|$ entre les résultats expérimentaux et le modèle est nettement meilleur en considérant que les phonons transverses n'interviennent pas dans la dynamique. Ce résultat vient appuyer ce qui a été présenté dans le paragraphe C.1.

F Synthèse

Nous avons construit un modèle original tenant compte des processus de collisions Umklapp. Ce modèle permet de rendre compte de manière unifiée des propriétés thermiques et optiques intra-bande de l'or. Le modèle original que nous avons développé fait la distinction entre deux types de collisions Umklapp électronique :

- Un type de collisions d'intérêt pour les collisions électron-photon-électron et électron-phonon dans lequel l'état final de l'électron diffusé se trouve hors de la première zone de Brillouin. Ce type de collision a été dénommé U_1 . Notre modèle semi-empirique repose sur deux paramètres d'ajustement : $\alpha_{e-ph U}$ et $\alpha_{e-pt-e U}$, respectivement pour les collisions électron-phonon et électron-électron.
- Un type de collisions d'intérêt pour les collisions électron-phonon qui s'explique par l'aspect discret du réseau. Cela implique qu'on ne peut se contenter d'un potentiel d'interaction électron-phonon dans lequel seule la composante en $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ du phonon sont considérées mais toutes les composantes en $\mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G}$ où \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque.

Nous avons montré que le paramètre d'ajustement $\alpha_{e-ph U}$ est extrêmement contraint par la constante de couplage électron-phonon (G_{e-ph}) et la conductivité thermique de l'or. L'augmentation de ce paramètre conduit à une augmentation de G_{e-ph} au delà des plus grandes valeurs de la littérature et à une diminution de la conductivité thermique en deçà des plus petites valeurs de la littérature.

En ajustant ce paramètre sur les valeurs expérimentales de Babar et Weaver [70] de $Im(\varepsilon)$, pour $\hbar\omega < 1$ eV, nous avons obtenu une constante de couplage de $3 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$ pour l'or et un temps de vol de l'ordre de 40 fs , ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de la littérature ($\pm 10 \%$). Nous avons montré que prendre en compte l'absorption U_1 par collisions électron-photon-phonon permettait de tripler la puissance absorbée calculée, alors que les fréquences de collisions électron-phonon ne sont affectées que de 20% . Ce résultat s'explique par le fait que lors d'une collision Umklapp, un petit changement de moment cristallin ($q \ll G$) peut mener à une forte variation de l'impulsion ($p \approx \hbar G \gg \hbar q$), et donc mener à une probabilité d'absorption du champ incident élevée.

Notre modèle de collisions électron-phonon U_2 nous a permis de calculer le couplage électron-phonon Transverses et de traiter de manière différenciée les phonons transverses et longitudinaux. Ces aspects sont originaux et ne sont que rarement discutés dans la littérature. En considérant des gaz de phonons non couplés, un meilleur accord avec les résultats expérimentaux a été obtenu.

Le paramètre $\alpha_{e-pt-e U}$ pour les collisions électron-électron Umklapp (U_1) a été ajusté dans un deuxième temps sur les valeurs de $Im(\varepsilon)$ de Babar et Weaver pour $\hbar\omega > 1$ eV, là où ce processus d'absorption de photon devient dominant. Ce modèle nous a permis : (i) d'une part, de rendre compte de la valeur de la permittivité intrabande de l'or, sur un large spectre ($0,1 \text{ eV} < \hbar\omega < 1,6 \text{ eV}$), (ii) d'autre part, de calculer la sensibilité à la température électronique des propriétés optiques de l'or dans le domaine intrabande ($\hbar\omega < 1,6 \text{ eV}$). Nous avons montré que la contribution électronique à l'absorption peut devenir dominante pour des valeurs

de $\hbar\omega$ dans le visible. Le spectre des porteurs générés par ce processus ne donne pas lieu à une signature spécifique sur le signal de thermoréfectance car les deux types de distributions de porteurs photo-induits (par collisions e-pt-ph et e-pt-e) dégènèrent en quelques 10 fs en des distributions indissociables du fait des collisions électron-électron. Ce résultat explique pourquoi ce processus n'avait jamais été décrit dans des codes cinétiques de la littérature précédant ce travail de thèse. Néanmoins, nous estimons que ce processus pourrait être important pour les applications dans lesquelles les porteurs photo-excités sont collectés pour diverses applications telles que le photo-voltaïque ou la photo-catalyse.

Le formalisme développé, couplé au modèle de Rosei a été appliqué à la modélisation d'expériences de type pompe sonde-sur des films d'or de 60 nm. Les signaux de thermoréfectance normalisés pour différentes puissances de pompe et quatre longueurs d'onde de sonde ont été comparés à des mesures. Ces résultats montrent l'importance des électrons non thermalisés conjointement à une non linéarité du signal de thermoréfectance pour expliquer le signal de thermoréfectance pour $\lambda_{pr} = 532nm$ et, en particulier, expliquer un temps de montée de 2,5 ps, ainsi que de caractériser l'énergie déposée dans l'échantillon partir du signal de thermoréfectance.

Maintenant que les processus de diffusion et d'absorption sont décrits de manière satisfaisante, nous nous intéressons au transport ultra-rapide.

Chapitre III

Dynamique électron-photon-phonon dans un échantillon avec transport

Sommaire

A	Propriétés optiques de films d'or	154
A.1	Film à température homogène	154
A.2	Film à température hétérogène	156
B	Transport thermique	158
B.1	Résolution avec l'équation de Fourier	158
	Évolution spatio-temporelle de la température électronique	159
	Effet du gradient de température sur $\Delta R/R$	160
	Comparaison avec des résultats expérimentaux	161
B.2	Équation de Boltzmann	162
	Approche P_n	162
	Comparaison entre l'équation de diffusion et P_n	164
C	Transport de porteurs photo-induits	168
C.1	Séparation de charge et force de rappel électrostatique	168
	Formalisme et méthode	168
	Conditions de simulations	170
	Validation : profil de champ électrostatique	171
	Validation : profils de densité d'énergie	173
	Résultats : effet sur la fonction de distribution électronique	174
	Résultats : insensibilité de $\Delta R/R$ à l'effet de la force de rappel	175
C.2	Effet des électrons chauds sur le transport ultra-rapide	177
	Électrons athermaux ou électrons thermiques, transport linéaire	177
	Transport non linéaire, effet des collisions électron-électron	181
C.3	Comparaison avec des résultats expérimentaux	182
	Effet de l'épaisseur du film	182
	Effet de la longueur d'onde de sonde sur l'évolution du signal	184
C.4	Influence de la puissance de pompe	186

C.5	Dynamique électronique dans une structure plasmonique	188
	Champ plasmon	189
	Conditions de simulations	192
	Transport d'énergie	193
	Signal de thermoréfectance moyen	194
	Signal de thermoréfectance local	196
C.6	Synthèse	198

Nous étudions ici la dynamique ultra-rapide de porteurs photo-induits dans des structures métalliques. Les dispositifs expérimentaux typiques permettant d'étudier ces phénomènes sont des dispositifs de type pompe sonde dans lesquels une impulsion laser vient exciter l'échantillon cible, tandis qu'une impulsion sonde, générée à partir de l'impulsion pompe et retardée par une ligne à retard, vient sonder l'état du système après passage de la pompe, comme illustré par la figure III.1. La réflectivité de l'échantillon est directement liée à la permittivité du milieu,

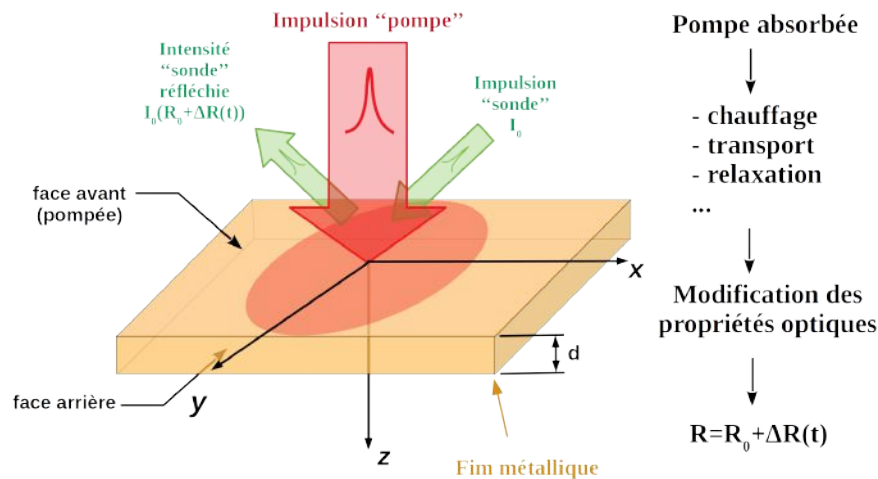


FIGURE III.1 – Schéma de principe d’une expérience pompe-sonde sur un film de métal d’épaisseur d . Les détails du dispositif expérimental utilisé au LOMA se trouvent en annexe B. L’objectif de microscope utilisé est un objectif $x10$, la pompe et la sonde sont en incidence normale et traversent le même objectif de microscope. Les tailles des faisceaux de pompe et de sonde n’ont pas été pu être caractérisés précisément par les expérimentateurs. La taille caractéristique est comprise entre quelques 100 nm ($\approx \lambda/2$) et quelques μm .

laquelle est liée à l’état du matériau (voir par exemple chapitre I). Le dispositif pompe-sonde emploie des lasers impulsionnels dont les impulsions ont une durée caractéristique de 100 fs . À ces échelles de temps, le transport et les processus de chauffage ultra-rapides tels que décrits au moyen des collisions électron-photon-phonon (chapitre II) sont indissociables. Cet état hors équilibre pendant lequel la fonction de distribution électronique ne peut être décrite par une distribution thermalisée de Fermi-Dirac existe pendant environ 500 fs . Pendant cette durée, le transport a lieu avec une transition du transport balistique vers le transport diffusif puisque le temps de vol des électrons est au maximum de 30 femtosecondes .

Dans ce chapitre, nous allons :

- Décrire le transport ultra-rapide d'une manière générale dans sa transition du transport balistique vers diffusif.
- Décrire l'influence de la distribution hors équilibre sur les propriétés de ce transport en faisant le lien entre le modèle et les observables expérimentales.

On trouve dans la littérature de nombreux articles sur le transport ultrarapide aux échelles sub-picoseconde. On peut généralement distinguer deux catégories d'articles. D'une part les articles sur la dynamique ultra-rapide dans la nanoparticules et films minces qui ne traitent pas du transport mais dans lesquels l'état hors équilibre qui été décrit dans les chapitres I et II est bien documenté. D'autre part les articles traitant du transport dans le cas où l'équation de diffusion ne peut être appliquée [47, 48, 49, 50, 51, 52, 49, 53, 54, 55]. Dans ces articles, il est systématiquement supposé implicitement ou explicitement qu'un équilibre local peut être défini et que la température électronique peut être définie. La jonction entre ces deux aspects de la dynamique sub-picoseconde est manquante et l'objectif de mon travail de thèse est de la réaliser et d'identifier l'influence de chacun de ces deux aspects qui ne peut être traité indépendamment dans l'or.

Ce chapitre s'articule en trois sections :

Dans la section A nous nous intéressons à la réponse optique de films d'or d'épaisseurs variables, présentant, ou pas, un gradient de température. Nous montrons que le spectre du signal de thermoréfectance dépend de l'épaisseur du film ainsi que du profil de température à l'intérieur du film.

Dans la section B, nous nous intéressons à la description du transport thermique. Nous introduisons la méthode P_n qui permet de traiter le transport avec l'équation de Boltzmann, et de retrouver dans les cas limites qui seront explicités, le modèle de Cattaneo-Vernotte ainsi que l'équation de diffusion de Fourier. Les différents modèles sont comparés et utilisés pour traiter le transport d'énergie associé à des distributions de porteurs thermalisés.

Dans la section C, l'équation de Boltzmann est traitée avec l'approche P_n afin d'étudier le transport d'énergie dans le cas de porteurs photo-induits par collisions électron-photon-phonon. La question de la séparation de charges est abordée et nous montrons que les courants de charges sont quasi nuls. Nous montrons que le champ électrostatique doit être pris en compte lorsqu'on cherche à obtenir les profils spatio-temporels de densité d'énergie des porteurs dans le matériau mais que ce mécanisme n'affecte pas les signaux de thermoréfectance. Enfin, le modèle est comparé à des résultats expérimentaux en géométrie plane et en géométrie cylindrique. Un bon accord est obtenu, et les résultats numériques obtenus nous permettent de notamment de réinterpréter des résultats expérimentaux de la littérature.

TABLE III.1 – *Caractéristiques des lasers dans le dispositif expérimental utilisé au LOMA (plus de détails dans l’annexe B).*

	Longueur d’onde centrale	largeur à mi hauteur	taux de répétition	puissance moyenne	puissance crête
pompe	800 nm	≈ 200 fs	250 kHz	≈ 1 mW	≈ 10 kW
sonde	de 480 à 700 nm	≈ 200 fs	250 kHz	≈ 1 mW	≈ 10 kW

A Propriétés optiques de films d’or

L’état du métal est sondé à l’aide d’un laser de sonde. Une manière d’étudier expérimentalement le transport thermique ultra-rapide, consiste à réaliser des expériences de thermoréfectance sur des films d’épaisseurs d variées [17]. Nous pouvons alors avoir d du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des électrons (≈ 40 nm et donc $d \ll \lambda$ où $\lambda \approx 400 - 800$ nm, la longueur d’onde typique des lasers utilisés dans l’expérience de thermoréfectance) ou des films semi-infinis (auquel cas $d \gg \lambda$). Les propriétés optiques des films dépendent à la fois de leur épaisseur, mais, pour des films épais, peuvent aussi dépendre du profil de température au sein même du métal. Dans une première sous-section, nous nous intéressons aux spectres de thermoréfectance d’un film dans lequel la température électronique est homogène. Nous montrons comment évoluent les propriétés optiques en fonction de l’épaisseur du métal. Dans une deuxième sous-section, nous considérons un film semi-infini dans lequel existe un profil de température électronique. Nous étudions l’impact de ce profil de température sur le signal de thermoréfectance.

A.1 Film à température homogène

Nous étudions les propriétés de thermoréfectance d’un film d’or en fonction de son épaisseur. La figure III.2 représente schématiquement un film d’or d’épaisseur d repéré par l’indice (2), situé entre deux milieux transparents, à gauche repéré par l’indice (1), à droite par l’indice (2). Nous étudions les propriétés de réflectivité de ce système en fonction de son épaisseur d , pour une onde de longueur d’onde λ arrivant du milieu 1. Si $d \gg \lambda$ le film d’or (1) peut être considéré infini du point de vue des propriétés optiques, et le coefficient de réflexion s’écrit [62] :

$$R_{12} = |r_{12}|^2 = \left| \frac{n_1 - n_2(T_e, T_{ph})}{n_1 + n_2(T_e, T_{ph})} \right|^2 \quad (\text{A.1})$$

où r_{12} est le coefficient de réflexion en amplitude pour un champ arrivant du milieu (1) réfléchi par le milieu (2). n_i est l’indice de réfraction du milieu i tel que $n_i = n'_i + in''_i$ qui est relié à la permittivité par la relation $n_i^2 = \epsilon_i = \epsilon'_i + i\epsilon''_i$. La dépendance en température de la permittivité de l’or (ici ϵ_2) a été décrite dans les chapitres I et II. Lorsque l’épaisseur du film devient comparable à l’épaisseur de peau, le coefficient de réflexion dépend de l’épaisseur du film. En prenant en compte que le champ dans le métal est alors la somme de deux champs évanescents de vecteurs d’onde opposés, nous obtenons avec les relations de passage le coefficient

de réflexion en amplitude du système total [62] :

$$r_{123}(d) = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2ik_2d}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2ik_2d}} \quad (\text{A.2})$$

pour une onde arrivant d'un milieu (1) sur un milieu (2) pouvant éventuellement être réfléchi vers le milieu 1 où le traverser vers le milieu 3 tel que décrit par la figure III.2a). Le coefficient de transmission en amplitude du système total :

$$t_{123}(d) = \frac{t_{12}t_{23}e^{ik_2d}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2ik_2d}} \quad (\text{A.3})$$

où $k_i = n_i k_0$ est le vecteur d'onde dans le milieu i (k_0 est le vecteur d'onde longitudinal dans le vide). Nous obtenons alors le champ dans le métal $\mathcal{E}(z \in [0, d])$ qui s'écrit à partir du champ incident $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \mathbf{e}_x$:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(z \in [0, d]) &= \mathcal{E}_{id} \exp(ik_2z) + \mathcal{E}_{rd} \exp(-ik_2z) \\ \text{avec : } \begin{cases} \mathcal{E}_{id} &= \mathcal{E}_0 \frac{1+r_{123}-t_{123}e^{ik_2d}}{1-e^{2ik_2d}} \\ \mathcal{E}_{rd} &= \mathcal{E}_0 \left(1 + r_{123} - \frac{1+r_{123}-t_{123}e^{ik_2d}}{1-e^{2ik_2d}} \right) \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Les profils de champ obtenus avec l'expression A.4 pour des films d'or de plusieurs épaisseurs d avec un champ incident du vide à gauche (milieu 1) et pouvant être transmis dans du verre à droite (milieu 3) tels que présenté figure III.2a) sont présentés pour plusieurs épaisseurs en figure III.2b) pour un champ incident dont la longueur d'onde dans le vide vaut 800 nm. Nous voyons que pour un film semi-infini, la décroissance exponentielle du champs sur une distance caractéristique deux fois plus longue que l'épaisseur de peau (30 nm contre 15 nm) . Pour un film d'épaisseur $d < 80$ nm, nous voyons que le profil de champ est significativement affecté par l'épaisseur finie du film. Alors que l'épaisseur d diminue, l'amplitude du champ augmente significativement, et le gradient de champ diminue. Pour une même puissance incidente, l'élévation de température moyenne sera d'autant plus importante que le film est mince $\langle \Delta T \rangle \propto \int dt dz \mathcal{E}^2(z)/d$.

En combinant le modèle de Rosei décrit dans le chapitre I qui permet d'obtenir la permittivité de l'or en fonction de l'état de la fonction de distribution électronique aux équations A.2 et A.1 il est alors possible d'obtenir la coefficient de thermoréfectance pour différentes longueurs d'ondes de sonde et différentes épaisseurs. Nous avons calculé le coefficient de thermoréfectance $\Delta R/R/\Delta T$ pour plusieurs épaisseurs, et le résultat est présenté en figure III.3. Nous retrouvons pour le film infini la présence des deux extrema (déjà décrits dans le chapitre I) de part et d'autre de 2,45 eV ; l'un négatif pour $\hbar\omega < 2,45$ eV et un pic positif en $\hbar\omega > 2,45$ eV, chacun d'une largeur caractéristique de 0,1 eV et d'amplitudes respectives de $2,3 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ et $3 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

Nous voyons que des films de 140 nm et même 100 nm peuvent être considérés raisonnablement comme des films semi-infinis du point de vue optique. Le film devenant plus mince, le pic négatif et le passage à 0 se déplacent vers les énergies de photons plus basses. Et l'amplitude du pic négatif diminue. Le pic positif se déplace aussi vers les énergies plus basses mais l'amplitude ne se comporte pas de manière monotone avec l'épaisseur. Nous n'avons pas pour objectif ici d'expliquer ces comportements, mais ils nous seront utiles pour comparer les signaux de ther-

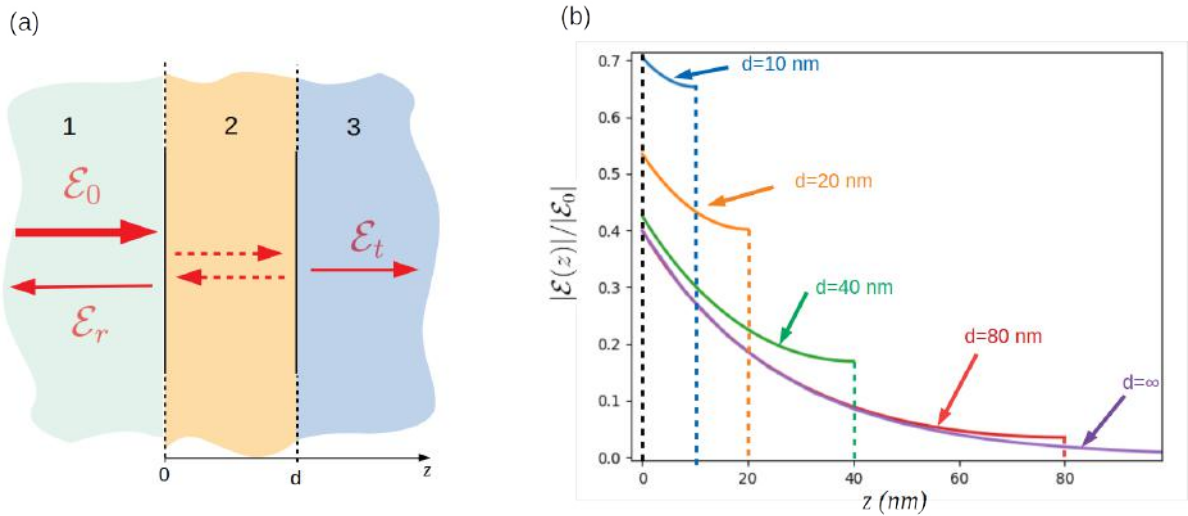


FIGURE III.2 – Illustration du passage d’une onde lumineuse en incidence normale sur un film mince. a) l’onde d’amplitude \mathcal{E}_0 arrive en incidence normale du milieu 1 semi infini, elle est partiellement réfléchi par le milieu 2 d’épaisseur d en une onde $\mathcal{E}_r = r_{123}\mathcal{E}_0$, et partiellement transmise dans le milieu semi infini 3 d’amplitude $\mathcal{E}_t = t_{123}\mathcal{E}_0$. b) profils de champ dans le milieu 2 pour différentes valeurs de d avec un milieu 1 de permittivité $\epsilon_d = 1$, un milieu 2 métallique de permittivité $\epsilon_d = -24 + 0,8i$ et un milieu 3 avec la permittivité du verre $\epsilon_3 = 2.25$. La longueur d’onde dans le vide de l’onde incidente est choisie à 800nm. On a utilisé l’expression (A.4) pour calculer ces profils.

moréfectance à différentes épaisseurs. Nous voyons qu’avec la diminution de la température, le passage à zéro se décale vers les petites énergies de sonde, et la symétrie des deux extrema change tandis que la sensibilité à la température électronique diminue.

A.2 Film à température hétérogène

Nous nous intéressons au transport dans la profondeur. Nous avons donc besoin de savoir quelle est la sensibilité du signal de thermoréfectance avec le gradient de température en profondeur. Le film de métal dans lequel la température (et donc les propriétés optiques) varie continûment est discrétisé en une multitude de couches fines homogènes dont on va traiter les propriétés de thermoréfectance à l’aide du formalisme développé en [93].

Afin d’illustrer l’effet du profil de température, nous étudions l’effet sur le signal de thermoréfectance d’un profil de température gaussien, décroissant dans la profondeur pour différentes valeurs de profondeur de champ. Ce choix de profil Gaussien est relativement arbitraire, il a l’avantage de coïncider avec le noyau de la chaleur et donc d’être une solution naturelle de l’équation de diffusion lorsque le terme source est ponctuel en temps et en espace. L’étude est réalisée pour différentes pénétrations du profil de température mais pour une même température à l’interface. En considérant $n + 1$ milieux séparés par n interfaces, on appelle U_p le coefficient de réflexion associé à l’ensemble des interfaces allant de l’interface séparant le milieu p et $p + 1$ et la dernière interface séparant le milieu n et $n + 1$, on peut alors construire par récurrence, le coefficient de réflexion en amplitude en partant de la réflexion de la dernière interface et en remontant jusqu’à

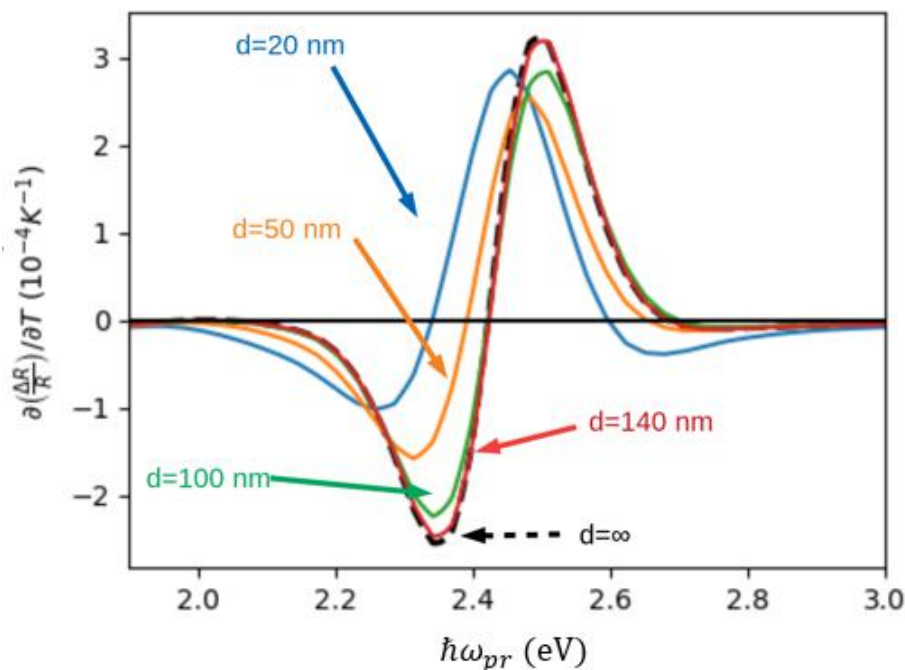


FIGURE III.3 – Calcul du coefficient de thermoréfectance en fonction de la température électronique dans l'or, pour différentes épaisseurs à l'aide de l'expression (A.44) et de (A.2)

U_1 en appliquant la relation de récurrence suivante :

$$U_p = \frac{r_{p,p+1} + U_{p+1}e^{2ik_{p+1}d_{p+1}}}{1 + r_{p,p+1}U_{p+1}e^{2ik_{p+1}d_{p+1}}} \quad (\text{A.5})$$

U_1 est alors le coefficient de réflexion en amplitude relié au coefficient de réflexion en intensité par la relation $R = |U_1|^2$. Les résultats pour une longueur d'onde de 532 nm sont montrés en figure III.4. Nous obtenons que pour des pénétration très petites du champ de température, le coefficient de thermoréfectance est très petit. À partir de 30 nm , le coefficient de thermoréfectance dépasse 75% de sa valeur quand le métal est homogène. Ainsi, si la chaleur spécifique est constante, un processus de diffusion dans lequel la profondeur de la pénétration de la température passerait de 20 à 60 nm, verrait sa température à l'interface divisée par trois. Simultanément, la dépendance en température du coefficient de thermoréfectance passerait de 60 à 90 % de sa valeur maximale. Le signal de thermoréfectance serait alors divisé par deux au lieu d'être divisé par trois. Ce résultat suggère qu'une température d'interface peut être sous-estimée aux temps courts, lorsque le profil de température n'est pas homogène. Néanmoins, nous allons voir qu'après une relaxation $\approx 100 \text{ fs}$, le gaz d'électrons dans l'or est pratiquement homogène sur des épaisseurs de 60 nm.

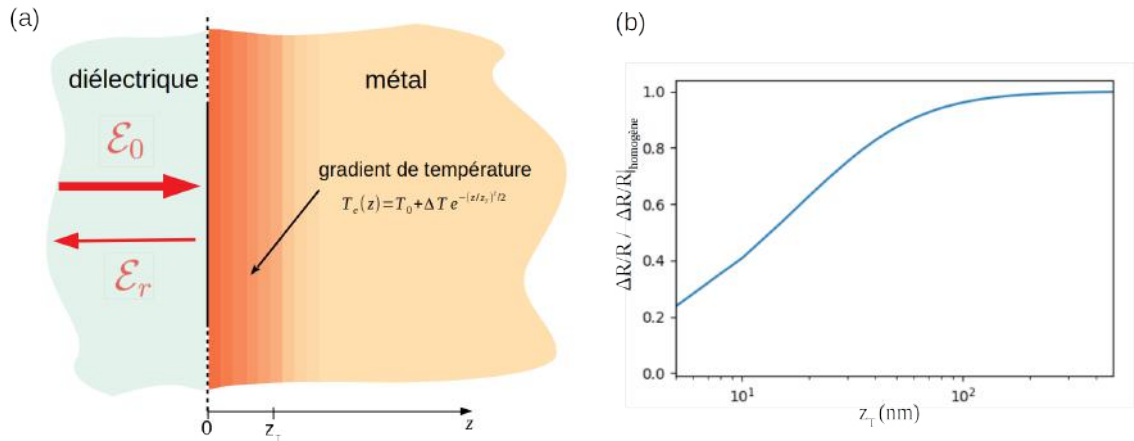


FIGURE III.4 – Effet d’un gradient de température sur le coefficient de thermoréfectance. a) Schéma de l’interface que l’on considère, une onde arrive en incidence normale d’un diélectrique semi-infini sur un métal semi-infini qui présente un profil de température gaussien de l’interface vers la profondeur de la forme $T(z) = T_0 + \Delta T e^{-\frac{1}{2}(z/z_T)^2}$. b) Représentation en échelle semi-logarithmique du coefficient de thermoréfectance normalisé par celui où le métal présente une température homogène. La permittivité du diélectrique est fixée à $\epsilon_d = 1$ et celle de l’or a été calculée à l’aide de l’expression (A.44). T_0 est fixé à 300 K, et $\Delta T = 100K$. La longueur d’onde du faisceau incident a été fixée à 532 nm.

B Transport thermique

Dans cette section, nous traitons le transport de chaleur obtenu pour une distribution d’électrons thermalisés en utilisant deux formalismes. Le formalisme de l’équation de Fourier et celui l’équation cinétique de Boltzmann. Nous cherchons à isoler et à mettre en évidence des effets spécifiques à l’épaisseur des échantillons utilisés et aux gradients de température. Nous nous affranchissons des considérations présentées dans les chapitre I et II relatives à un état hors équilibre du gaz d’électrons. Les études présentées dans cette section considèrent donc un gaz d’électrons thermalisé pour lequel une température électronique peut être définie.

Une première sous-section est dédiée à la résolution du transport avec l’équation de Fourier. Nous étudions les profils spatio-temporels de température et utilisons le formalisme présenté dans la section précédente pour visualiser si les effets de gradients thermiques sur les propriétés optiques permettent d’obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans la deuxième sous-section, nous présentons le formalisme P_n qui nous permet de résoudre le transport avec l’équation de Boltzmann [74, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]. Nous comparons les résultats obtenus avec l’équation de Fourier et l’équation de Boltzmann aux petites échelles de temps et d’espace ($\Delta x < 25$ nm et $\Delta t < 20$ fs).

B.1 Résolution avec l’équation de Fourier

Pour décrire la dynamique aux temps inférieurs à la picoseconde dans les métaux, on peut utiliser le modèle à deux températures qui permet une très bonne description qualitative de la dynamique. Ce modèle se base sur la description de deux gaz couplés (voir I), un gaz de phonons

et un gaz d'électrons dont les propriétés sont la chaleur spécifique, la conductivité thermique et la constante de couplage.

Évolution spatio-temporelle de la température électronique

Pour commencer à appréhender l'évolution temporelle et spatiale de la réflectivité en fonction du temps, le plus simple est de démarrer avec le modèle à deux températures [61]. On considère que le métal est constitué de deux gaz de particules couplés : les électrons qui transportent la charge électrique et la chaleur, et les phonons qui sont des pseudo particules associées aux ondes acoustiques qui peuvent transporter l'énergie mais, ≈ 100 fois plus lent que les électrons agissent surtout comme un réservoir. Ces deux gaz sont caractérisés par une température. On peut alors traiter l'évolution spatio-temporelle de chacune des températures en utilisant un système de deux équations couplées contenant le transport et un terme source (voir chapitre I). Le transport d'énergie est décrit par l'équation de Fourier. Pour des raisons de simplicité, on restreint notre étude à du transport en une seule dimension. En écrivant T_e la température électronique et T_{ph} la température des phonons et en négligeant la contribution au transport due aux phonons, le modèle à deux températures standard (décrit dans le chapitre I) en une dimension spatiale s'écrit :

$$\begin{aligned} C_e \partial_t T_e &= P(t, z) + \partial_z \kappa_e \cdot \partial_z T_e + G_{e-ph} (T_{ph} - T_e) \\ C_{ph} \partial_t T_{ph} &= -G_{e-ph} (T_{ph} - T_e) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

$C_e(T_e)$ et $\kappa_e(T_e)$ sont respectivement la chaleur spécifique et la conductivité thermique des électrons. C_{ph} est la chaleur spécifique des phonons. G_{e-ph} est la constante de couplage électron/phonon tandis que $P(t, z)$ est le terme source de chaleur dont l'origine physique est l'absorption de photons par collision électron-photon-phonon (chapitre II). Les termes ∂_t et ∂_z désignent les opérateurs de dérivation par rapport au temps et à l'espace. $P(t, z)$ s'obtient en combinant le terme d'absorption de Drude décrit dans le chapitre I et en utilisant l'Eq. (A.4).

Il est intéressant de noter que si on néglige le couplage électron-phonon sur la dynamique électronique, et la dépendance en température de la fréquence de collision injectée dans la conductivité thermique (voir I), l'équation de transport de chaleur électronique devient linéaire malgré la non linéarité des conductivités thermiques et de la chaleur spécifique. En effet, si on se réfère à l'expression de la conductivité thermique calculée avec l'approche de Sommerfeld présentée dans le chapitre I ($\kappa_e(T_e) \propto C_e(T_e)/S \propto T_e$ où S est la fréquence de collision des électrons qui ne dépend pas de la température) et à la chaleur spécifique électronique ($C_e(T_e) = \gamma T_e$). Le modèle à deux températures peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \gamma \partial_z T_e^2 &= 2P(t, z) + \mathcal{K} \partial_z^2 T_e^2 + 2G (T_{ph} - \sqrt{T_e^2}) \\ C_{ph} \partial_t T_{ph} &= -G (T_{ph} - T_e) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

qui peut être résolu numériquement en traitant séparément le transport et les termes sources à chaque pas de temps, en s'assurant ainsi rigoureusement de la conservation de l'énergie dans la résolution numérique de l'équation. En utilisant un terme source de la forme :

$$P(z, t) = P_0 e^{-z/z_{\text{peau}}} (\cos(\pi t/t_{FWHM}) + 1) \text{ si } |t| < t_{FWHM}, = 0 \text{ sinon.} \quad (\text{B.3})$$

qui possède une forme de cloche avec la propriété de valoir rigoureusement zéro en $t = \pm t_{FWHM}$ et avec z_{peau} , l'épaisseur de peau. Pour une excitation due à un faisceau incident de longueur d'onde dans le vide de 800 nm pour lequel le coefficient d'absorption α dans l'or est de 2% . En définissant E_{pulse} l'énergie contenue dans l'impulsion incidente, et s la surface effective du faisceau incident ($s = P/I_0$ avec P la puissance laser instantanée et I_0 l'intensité au centre du faisceau), on peut écrire :

$$S \iint dt dz P(z, t) = 2s z_{\text{peau}} t_{FWHM} P_0 = \alpha E_{\text{pulse}} \quad (\text{B.4})$$

La figure III.5 présente le résultat de la résolution numérique de l'équation (B.2) pour une température initiale de 300 K avec une énergie d'impulsion incidente de 12 mJ/cm^2 . On y voit l'augmentation rapide de la température électronique en face avant jusqu'à $t = 100 \text{ fs}$, puis une décroissance due au transport et au couplage avec les phonons. Au bout de 500 fs le profil de température est homogène.

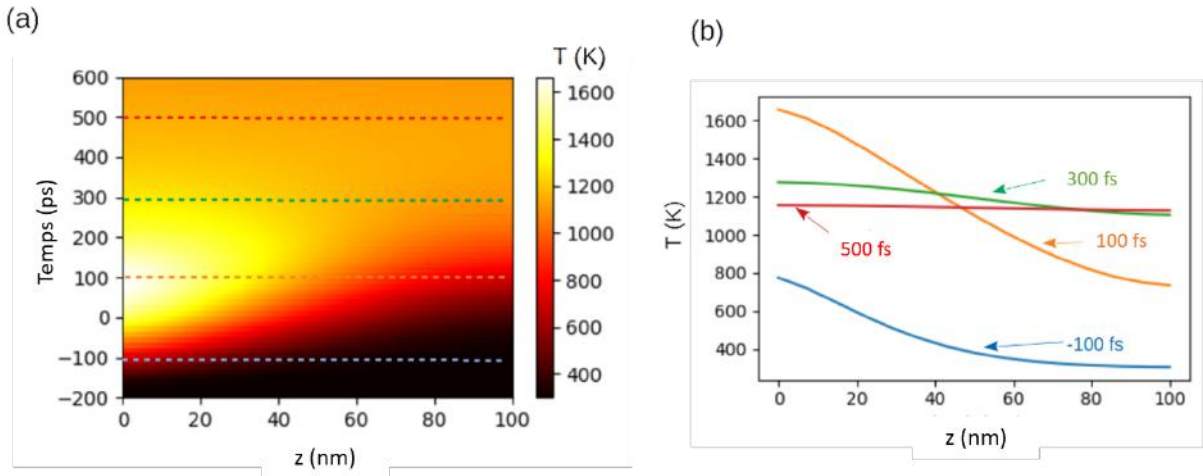


FIGURE III.5 – Température électronique pour un film d'or de 100 nm recevant une impulsion lumineuse de longueur d'onde 800 nm de durée à mi hauteur 200 fs . La température électronique est obtenue en résolvant numériquement l'équation (B.2). a) évolution spatio temporelle de la température électronique. b) profils de température électronique à différents instants. Les profils correspondent aux coupes horizontales dans la figure a) représentée par les tirets horizontaux.

Effet du gradient de température sur $\Delta R/R$

En général, dans les expériences de thermoréfectance pompe sonde telles que celle décrite en figure III.1, on espère avoir accès à la température électronique en face avant à l'aide d'un laser sonde [17, 50, 51]. Nous traçons en figure III.6 l'évolution normalisée de la température électronique en face avant pour une longueur d'onde de sonde $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$. On voit nettement,

simultanément avec l'impulsion pompe, une augmentation très rapide de la température liée au chauffage jusqu'à $t = 0,1 \text{ ps}$, suivie par une descente brusque due au transport jusqu'à $t = 0,3 \text{ ps}$ (instant dont on a vu figure III.5 qu'il présentait un faible gradient de température), puis une descente douce et monotone pendant quelques picosecondes. Nous comparons avec l'évolution du $\Delta R/R$ normalisé attendu pour ce genre de calcul. Le comportement entre 0,1 et 0,3 ps est de plus faible amplitude que l'évolution de température. Le coefficient de thermoréfectance a été calculé en tenant compte de la réponse de tout le métal à l'aide de la méthode présentée en A.2. Nous y avons montré que le coefficient de thermoréfectance était sensible au gradient de température, si bien qu'aux temps courts, si on suppose que le signal de thermoréfectance n'est sensible qu'à la température superficielle, cette température est sous-estimée. Cela explique la différence de dynamique entre la température superficielle, et signal de thermoréfectance qui est sensible à une température effective moyenne sur une certaine profondeur.

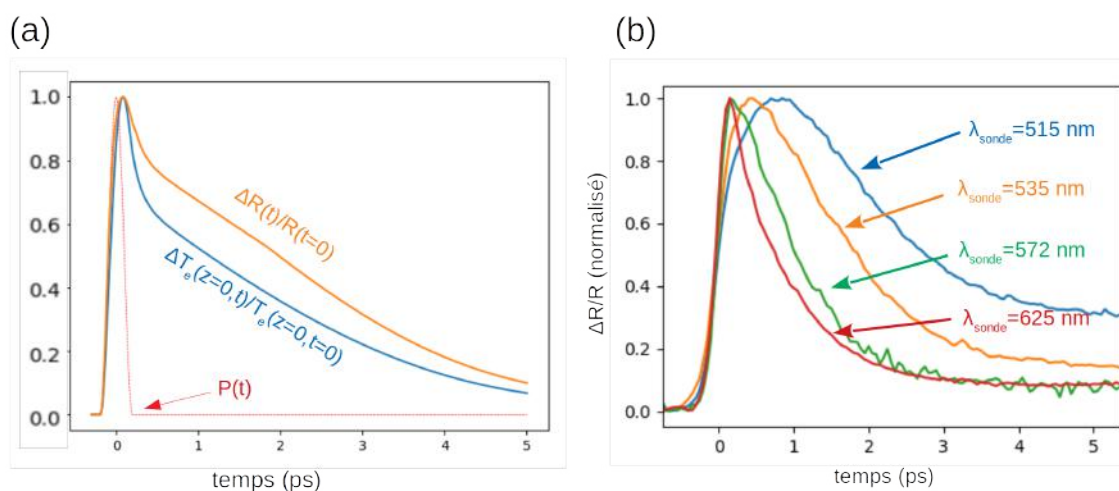


FIGURE III.6 – Signal de thermoréfectance pour un échantillon d'épaisseur 100 nm et une pompe $\Delta t_{FWHM} = 100 \text{ fs}$. a) Résultats obtenus en face avant pour le calcul présenté dont le résultat est présenté en figure III.5. On trace la variation relative de température en $z = 0 \text{ nm}$ et l'évolution du signal de thermoréfectance calculé avec la même méthode que pour la figure III.4 pour $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$. b) Évolution du signal de thermoréfectance pour différentes longueurs d'ondes de sonde obtenues au LOMA par Benjamin Vidal Montez.

Comparaison avec des résultats expérimentaux

Cependant, à notre connaissance, ce comportement précis n'a été observé dans aucune étude expérimentale pour aucune longueur d'onde de sonde ou de pompe, et aucune épaisseur d'or. On montre en figure III.6b) les résultats expérimentaux obtenus par Benjamin Vidal Montez au LOMA sur des films d'or de 100 nm d'épaisseur pour différentes mesures avec une même puissance de pompe et différentes longueurs d'onde de sonde. On reconnaît à 515 nm et à 535 nm les temps de montée induit par les électrons chauds que l'on a discutés dans une première partie, mais aux autres longueurs d'onde, la réponse est instantanée et la descente très rapide.

Une des raisons généralement considérée pour expliquer les divergences entre le modèle à deux

températures et les résultats de mesures de thermoréfectance est la limite de validité de l'équation de Fourier utilisée dans le modèle à deux températures. Un problème conceptuel important lié à l'équation de diffusion est la simultanéité du flux et du gradient de densité d'énergie. En effet, l'équation de diffusion est insensible au fait que le flux cause le gradient ou au fait que le gradient soit à l'origine du flux. Bien qu'aux temps longs, les deux s'influencent réciproquement, si le processus de chauffage du métal génère des porteurs dont la vitesse est distribuée uniformément dans toutes les directions, le chauffage non homogène crée un gradient de température qui donne ensuite lieu à un flux. En revanche, si le processus de chauffage est directionnel, alors le processus de chauffage crée un flux qui, par diffusion, va donner lieu à des variations de densité d'énergie.

B.2 Équation de Boltzmann

Dans cette sous-section, nous cherchons à décrire le transport thermique quand le point chaud a une taille comparable voir inférieure au libre parcours moyen des porteurs (≈ 30 nm) et quand la durée du chauffage devient comparable (voir inférieure) aux temps de vol libre des porteurs (≈ 25 fs). Nous nous restreignons pour des raisons de simplicité au transport 1D et à des porteurs thermalisés. Dans ce but, nous récrivons l'équation de Boltzmann (Eq. (B.2)) en une dimension spatiale et trois dimensions de vitesse. En écrivant θ l'angle zénithal, c'est à dire l'axe le long duquel $\partial_{\mathbf{r}} f \neq 0$, l'Eq. (B.2) devient en négligeant le terme de force :

$$\frac{\partial f(\mathbf{k}, z, t)}{\partial t} + v(k) \cos \theta \partial_z f(\mathbf{k}, z, t) = -f(\mathbf{k}, z, t) S^-(\mathbf{k}, z, t) + (1 - f(\mathbf{k}, z, t)) S^+(\mathbf{k}, z, t) \quad (\text{B.5})$$

Une description plus réaliste dans laquelle les processus de chauffage, les porteurs non thermalisés, la séparation de charge et la force de rappel sont pris en compte, sera faite dans la section C. Cette section ci a pour objectif d'illustrer et de bien comprendre le transport thermique aux petites échelles de temps et d'espace. Dans un premier paragraphe, nous introduisons le formalisme P_n qui nous permet de résoudre numériquement l'Eq. (B.2) en continuant d'utiliser le formalisme des fréquences de collisions qui a été développé dans les chapitres I et II. Ce formalisme P_n a été largement utilisé à la fin des années 80 pour décrire notamment le transport de neutrons [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]. Dans le deuxième paragraphe, le transport dans le formalisme P_n avec plusieurs niveaux d'anisotropie et le formalisme de l'équation de diffusion de Fourier sont comparés.

Approche P_n

En considérant que les fréquences de collision ne dépendent pas de θ , nous pouvons envisager au moins deux manières de résoudre numériquement l'Eq. B.5. La première consiste à discrétiser la fonction de distribution par rapport à θ . Cette méthode est appelée S_n . La difficulté essentielle repose alors sur le calcul des fréquences de collisions. En effet, elles dépendent de $f(k, \theta)$. Précédemment, nous les avons calculées dans le cas où la fonction de distribution est isotrope ($f(k, \theta) = f(k)$) ce qui est bien sûr contradictoire avec l'existence du transport qui n'a lieu que s'il y a du courant, et donc, s'il y a plus de porteurs qui se propagent dans une direction que dans

une autre. Néanmoins, ces fréquences de collision possèdent les propriétés d'assurer la conservation de l'énergie totale et du nombre total de particules. Si f est discrétisé par rapport à θ , il est alors nécessaire de calculer la valeur moyenne de f : $f_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta \sin \theta f(\theta)$ à injecter dans le calcul des fréquences de collisions. Ce f_0 devra être calculé numériquement ce qui complique la maîtrise des lois de conservation et augmente le coût de calcul.

La deuxième méthode consiste à projeter la fonction de distribution sur une base de fonctions

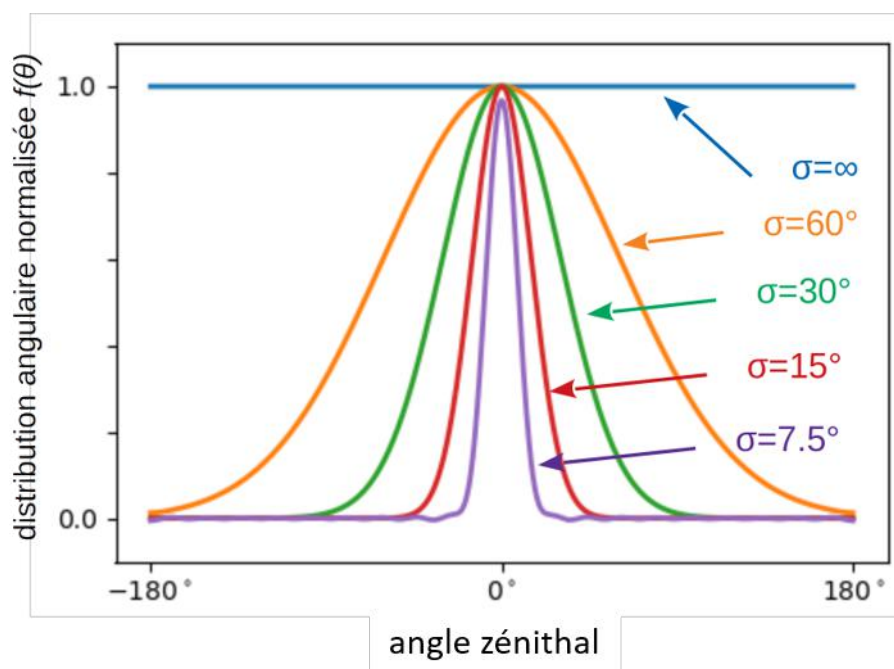


FIGURE III.7 – Fonction de distribution dépendant de l'angle zénithal de forme gaussienne de type $f(\theta) = e^{-\frac{1}{2}\theta^2/\sigma^2}$ par projection sur les vingt premiers polynômes de Legendre en utilisant (B.7).

orthogonales. C'est la méthode que nous employons. Nous utilisons les polynômes de Legendre qui sont liés aux harmoniques sphériques [74, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]. Cette méthode s'appelle la méthode P_n . La fonction de distribution est alors développée de la manière suivante :

$$f(k, \theta) = \sum_{n=0}^N f_n(k) P_n(\cos \theta) \quad (\text{B.6})$$

où N est l'ordre auquel on choisit de tronquer le développement en polynômes de Legendre (analogues aux harmoniques sphériques [74]) et $f_n(k)$ peut être obtenu à partir de $f(k)$ par projection sur les polynômes de Legendre :

$$f_n(k) = \frac{\int_0^\pi f(k, \theta) P_n(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi P_n^2(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (\text{B.7})$$

En travaillant dans la base des polynômes de Legendre, la fonction de distribution $f(k, \theta)$ s'écrit sous forme de vecteurs $(f_n)(k)$. Une des limites de ce modèle est son incapacité à rendre compte de la propagation purement balistique pour laquelle la distribution angulaire des porteurs tend

vers une distribution de Dirac. En effet, lors du transport balistique en géométrie plane, les électrons se propagent dans toutes les directions mais l'énergie se propage, en moyenne dans la direction z . La vitesse des porteurs dans la direction z est $v \cos\theta$ si bien qu'au fur et à mesure du transport, les porteurs pour lesquels $\theta = 0$ sont en avance sur les autres porteurs de sorte qu'en $t \rightarrow \infty$ la largeur de la distribution angulaire à une distance $v \times t$ de la zone chauffée tend vers 0. Néanmoins, dans les métaux, les fréquences de collisions ne sont jamais si faibles qu'on ait besoin d'utiliser un ordre prohibitif. Nous montrons par exemple en figure III.7 les résultats de la projection de distributions gaussiennes avec des polynômes de Legendre allant jusqu'à $N = 19$. La distribution projetée se démarque de manière notable de $e^{-\frac{1}{2}\theta^2/\sigma^2}$ (le maximum devient inférieur à 1 et de petites oscillations apparaissent à la base) pour des faisceaux dont la distribution angulaire a une largeur inférieure à $7,5^\circ$.

En injectant l'expression (B.6) dans l'équation de Boltzmann (B.5), on peut alors projeter toute l'équation (B.5) dans la base des polynômes de Legendre et utiliser l'algèbre linéaire. Nous écrivons alors $\sum_{n=0}^N f_n(k) P_n(\cos\theta) = (f_n(k))$ et l'équation de Boltzmann devient [95] :

$$\partial_t \begin{pmatrix} f_0 \\ f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \dots \\ f_N \end{pmatrix} + v \begin{pmatrix} 0 & 1/3 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 2/5 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 2/3 & 0 & 3/7 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 3/5 & 0 & 4/9 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{N}{2N-1} & 0 \end{pmatrix} \cdot \partial_z \begin{pmatrix} f_0 \\ f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \dots \\ f_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S^+ \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} - (S^+ + S^-) \begin{pmatrix} f_0 \\ f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \dots \\ f_N \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

ce qui s'écrit de manière compacte :

$$\partial_t (f_n(k)) + v \partial_z A_{m,n} (f_n(k)) = C_{m,n} [(f_n(k))] \quad (\text{B.9})$$

avec $A_{m,n} = 0$ sauf $A_{m,m+1} = \frac{m+1}{2m+2}$ et $A_{n+1,n} = \frac{n+1}{2n+1}$ et avec $C_{0,0} [(f_n(k))] = -f_0 S^- + (1 - f_0) S^+$, $C_{m,m} [(f_n(k))] = -f_m (S^+ + S^-)$ si $m > 0$ et $C_{m,n} [(f_n(k))] = 0$ sinon. Une démonstration générale se trouve dans [98].

Comparaison entre l'équation de diffusion et P_n

Nous comparons ici la diffusion de chaleur calculée avec le formalisme de l'équation de Fourier au transport calculé avec le formalisme P_n . Pour obtenir le modèle de Cattaneo nous avons tronqué le développement en polynômes de Legendre à l'ordre 1 afin d'obtenir le système (D.1) que nous avons intégré afin d'obtenir le modèle de Cattaneo résumé par le système d'équations

hyperboliques (D.5). Nous pouvons appliquer la même procédure à l'équation de Boltzmann (B.9) et rien ne nous oblige à nous restreindre à une troncature à $N=1$. En considérant que la dynamique est portée par les électrons de Fermi et donc que $v = v_F$ et $S = S(E_F)$, l'Eq. B.9 devient :

$$\partial_t (F_n(k)) + v_F \partial_z A_{m,n} (F_n(k)) = C_{m,n} [(F_n(k))] \quad (\text{B.10})$$

où $F_n = \int dE D(E) E f_n(E)$ et donc $F_0 = \langle E \rangle$. Par souci de simplification, nous nous intéressons ici uniquement au transport induit pour des porteurs thermalisés, de sorte que $C_{0,n} = 0$ tandis que $C_{m>0,n} = -S(E_F) F_m$.

Ce formalisme peut alors être comparé à celui de l'équation de diffusion de Fourier qui s'écrit :

$$\partial_t F_0 = \frac{v_F^2}{3S(E_F)} \partial_z^2 F_0 \quad (\text{B.11})$$

La fréquence de collision est fixée à $S = 0,04 \text{ fs}^{-1}$, et $v_F = 1,4 \text{ nm/fs}$ ce qui donne un libre parcours moyen de $\approx 35 \text{ nm}$. L'objectif étant d'étudier et de visualiser l'évolution de la densité initiale en fonction du temps, la distribution spatiale de F_0 initiale est choisie proche d'une distribution de Dirac, c'est à dire dont l'écart type σ est fixé à 2 nm , soit peu par rapport au libre parcours moyen de 35 nm :

$$F_0(z, t = 0) = e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{B.12})$$

Pour le formalisme P_n nous devons aussi définir les conditions initiales pour les terme $F_{n>0}$. Nous considérons deux cas particuliers :

- (i) $F_{n>0} = 0$ qui correspond à un processus de chauffage isotrope dans lequel les porteurs sont générés de manière isotrope dans toutes les directions d'espace.
- (ii) $F_{n>0} = \alpha_n e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z}{\sigma}\right)^2}$ qui correspond où le processus d'absorption est directionnel. Nous choisissons les coefficients α_n qui nous ont permis d'obtenir la distribution angulaire pour $f(\theta)$ de largeur $7,5^\circ$ montrée en figure III.7.

Les résultats de l'équation de diffusion (B.11) que nous allons montrer sont la solution analytique de l'équation de Fourier [101]. Pour une distribution spatiale initialement gaussienne d'écart type σ_0 , la solution analytique s'écrit :

$$F_0(z, t) = \frac{e^{-\frac{z^2}{4D(t-t_0)}}}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} \sqrt{-4\pi D t_0} \text{ avec } : t_0 = -\sigma^2/2/D \quad (\text{B.13})$$

où D est le coefficient de diffusion qui vaut ici $v_F^2/3S(E_F)$. Notons que l'Eq. B.13 vérifie bien (B.12) en $t = 0$.

Les résultats associés à la relation (B.13) (Fourier) et à la résolution de l'Eq. (B.10) (modèle P_n) normalisés par leur valeur maximale sont donnés en figure III.8a). La première observation est que la solution du modèle P_n donne un résultat qui tombe abruptement à zéro contrairement à la solution de l'équation de Fourier qui décroît exponentiellement. En effet, P_n est un système

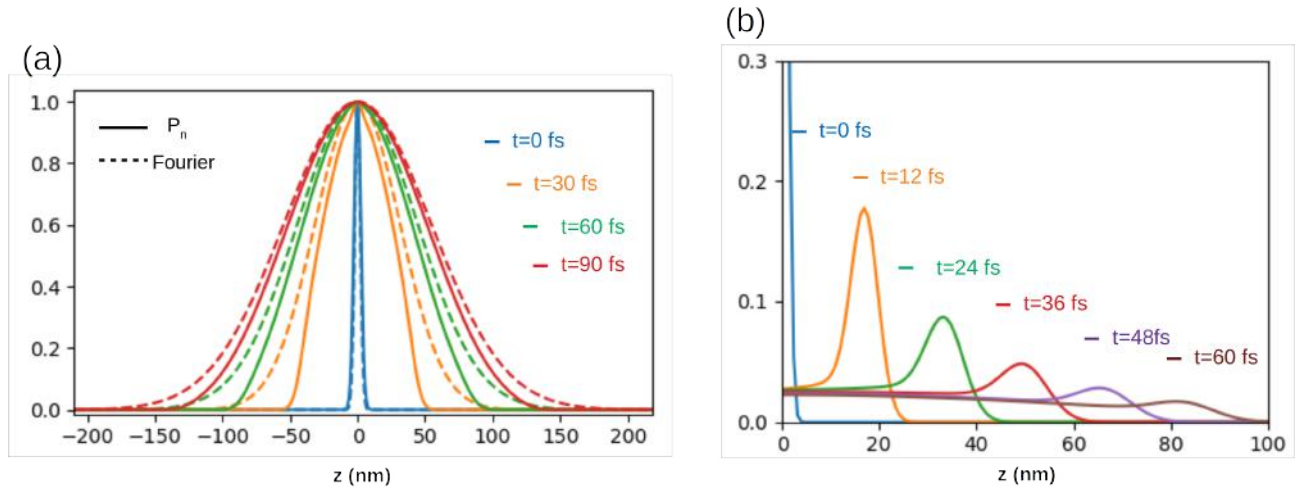


FIGURE III.8 – Diffusion de Fourier (Eq. (B.13)) et diffusion causale avec le modèle P_n (Eq. (B.10)). Évolution F_0 pour des porteurs mono-cinétiques a) avec une distribution initiale de vitesses dans l'espace des phases isotrope et de densité dans l'espace réel gaussienne. On trace en pointillés la solution analytique de l'équation de diffusion et en traits pleins la solution numérique du modèle P_n . b) Avec un paquet d'électron focalisé dans la direction z , suivant la distribution zénithale dans l'espace des phase gaussienne d'écart type $7,5^\circ$.

d'équations paraboliques dans lequel le causalité est respectée et dans lequel l'information ne peut pas se propager plus vite que la vitesse des porteurs. Ainsi, à $t = 30 \text{ fs}$, les porteurs n'ont pas pu parcourir plus de 42 nm . Il ne peut donc pas y avoir de porteurs au delà de cette distance. La seconde observation est que l'écart entre les deux distributions spatiales s'affaiblit au cours du temps mais que le profil d'énergie solution de l'équation de Fourier reste en avance sur celui solution de P_n . Cette remarque est à mettre en parallèle avec le modèle de Cattaneo-Vernotte [47, 48], qui tente de résoudre le problème de la causalité dans l'équation de Fourier en retardant le flux par rapport au gradient pour ramener la causalité dans l'équation de Fourier qui est une équation hyperbolique.

La figure III.8b) en revanche, présente pour le profil de densité d'énergie pour des porteurs mono-cinétiques simulés avec le modèle P_n dans le cas où l'état initial est un faisceau d'électrons est collimaté dans un angle de $7,5^\circ$ avec la distribution angulaire présentée en figure III.7. On y voit un paquet de densité d'énergie qui se propage à une vitesse proche de la vitesse des particules. Du fait des multiples diffusions, certaines particules restent sur place, ce qui explique le plateau situé entre le paquet d'énergie et $x = 0$ et à l'atténuation du paquet d'énergie. Cette situation dans laquelle la distribution de porteurs générée par un processus de chauffage est très directionnelle pourrait être importante pour simuler l'absorption directe intrabande de plasmon [9]. Néanmoins, des études préliminaires que nous avons réalisées suggèrent que dans le contexte expérimental de ce travail, ces effets ne sont pas dominants.

Nous avons vu ici deux cas de transition d'un régime balistique vers un régime diffusif en 1D plan. Nous avons vu qu'aux temps courts ($t < 4/S(E_F)$), dans le cas d'un chauffage isotrope, l'équation de diffusion surestime la largeur du point chaud et la vitesse à laquelle la chaleur se diffuse. Pour des temps plus longs, le formalisme P_n converge vers la solution de l'équation de diffusion ce

qui semble valider l'utilisation de l'équation de diffusion lorsque les durées caractéristiques des impulsions laser utilisées sont de l'ordre de 150 fs . Néanmoins, le modèle à deux températures dans lequel est incluse l'équation de diffusion ne peut être appliqué du fait de l'état fortement hors-équilibre du gaz d'électrons.

C Transport de porteurs photo-induits

Nous avons étudié le transport dans le cas de porteurs mono-cinétiques. Néanmoins, l'étude du transport ultra-rapide dans les métaux est indissociable d'une méthode de chauffage dans laquelle les porteurs sont générés sur une large gamme d'énergie par rapport à l'énergie thermique. En effet, les temps de vol étant proche de 30 fs , il est nécessaire pour se rapprocher de ces temps caractéristiques, d'utiliser des impulsions lasers dont la durée se rapproche de ce temps de vol. La fréquence d'oscillation de la lumière doit donc au moins être située dans le proche infrarouge, ce qui implique que les électrons vont absorber des photons (et donc faire des transitions) dont l'énergie est d'au moins $\hbar\omega = 1 \text{ eV}$. Nous avons vu notamment dans le chapitre I, que les fréquences de collisions électron-électron augmentaient fortement en s'éloignant du niveau de Fermi. La théorie du liquide de Fermi prédit notamment des fréquences de collisions en $(E - E_F)^2$ [90]. Nous appliquons le formalisme décrit précédemment à un cas réaliste d'expérience pompe-sonde sur des films de différentes épaisseurs et différentes longueurs d'ondes de sonde.

C.1 Séparation de charge et force de rappel électrostatique

Lorsque nous avons présenté l'équation de Boltzmann dans le cadre du modèle P_n Eq. (B.8), nous avons négligé le terme de force, ce qui correspond à un cas limite. Or, les électrons photo-excités tendent à quitter le point chaud, provoquant un gradient de densité électronique dans la direction du flux de chaleur. Ce gradient de densité électronique produit une force de rappel qui diminue le flux de charges. L'effet de cette force de rappel a été largement documenté pour des distributions électroniques Maxwelliennes dans les plasmas, et il est connu que cette force de rappel conduit à une réduction de 30% de la conductivité thermique électronique dans les plasmas [102]. L'effet de cette force de rappel pour des gaz de Fermions est, à notre connaissance, peu documenté, et l'effet sur le transport dans le cas de porteurs photo-excités tels que ceux décrits dans les chapitre I et II n'a jamais été étudié. Nous utilisons l'approximation du blocage de courant telle qu'elle a été développée pour la physique des plasmas. Nous décrivons la méthode permettant de traiter ce cas limite et montrons qu'il est plus réaliste de considérer le courant bloqué que de négliger totalement la force de rappel. Nous montrons que cette force de rappel doit être traitée pour obtenir les profils de spatio-temporels de densité d'énergie du gaz d'électrons. L'effet de cette force de rappel sur l'évolution de la fonction de distribution est caractérisé, et nous montrons que cette force de rappel n'a pas de signature sur le signal de thermoréfectance, ni d'effet notable sur la conductivité thermique lorsque la fonction de distribution est thermalisée.

Formalisme et méthode

Pour tenir compte de cette force électrostatique de rappel, l'équation de Boltzmann pour les électrons s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{e \mathcal{E}_s}{\hbar} \mathbf{e}_z \cdot (\mathbf{e}_k \partial_k + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{k} \partial_\theta) f = C[f] \quad (\text{C.1})$$

où θ est l'angle zénithal entre \mathbf{v} (ou \mathbf{k} car $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m_e$) et \mathbf{e}_z , et \mathcal{E}_s le champ électrostatique qui s'obtient en résolvant l'équation :

$$\nabla \cdot \mathcal{E}_s = \frac{e\delta n_e}{\epsilon_0\epsilon_c^0} \quad (\text{C.2})$$

où δn_e désigne la fluctuation de densité d'électrons de la bande de conduction, ϵ_0 la permittivité du vide et $\epsilon_c^0 = 5,7$ la permittivité relative des électrons de valence (voir I). Alors en définissant $\mu = \cos \theta$, nous écrivons :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v\mu \frac{\partial f}{\partial z} + e \mathcal{E}_s \left(v\mu \frac{\partial f}{\partial E} + \frac{1-\mu^2}{\hbar k} \frac{\partial f}{\partial \mu} \right) = C[f] \quad (\text{C.3})$$

alors en décomposant la fonction de distribution sur les polynômes de Legendre ($f(t, z, k, \mu) = \sum_{n=0}^N f_n(t, z, k) P_n(\mu)$ où N est l'ordre de troncature auquel nous choisissons d'interrompre le développement), nous obtenons :

$$\sum_{n=0}^N P_n(\mu) \frac{\partial f_n}{\partial t} + \mu P_n(\mu) \left(v \frac{\partial f_n}{\partial z} + \frac{e \mathcal{E}_s}{\hbar} \frac{\partial f_n}{\partial k} \right) + \frac{e f_n \mathcal{E}}{\hbar k} \left((1-\mu^2) \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mu} \right) = C[f] \quad (\text{C.4})$$

qui peut être projetée sur les polynômes de Legendre, ce qui mène à :

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + A_{m,n} \left(v \frac{\partial f_n}{\partial z} + \frac{e \mathcal{E}_s}{\hbar} \frac{\partial f_n}{\partial k} \right) + B_{m,n} \frac{e f_n \mathcal{E}}{\hbar k} = C_n[f] \quad (\text{C.5})$$

où $A_{m,n} = \frac{\int_{-1}^1 d\mu P_m(\mu) \mu P_n(\mu)}{\int_{-1}^1 d\mu P_m^2(\mu)}$ et $B_{m,n} = \frac{\int_{-1}^1 d\mu P_m(\mu) ((n+1)P_n(\mu) - P_{n+1}(\mu))}{\int_{-1}^1 d\mu P_m^2(\mu)}$. Les coefficients de la matrice $A_{m,n}$ ont été donnés Eq. (B.9). La matrice $B_{m,n}$, à l'instar de la matrice $A_{m,n}$ possède des coefficients nuls, à l'exception des $B_{m,m+1}$ et $B_{m+1,m}$. De la même manière que pour le calcul de $A_{m,n}$, nous avons obtenu que la matrice pouvait se construire au moins jusqu'à $m = 20$ en appliquant :

$$\begin{aligned} B_{m,m+1} &= \frac{u_m}{2m+3} \text{ avec } u_0 = 2 \text{ et } u_{m+1} = u_m + 2(m+1) \\ B_{m+1,m} &= \frac{v_m}{2m+1} \text{ avec } v_0 = 0 \text{ et } v_{m+1} = v_m + 2m - 1 \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

nous utilisons une troncature à l'ordre 19 qui permet d'obtenir une bonne convergence des calculs, sans augmenter significativement les temps de calcul qui sont majoritairement dédiés aux calculs des fréquences de collisions. Cet ordre élevé de troncature a été choisi après plusieurs essais. Il permet de simuler la réponse à des impulsions dont la durée peut être de quelques cycles optiques seulement (10 fs). La résolution numérique de cette équation est particulièrement compliquée au moins pour une raison. L'ajout du terme $e \mathcal{E} v \frac{\partial f_n}{\partial E}$ introduit une condition CFL (Courant-Friedrichs-Lewy) [103] dans l'espace des énergies. Nous avons alors :

$$\Delta t < \frac{\Delta E}{e\mathcal{E}v}$$

où Δt est le pas de temps, ΔE le pas en énergie. Comme nous souhaitons résoudre numériquement en énergie à l'échelle de la température électronique, nous avons comme condition : $\Delta E < 0,1k_B T_e \approx 1 \text{ meV}$. Avec $v \approx v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$, l'énergie de Fermi, et $\mathcal{E}_s = 10^7 \text{ V/m}$, le champ obtenu en considérant que quelques % des électrons thermiques ont quitté le point chaud dans l'épaisseur de peau, nous obtenons $\Delta t < 10^{-1} \text{ fs}$. Le pas de temps nécessaire est environ 30 fois plus faible que celui que nous avons utilisé sans tenir compte de ce champ. Ajoutons que le champ \mathcal{E}_s dépend des densités de charges, et donc de f_0 . Le terme de droite de l'équation (C.5), devient alors non linéaire, ce qui complexifie encore la résolution numérique de cette équation. Plutôt que de considérer la réponse dynamique liée au flux de charge qui génère des gradients de densité, lesquels génèrent des champs électrostatiques qui influent simultanément sur les flux de charges, nous appliquons une méthode analogue à la méthode menant à la conductivité thermique de Spitzer-Härm [102] dans les plasmas. Nous considérons que la réponse due au champ est instantanée et bloque complètement le flux de charge. Plutôt que de calculer le champ généré à partir des gradients de densité, nous cherchons la valeur du champ \mathcal{E}_r qui annule le flux de charge tout en permettant un flux d'énergie. En définissant les opérateurs d'évolution $\left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{tr}$ et $\left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{ra}$ associés respectivement au transport et à la force de rappel, l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_n}{\partial t} + \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{tr} + \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{ra} &= C[f_n] \\ \text{avec : } \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{tr} &= A_{m,n} v \frac{\partial f_n}{\partial z} \text{ et } \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{ra} = A_{m,n} e \mathcal{E}_r v \frac{\partial f_n}{\partial E} + B_{m,n} \frac{e f_n \mathcal{E}}{\hbar k} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Nous cherchons alors à chaque pas de temps la valeur de \mathcal{E}_r qui annule le flux de charge. Le flux de charges s'écrivant $e \int dE D(E) \frac{v}{3} f_1$, nous cherchons à chaque pas de temps la valeur de \mathcal{E}_r pour laquelle $\int dE D(E) v \left(\left. \frac{\partial f_1}{\partial t} \right|_{tr} + \left. \frac{\partial f_1}{\partial t} \right|_{ra} \right) = 0$, et nous utilisons cette valeur pour résoudre l'équation (C.5). *A posteriori*, nous vérifions que le champ qui annule le flux est significativement plus petit que le champ calculé en l'absence de la prise en compte du champ sur le flux.

Conditions de simulations

Nous résolvons l'équation de Boltzmann pour les électrons seulement :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{collisions} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{transport} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{rappel} \quad (\text{C.8})$$

où $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{collision}$ contient les opérateurs de collisions. Suivant ce que nous voudrions étudier, nous utiliserons les uns ou les autres des opérateurs de collisions présentés dans les chapitre I et II. $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{transport}$ et $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{rappel}$ sont respectivement les opérateurs associés au transport et à la force de rappel présentés dans ce chapitre. Les schémas numériques que nous utilisons sont exposés en annexe F.

Comme nous étudions le transport et que l'équation de diffusion préserve les profils gaussiens [101] pour (pour un terme source spatio-temporel ponctuel), nous utilisons le terme source suivant :

$$\mathcal{E}^2(z, t) = \mathcal{E}_0^2 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z}{z_0} \right)^2} \frac{1 + \cos(\pi t / \Delta t_{FWHM})}{2} \Pi(2t / \Delta t_{FWHM}) \quad (\text{C.9})$$

où $\mathcal{E}_0 = 10^9 \text{ V/m}$, ce qui correspond typiquement aux amplitudes de champ dans les expériences pompe sonde avec des intensité de $0,34 \text{ TW/cm}^2$, $z_0 = 10 \text{ nm}$ l'épaisseur de peau), Π est la fonction porte et Δt_{FWHM} la durée (à mi hauteur) du terme de chauffage décrite dans l'annexe E. Le maillage spatial varie linéairement de 4 nm pour la première maille, jusqu'à des mailles de 20 nm de $z=200$ à 800 nm . Le maillage en énergie des électrons est un maillage à 15 meV en $E = E_F$ et 30 meV en $E = 0eV$ et $E = 2 E_F$. Nous fixons un pas de temps constant égal à 1 fs . Les conditions de bords sont des conditions de réflexion spéculaire. La convergence des maillages en énergie, en espace et en temps a été vérifiée.

Validation : profil de champ électrostatique

Afin de mettre en évidence l'effet de la force de rappel et de vérifier la validité de ce modèle ($\mathcal{E}_r \ll \mathcal{E}_s \approx 10^7 \text{ V/m}$), nous résolvons l'équation de Boltzmann avec et sans la force de rappel en utilisant des opérateurs de collision simplifiés. Pour f_0 , nous appliquons uniquement les collisions électron-photon-phonon associées au chauffage exposés dans le chapitre II (nous ne prenons que les ordre $+1$ et -1 de la fonction de Bessel), et nous ne tenons pas compte des collisions électron-électron, ou électron-phonon. Pour les termes d'ordres supérieurs pour lesquels les opérateurs de collisions s'écrivent $C_n[f] = -f_n(S^+[f] + S^-[f])$, nous appliquons une fréquence de collision constante : $S^+[f] + S^-[f] = 0,04 \text{ fs}^{-1}$. Δt_{FWHM} est fixé à 10 fs . La figure III.9a) montre le

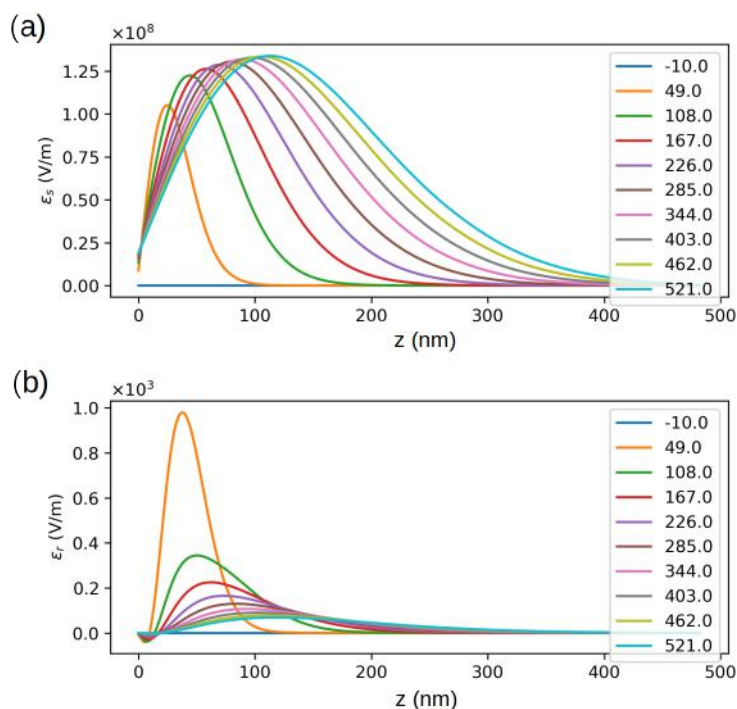


FIGURE III.9 – Champ électrostatique en fonction du temps et de l'espace (a) calculé à partir des fluctuations de densité quand l'effet du champ n'est pas pris en compte, (b) permettant d'annuler les flux de charge.

résultat du calcul du champ électrique obtenu en intégrant spatialement la fluctuation de densité de charge en résolvant numériquement l'Eq. (B.5). La figure III.9b) illustre le champ \mathcal{E}_r annulant

le flux de charge dans les mêmes conditions celles qui ont donné le champ électrostatique induit par le transport de charge présenté en figure III.9a). Ce champ électrostatique croît rapidement avant de décroître au fur et à mesure de la relaxation, alors que les gradients de densité d'énergie diminuent. Il est positif, induisant une force vers la gauche pour les électrons chargés négativement, c'est à dire, qui les rappelle vers le point chaud. Nous voyons que le champ annulant le flux \mathcal{E}_r est 5 ordres de grandeur inférieur au champ électrostatique \mathcal{E}_s .

L'amplitude du champ électrostatique \mathcal{E}_s généré par le transport lorsque l'effet de ce champ est négligé sur le transport lui même, peut être estimée à partir d'un calcul d'ordre de grandeur dans le cas d'une distribution thermalisée :

(i) dans le cas où le point chaud a une épaisseur de 10 nm (épaisseur de peau), nous pouvons estimer qu'une partie des électrons situés au voisinage de l'énergie de Fermi va quitter le point chaud vers une zone froide. Nous pouvons estimer la densité volumique d'électrons thermiques :

$$\delta n_{e,T_h} \approx D(E_F)k_B T_e \approx \frac{3}{2} \frac{k_B T_e}{E_F} n_e \approx 0,01 n_e$$

où n_e est la densité électronique à l'équilibre, T_e la température électronique ($k_B T_e$ de l'ordre de quelques 10 meV), E_F l'énergie de Fermi, k_B la constante de Boltzmann et $D(E_F)$ la densité d'états à l'énergie de Fermi ($J^{-1}m^{-3}$).

(ii) si nous considérons que seulement quelques 10% de ces électrons quittent le point chaud (ce choix est arbitraire mais paraît raisonnable étant donné que les électrons se propagent dans toutes les directions) alors dans le point chaud la fluctuation de densité électronique s'écrit $\delta n_e \approx 10^{-1} \delta n_{e,T_h} \approx 10^{-3} n_e$.

(iii) ces $10^{-3} n_e$ électrons quittent le point chaud et nous obtenons à l'aide d'une analyse dimensionnelle de l'équation (C.2) :

$$\mathcal{E} \approx d e \delta n_e / \epsilon_0 \approx 10^8 \text{ V/m}$$

où d est la taille du point chaud, soit l'épaisseur de peau ($d \approx 10 \text{ nm}$). Nous obtenons alors une valeur de champ supérieure proche du champ de claquage de l'air, cohérente avec le champ présenté en figure III.9a) ($\approx 10^8 \text{ V/m}$).

Ces résultats montrent que si la séparation de charge avait lieu librement, elle induirait des champ plusieurs milliers de fois plus importants que le champ qui aurait été suffisant pour bloquer toute séparation de charge ($\approx 10^4 \text{ V/m}$ comme illustré par la figure III.9). L'approche considérant à supposer la séparation de charge impossible est donc meilleure que celle considérant à négliger l'effet de la séparation de charges sur le courant de charges lui même.

Notons que sur des temps caractéristiques inférieurs à $1/\omega_p \approx 1 \text{ fs}$, cet effet peut être dynamique et conduire à la propagation d'un plasmon de volume, que cette approche stationnaire ne peut modéliser. Sur les temps caractéristiques de plusieurs dizaines de fs, l'interaction entre le champ et les charges est quasi-statique et cette approche est pertinente. Notons que comme nous avons bloqué le flux de charge, il y a un paradoxe apparent entre le fait d'avoir un champ électrique sans gradient de densité de charge. Ce paradoxe se justifie en calculant les fluctuations de densité menant à un champ électrique de 10^3 V/m dans le point chaud. Nous obtenons des fluctuations

relatives de densité de l'ordre de $\delta n_e/n_e^0 \approx 10^{-8}$, soit, inférieures à la précision numérique de nos calculs. Cela illustre bien la pertinence de cette approche, puisque la force de rappel empêche les fluctuations de densités supérieures à la précision de nos calculs. Il n'est donc pas pertinent de chercher, en l'état, à tenir compte de la force de rappel d'un point de vue dynamique. Il paraît donc nécessaire d'introduire une force de rappel qui limitera le transport de charge.

Validation : profils de densité d'énergie

Nous montrons que la force de rappel n'a pas d'effet sur $\Delta R/R$. Dans cet objectif, les cas avec, et sans force de rappel sont comparés et nous montrons que sans force de rappel, les fluctuations de densité électronique provoquent des variations de $\langle E \rangle$ du même ordre de grandeur que celles liées à des variations de température. Cela est illustré de deux manières : (i) en réalisant des calculs d'ordres de grandeurs et (ii) en réalisant les mêmes calculs que dans le paragraphe précédent et en comparant $\langle E \rangle$ et $\langle E - E_F \rangle$ qui gomme l'effet des fluctuations de densité sur la densité d'énergie.

La variation d'énergie d'un gaz d'électrons thermalisé à pression constante s'écrit :

$$\delta \langle E \rangle = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T_e} \right|_{n_e} \delta T_e + \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_e} \right|_{T_e} \delta n_e = T_0 C_e(T_e) \frac{\delta T_e}{T_0} + n_e^0 \mu(T_e) \frac{\delta n_e}{n_e^0} \quad (\text{C.10})$$

où T_0 désigne la température ambiante (300 K), T_e la température électronique, $n_e^0 \approx 6,3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ la densité électronique typique de l'or, $C_e(T_e) = \gamma T_e$ la chaleur spécifique de l'or quand la température est faible par rapport à l'énergie de Fermi (pour l'or, $\gamma \approx 64 \text{ J/K}^2/\text{m}^3$), et $\mu(T_e)$ le potentiel chimique du gaz d'électron (quand $T_e \ll E_F$, $\mu(T_e) = E_F$). δT_e et δn_e désignant respectivement des faibles variations de température et densité électronique.

Notons alors que pour l'or, $T_0 C_e(T_e) \approx 10^2 \text{ J/cm}^3$ et $n_e^0 \mu(T_e) \approx 10^7 \text{ J/cm}^3$. Autrement formulé, pour une même variation relative, la variation d'énergie interne du gaz d'électron de l'or est 10 000 fois plus élevée pour une variation de densité que pour une variation de température, ce qui signifie que la fluctuation de densité électronique dans le point chaud induite par les quelques % d'électrons thermiques qui quittent le point chaud a un impact sur la variation de densité d'énergie local similaire à la variation de température. Les figures III.10a) et III.10b), représentent respectivement l'évolution de $\langle E \rangle = \int D(E) E f_0(E) dE$ en fonction du temps et de la position, en tenant compte (a,c) ou pas (b,d) de la force de rappel. Nous voyons qu'au premiers instants ($t = 0 \text{ fs}$), le profil d'énergie suit le profil gaussien du terme source dans les deux cas. Puis alors que pour la figure III.10a), le point $z = 0$ reste le point de plus haute énergie à l'instar du résultat que nous aurions obtenu en résolvant l'équation de diffusion, un maximum local apparaît pour $z = 50 \text{ nm}$ et $t = 59 \text{ fs}$. Dans la figure III.10b) et se déplace vers la droite au cours du temps jusqu'à $z = 100 \text{ nm}$ à $t = 359 \text{ fs}$. Nous associons l'apparition de ce maximum local de densité d'énergie à la séparation de charge dans ce calcul où la force de rappel n'a pas été prise en compte.

Cette origine est confirmée par la figure III.10d), où nous avons corrigé l'impact de la variation de densité de charge du calcul de la variation de densité d'énergie en utilisant le potentiel chimique,

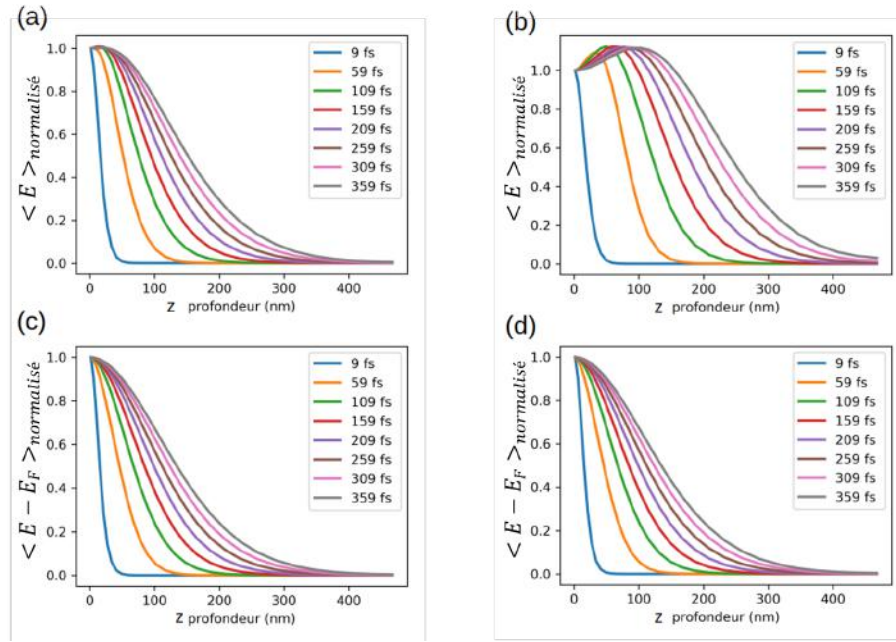


FIGURE III.10 – Profils d'énergie en fonction du temps pour un même terme source. Le profil temporel est en \cos^2 tel que décrit dans l'annexe E de largeur à mi hauteur 10 fs et le profil spatial de forme gaussienne $\exp(-1/2(z/\sigma)^2)$ avec $\sigma = 10$ nm. Le barreau a une longueur de 500 nm, et l'énergie totale déposée vaut $nJ/\mu m^2$. Pour (a) et (c), nous avons tenu compte de la force de rappel électrostatique. Pour (b) et (d), nous n'en n'avons pas tenu compte. (a) et (b), nous avons tracé $\int D(E)\Delta f_0 E dE$. (c) et (d), nous avons tracé $\int D(E)\Delta f_0(E - E_F) dE$

c'est à dire en calculant : $\langle E \rangle - \mu\delta n = \int D(E)(E - E_F)f_0(E)dE$. En utilisant cette formule, une variation de densité infinitésimale ne modifie pas l'énergie totale, et nous voyons figure III.10d) que le maximum d'énergie reste bien en $z = 0$. Ce résultat est cohérent avec le calcul d'ordre de grandeur réalisé avec l'Eq. (C.10).

Résultats : effet sur la fonction de distribution électronique

Pour évaluer l'effet de cette force de rappel sur la perturbation de la fonction de distribution nous comparons (toujours dans les mêmes conditions c'est à dire en ne tenant compte que de fréquences de collisions élastiques indépendantes de l'énergie des porteurs $S = 0,04$ fs^{-1}) la perturbation de la fonction de distribution en $z=0$ pour plusieurs instants en tenant compte (figure III.11a)) et en ne tenant pas compte (figure III.11b)) de la force de rappel. Nous voyons en figure III.11a) la perturbation de la fonction de distribution électronique induite par les processus de collision électron-photon-phonon (voir chapitres I et II). Elle se compose de deux paliers, l'un négatif en $E - E_F < 0$ eV correspondant à l'absence des électrons qui ont effectué une transition vers $E - E_F > 0$ eV où se trouve un palier positif de même amplitude ($\approx 2 \cdot 10^{-4}$) et de même largeur ($1,5eV = \hbar\omega_{pp}$). L'amplitude de cette perturbation est maximale juste après l'impulsion de pompe (ici à $t=10$ fs), puis, l'amplitude de cette perturbation décroît alors que le transport a lieu. Les électrons ($E - E_F > 0$) quittent le point chaud, ainsi que les trous ($E - E_F < 0$). Notons que parler de transport de trous est une autre manière de dire que des électrons de la zone froide

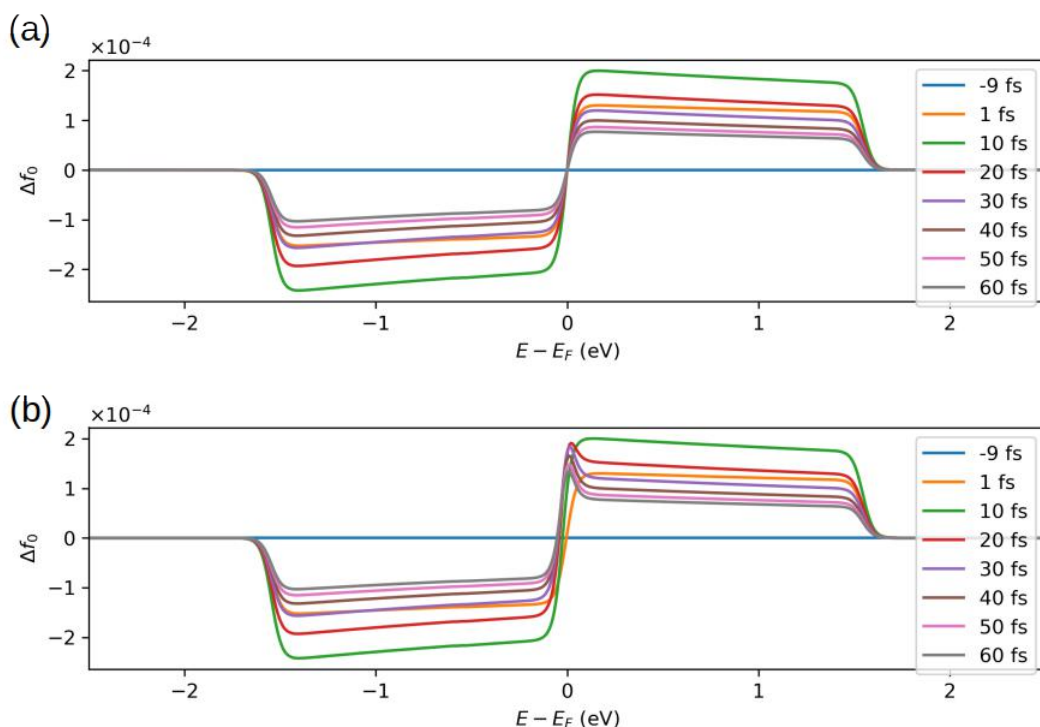


FIGURE III.11 – Perturbation de la fonction de distribution dans le cas où on n’a tenu compte d’une excitation de durée 10 fs et de pénétration dans le film de 500 nm d’épaisseur : 10 nm, sans tenir compte de la force de rappel (a) et en en tenant compte (b)

situés en $E - E_F < 0$ viennent prendre la place de l’absence d’électrons en $E - E_F < 0$ dans la zone chaude.

Lorsque la force de rappel n’est pas traitée (figure III.11a)), le profil de la perturbation de la fonction de distribution reste semblable à lui même, et seule son amplitude change. On la voit passer de $2 \cdot 10^{-4}$ en $t=10$ fs, à $0,7 \cdot 10^{-4}$ en $t=60$ fs, sans que sa forme n’ait changé de manière notable.

Lorsque la force de rappel est traitée (figure III.11b)), le même comportement global est visible à la différence d’un pic qui apparaît après la fin de la pompe à $t = 10$ fs en $E - E_F = 0,1$ eV. Ce pic traduit le courant de retour induit en réponse au flux d’électrons chauds qui quittent le point chaud. Les électrons énergétiques quittent le point chaud, créant une différence de potentiel qui accélère les électrons de Fermi de la zone froide en direction du point chaud. Il y a donc de plus en plus d’électrons légèrement au-dessus du niveau de Fermi dans le point chaud. Ce phénomène de remplacement des électrons les plus énergétiques par des électrons moins énergétiques pour annuler le flux de charges en permettant un flux d’énergie est connu dans la physique des plasmas et est présent dans le modèle de Spitzer-Härm [102].

Résultats : insensibilité de $\Delta R/R$ à l’effet de la force de rappel

Nous cherchons à identifier si le courant de retour possède une influence sur les signaux de thermoréfectance mesurés. Pour cela nous résolvons l’équation de Boltzmann non linéaire en

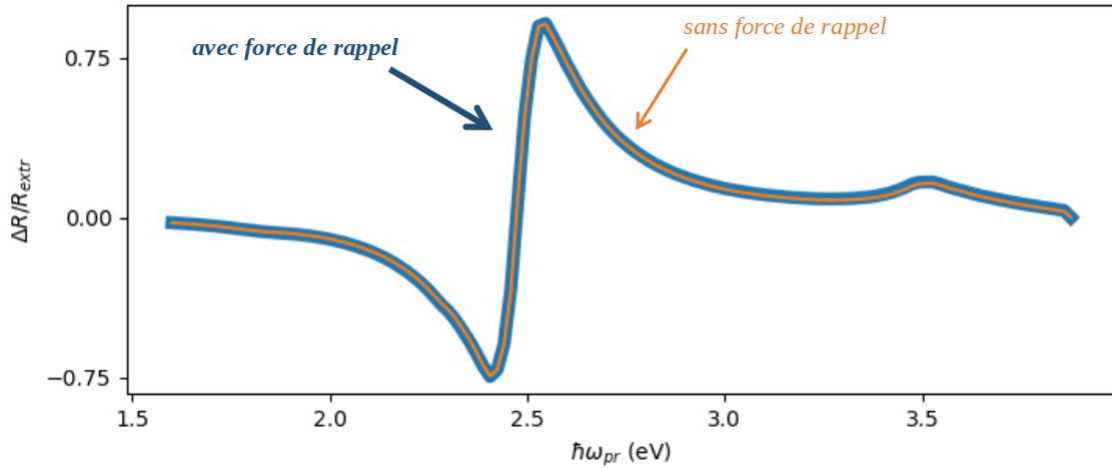


FIGURE III.12 – Valeur extrême du signal de thermoréfectance calculée en fonction de l'énergie du photon de sonde. Avec et sans force de rappel, pour une impulsion pompe de 10 fs Δt_{FWHM} . Et un échantillon de 500 nm d'épaisseur.

tenant compte complètement des opérateurs de collision. Puisque nous avons vu que les collisions électron-photon-électron n'avaient pas de influence sur les signaux de thermoréfectance (chapitre II), ces processus ne sont pas pris en compte. Nous résolvons donc l'équation (C.5) avec :

$$\begin{aligned} C_0[f] &= \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} + \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-ph} + \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-e} \\ C_{n>0}[f] &= -f_n (S_{e-pt-ph} + S_{e-ph} + S_{e-e}) \end{aligned} \quad (C.11)$$

où $\left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-pt-ph}$ et $\left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-ph}$ sont respectivement les opérateurs de collisions électron-photon-phonon et électron-phonon développés dans le chapitre II, $\left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-e}$ est l'opérateur de collision électron-électron développé dans le chapitre I. S Désigne les fréquences de collisions associées à ces opérateurs. Nous utilisons cette fois pour le profil de pompe, un profil spatial réaliste décroissant exponentiellement :

$$\mathcal{E}^2(z, t) = \mathcal{E}_0^2(t) e^{-\frac{z}{z_0}} \quad (C.12)$$

où $z_0 = 12 \text{ nm}$ (épaisseur de peau). Le profil temporel est un profil en \cos^2 tel que décrit dans l'annexe E. Δt_{FWHM} est ici fixé à 100 fs pour se rapprocher d'une impulsion telle que celles utilisées au LOMA. Pour une densité volumique d'énergie absorbée de $0,1 \text{ nJ}/\mu\text{m}^3$, nous traçons la valeur extrême du signal de thermoréfectance au cours du temps en fonction de l'énergie de la sonde, calculé avec et sans force de rappel électrostatique en figure III.12. Nous voyons que les deux formalismes mènent à des résultats identiques. Si cet effet est important pour obtenir les densités volumiques d'énergie du gaz d'électron, il n'a pas d'impact sur les signaux de thermoréfectance et peut ne pas être pris en compte s'il s'agit de la seule observable à laquelle nous nous intéressons. Ce résultat peut paraître étonnant en sachant qu'il l'annulation de courant réduit de 30% la conductivité thermique dans les plasmas. Ce résultat est expliqué

dans la sous-section suivante. Notons que si l'annulation du courant n'a pas d'effet sur le signal de thermoréfectance, elle peut se révéler importante pour les applications telles que l'ablation laser.

C.2 Effet des électrons chauds sur le transport ultra-rapide

Nous avons expliqué que les difficultés associées à la modélisation du transport ultrarapide sont liées à la fois à l'aspect hors équilibre de la fonction de distribution qui rend tout modèle thermique difficilement utilisable, et aux dimensions temporelles et spatiales qui rapprochent du comportement balistique. Nous étudions ici l'effet du caractère hors équilibre sur le transport d'énergie tant du point de vue des fréquences de collisions qui dépendent de l'énergie des porteurs que du point de vue de la vitesse de propagation de porteurs qui dépend aussi de leur énergie. Nous montrons que le transport d'énergie par les porteurs chauds est plus lent que pour des porteurs thermalisés. Nous montrons que ce phénomène provient en partie des collisions électron-électron. Nous utilisons les mêmes conditions de simulations que celles décrites dans le paragraphe C.1, avec $\Delta t_{FWHM} = 10 \text{ fs}$.

Électrons athermaux ou électrons thermiques, transport linéaire

Nous comparons le transport ultra-rapide associé à deux types de distribution de porteurs. Des porteurs que nous appellerons thermiques car essentiellement proches de l'énergie de Fermi, et des porteurs chauds, générés par absorption de photons. Afin de mettre en évidence l'effet

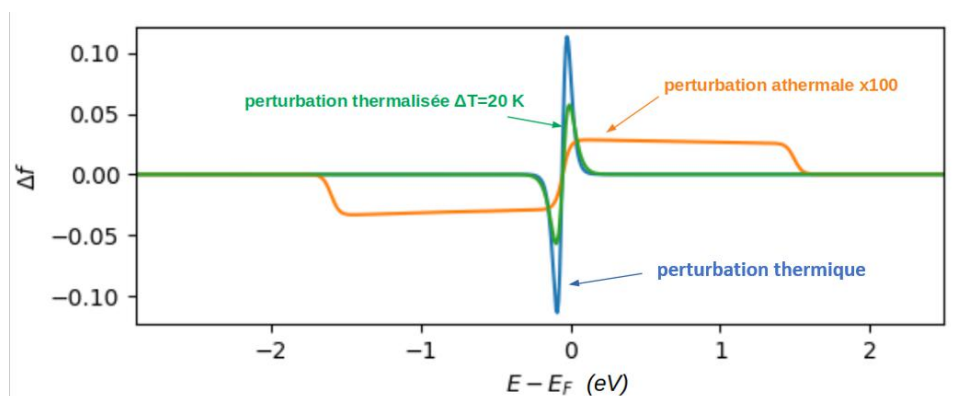


FIGURE III.13 – Comparaison de trois perturbations de la fonction de distribution pour une énergie totale similaire. En bleu, nous avons tracé le résultat pour une perturbation associée à une fonction de distribution thermalisée. En orange, nous avons tracé le résultat issu de l'absorption électron-photon-phonon linéaire. En vert, le résultat obtenu avec l'équation (C.13), appelée perturbation thermique. Cette distribution est bien différente d'une distribution thermalisée mais a en commun avec celle-ci que l'énergie des porteurs est proche de l'énergie de Fermi, ce qui la distingue des porteurs photo-induits dont le spectre est large par rapport à l'énergie thermique.

des électrons chauds, nous avons besoin de simuler l'effet d'une fonction de distribution photo-induite par rapport à une distribution thermique. Parce que nous utilisons un modèle numérique qui calcule directement l'évolution de la fonction de distribution et non la température, nous

devons utiliser un opérateur d'évolution qui simule un chauffage thermique sur la fonction de distribution. Ce chauffage doit se traduire par une augmentation de l'énergie du gaz d'électrons proportionnelle au carré du champ électrique tout en maintenant constant le nombre d'électrons et en maintenant la perturbation de la fonction de distribution dans le voisinage de l'énergie de Fermi (comme le serait une perturbation associée à une augmentation de température). Nous utilisons donc cet opérateur d'évolution qui satisfait à ces propriétés :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{chauffage thermique}} = \frac{A\mathcal{E}^2(z,t)}{\sqrt{E}} \frac{\partial^2 f}{\partial E^2} \quad (\text{C.13})$$

Le coefficient A a été fixé à de sorte que $\int dE E\mathcal{D}(E) \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{chauffage thermique}} = \int dE E\mathcal{D}(E) \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{e-ph, ph}$. La perturbation de la fonction de distribution induite par cet opérateur est comparée à celle induite par collisions électron-photon-phonon et celle associée à une fonction de distribution thermalisée pour une même énergie totale en figure III.13.

Nous nous intéressons à la limite linéaire perturbative où les fréquences de collisions ne dépendent pas de l'état du gaz d'électron. Afin d'identifier et de discriminer l'effet sur le transport de la distribution de porteurs et des différentes fréquences de collisions, nous résolvons dans un premier temps l'équation :

$$\begin{cases} \frac{\partial f_0}{\partial t} = \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{tr} + \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{rappel} + \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{\text{chauffage}} \\ \frac{\partial f_{n>0}}{\partial t} = \left. \frac{\partial f_{n>0}}{\partial t} \right|_{tr} + \left. \frac{\partial f_{n>0}}{\partial t} \right|_{rappel} - S f_{n>0} \end{cases} \quad (\text{C.14})$$

Ne pas prendre en compte les collisions électron-phonon et électron-électron pour le calcul de $\left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{tr}$, doit permettre de mettre en évidence l'effet des collisions sur le flux uniquement, en fonction de la caractéristique de la fonction de distribution (thermique ou athermale). À l'instar du paragraphe C.1, nous comparons différentes fréquences de collision :

- $S = S_{cst} = 35 \text{ ps}^{-1}$ où la fréquence de collision ne dépend pas de l'énergie des électrons,
- $S = S_{e-ph}(E)$ la fréquence de collision électron-phonon dépendant de l'énergie des porteurs tracée dans le chapitre II,
- $S = S_{e-ph}(E) + S_{e-e}(E)$ la somme des fréquences de collision électron-phonon et électron-électron présentée dans le chapitre I et II.

Les fréquences de collisions sont considérées constantes dans le temps et sont calculées pour une température électronique et phononique $T = 300 \text{ K}$. Afin de comparer les différentes configurations, nous définissons σ tel que $\langle \Delta E \rangle(\sigma) = \langle \Delta E \rangle(0)e^{-1/2}$. σ donne la dimension caractéristique de la zone chaude. Dans le cas où le transport se fait selon l'équation de Fourier et où le profil initial est une distribution de Dirac spatiale : $\sigma(t) = \sqrt{2Dt}$ où D est le coefficient de diffusion [101].

Nous présentons en figure III.14, pour une même pompe, l'évolution au cours du temps de $\sigma^2/2t$ avec des porteurs thermiques ou athermaux avec les différents types de fréquences de collisions. Dans le cas de porteurs mono-cinétiques, si le transport est piloté par l'équation de diffusion de

Fourier, $\sigma^2/2t$ tend vers le coefficient de diffusion $D = \kappa/C$ où κ est la conductivité thermique et C la chaleur spécifique.

Tout d'abord, quels que soient les processus collisionnels considérés, nous pouvons faire les observations suivantes :

Pendant les 100 premières femtosecondes (temps de pompe) nous voyons un régime transitoire pendant lequel $\sigma^2/(2t)$ augmente. Pendant cette durée, l'équation de Fourier ne permet pas de bien rendre compte du transport. Puis, à partir $t = 200$ fs, $\sigma^2/2t$ tend vers une constante proche de $v_F^2/\sqrt{3}/S \approx 18,5 \text{ nm}^2/\text{fs}$. L'équation de diffusion de Fourier est alors pertinente pour décrire le transport.

Notons ensuite qu'avec les paramètres que nous utilisons, le modèle de Drude-Sommerfeld, qui doit donner les mêmes résultats que le modèle cinétique aux temps longs dans la limite où $k_B T_e \ll E_F$ (voir chapitre I), prédit $D = 23 \text{ nm}^2/\text{fs}$ ($D = v_F^2/\sqrt{3}/\nu$; ici, $v_F = 1,4 \text{ nm}/\text{fs}$, $\nu = 35 \text{ ps}^{-1}$). Nous voyons figure III.14 que pour le cas thermalisé avec fréquence de collision constante (courbe en traits pleins bleus) converge bien vers cette valeur alors que le modèle de Drude-Sommerfeld ne tient pas compte de la force de rappel, qui a été prise en compte ici dans l'approximation du blocage de courant. Ce résultat montre que bien que la prise en compte de la force de rappel réduise la conductivité thermique dans les plasmas de 30 %, l'effet est insignifiant pour les gaz de Fermions, au moins tant que $T_e \ll E_F$.

En revanche, nous voyons, de manière surprenante que si pour les cas thermalisés (courbes en traits pleins), le coefficient de diffusion converge aux temps longs vers $24 \pm 2 \text{ nm}^2/\text{fs}$, pour les cas non thermalisés (courbes en tirets), lorsque les collisions électron-électron ne sont pas prises en compte, le coefficient de diffusion tend vers $19 \pm 1 \text{ nm}^2/\text{fs}$, soit environ 20% plus faible et ce, bien que les porteurs soient plus énergétiques (voir figure III.13). L'analogie avec les plasmas nous permet d'expliquer ce résultat :

- dans les plasmas, l'énergie moyenne des électrons est $k_B T_e$, ainsi que la différence d'énergie entre les électrons et les trous (comprendre ici trou comme le manque d'électrons à certains niveaux d'énergie par rapport à l'état initial, avant chauffage). La différence de vitesse entre les électrons et les trous est alors du même ordre de grandeur que la vitesse moyenne des porteurs. La séparation de charge est alors considérable et la force de rappel réduit significativement la conductivité thermique.
- dans les métaux, lorsque $T_e \ll E_F$, l'énergie moyenne des porteurs est E_F tandis que la différence d'énergie entre les électrons et les trous est de $\approx k_B T_e \ll E_F$. La différence de vitesse entre les électrons et les trous est alors très faible par rapport à la vitesse moyenne des porteurs, et la séparation de charge est beaucoup plus faible que dans les plasmas. Dans la limite où $k_B T_e/E_F \rightarrow 0$ l'effet de la force de rappel devient négligeable.
- dans le cas de porteurs photo-excités l'énergie moyenne des porteurs est $\approx E_F$ mais la différence d'énergie entre les électrons et les trous est $\hbar\omega \lesssim E_F$. Quand $\hbar\omega$ devient comparable à l'énergie moyenne des porteurs, les propriétés de conduction se rapprochent de la configuration plasma et la prise en compte de la force de rappel mène ici à une réduction de la conductivité thermique de l'ordre de 20%.

Cet effet explique pourquoi nous ne voyons pas de signature de l'annulation de courant sur les

signaux de thermoréfectance. L'effet sur la conductivité thermique n'est important que pendant les premières 100 fs, alors que la fonction de distribution est fortement hors équilibre. Avec la thermalisation, l'effet de l'annulation de courant devient très rapidement négligeable sur le transport d'énergie. Les temps de montée étant $\approx 200 - 500$ fs avec des impulsions de pompe et de sonde ≈ 100 fs on ne peut déceler de différence significative sur les signaux.

Nous voyons ensuite que l'utilisation d'une fréquence de collision électron-phonon réaliste a des effets similaires sur la diffusion des porteurs thermiques et des porteurs athermaux. En revanche, l'ajout de la fréquence de collision électron-électron réduit d'un tiers le coefficient de diffusion des électrons non thermalisés alors qu'elle n'impacte pas le transport des électrons thermiques. Ceci s'explique par le fait que la fréquence de collision électron-électron à l'énergie de Fermi (l'énergie des électrons thermiques) est pratiquement négligeable par rapport à la fréquence de collision électron-phonon. En revanche, les électrons chauds, qui sont distribués entre $E_F + \hbar\omega$ et E_F subissent la dépendance en $(E - E_F)^2$ de la fréquence de collision électron-électron prédite par la théorie du liquide de Fermi. Pendant le temps de thermalisation (≈ 500 fs), le flux d'un modèle thermique aura donc tendance à être surestimé par rapport à celui qui prend en compte la distribution d'électrons non thermalisés.

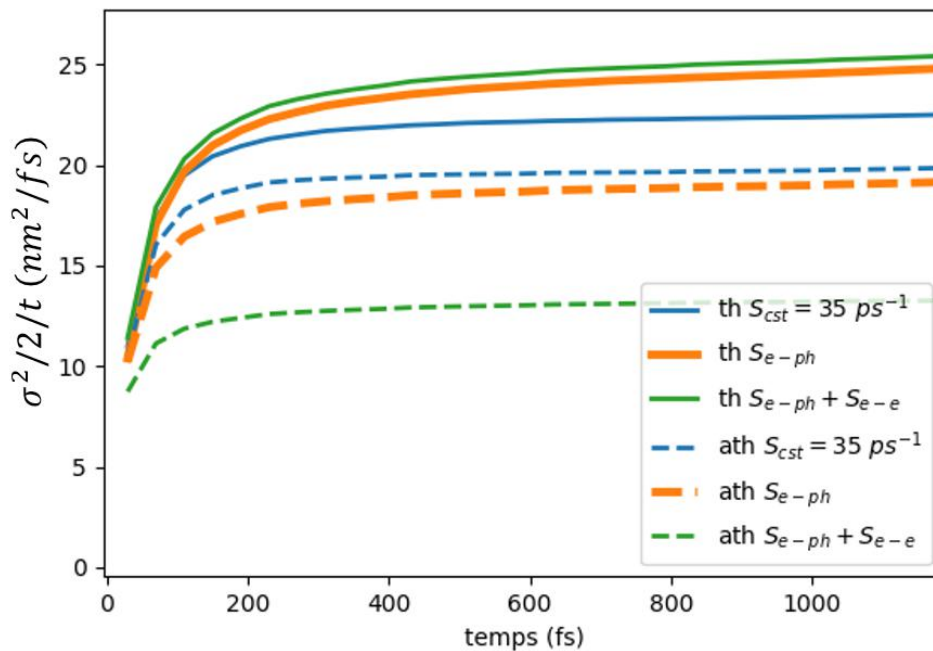


FIGURE III.14 – Carré de l'écart type du profil de densité volumique d'énergie divisé par le temps pour différentes résolutions de l'équation de Boltzmann. Dans le cas où le transport est solution de l'équation de diffusion de Fourier, $\sigma^2/2t$ doit converger vers le coefficient de diffusion $D\kappa/C$. Les courbes en tirets représentent les résultats dans le cas où on a considéré une distribution thermique tandis que les courbes en traits pleins représentent les cas avec des électrons athermaux. Les courbes bleues représentent les cas où le fréquence de collision est une constante de l'énergie des porteurs, fixée pour ces calculs à 35 ps^{-1} . Pour les courbes oranges, nous avons considéré uniquement des fréquences de collisions électron-phonon calculées pour des températures de phonons et d'électrons égales à 300 K telles que celles présentées dans le chapitre II. Les courbes vertes représentent les cas où on a considéré les collisions électron-électron telles que décrites dans le chapitre I pour une température électronique de 300 K.

Transport non linéaire, effet des collisions électron-électron

Nous avons vu dans le chapitre I que les fréquences de collisions électron-électron augmentaient quadratiquement avec T_e la température électronique (pour $k_B T_e \ll E_F$). Nous cherchons à savoir si dans des conditions réalistes cette dépendance en température des collisions électron-électron peut avoir un impact notable sur le transport. Nous avons vu qu'une distribution d'électrons thermiques diffusait plus vite qu'une qu'une distribution d'électrons athermaux. Nous pouvons donc nous attendre à deux effets antagonistes des collisions électron-électron : d'une part, l'augmentation des collisions électron-électron peut ralentir la diffusion, d'autre part l'accélération de la thermalisation du gaz d'électrons peut mener indirectement à une accélération de la diffusion. Nous résolvons numériquement l'équation (C.5) avec :

$$\begin{aligned} C_0[f] &= \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-pt-ph} + \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-ph} + \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-e} \\ C_{n>0}[f] &= -f_n (S_{e-pt-ph} + S_{e-ph} + S_{e-e}) \end{aligned} \quad (C.15)$$

où $\left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-pt-ph}$ et $\left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{e-ph}$ sont respectivement les opérateurs de collisions électron-photon-phonon et électron-phonon développés dans le chapitre II.

Nous utilisons cette fois pour le profil de pompe un profil réaliste décroissant exponentiellement :

$$\mathcal{E}^2(z, t) = \mathcal{E}_0(t)^2 e^{-\frac{z}{z_0}} \quad (C.16)$$

où $z_0 = 12 \text{ nm}$ (épaisseur de peau), Π est la fonction porte et $\Delta t_{FWHM} = 10 \text{ fs}$ la durée (à mi hauteur) du terme de chauffage. La figure III.15 montre σ pour plusieurs densités d'énergie

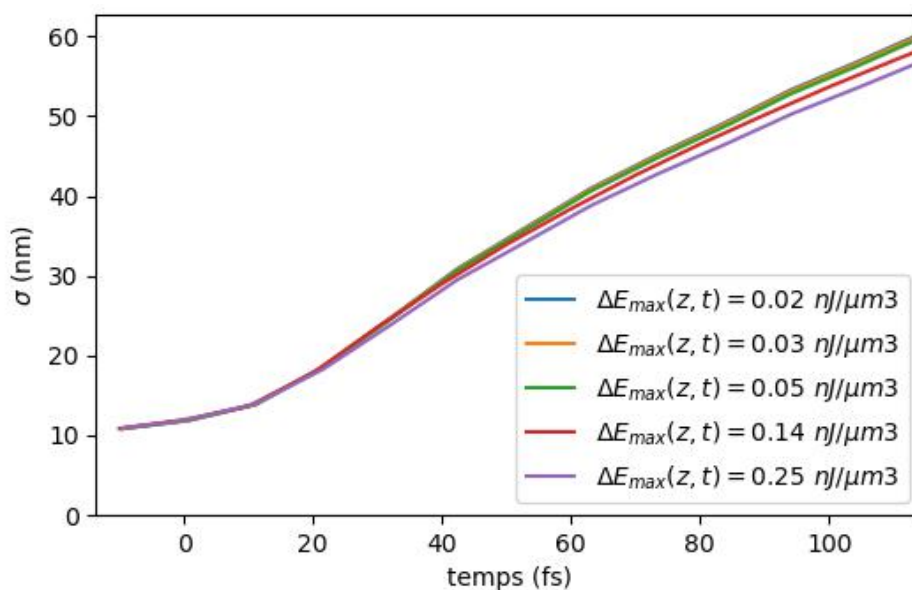


FIGURE III.15 – Écart type du profil de densité d'énergie $\langle E \rangle(z, t)$ du gaz d'électrons calculé pour plusieurs densités d'énergie absorbée maximale.

absorbée. Le comportement moyen est le même que celui qui a été décrit dans le paragraphe

C.2 pour la figure III.13. σ augmente d'abord linéairement après $t = 10$ *fs*, soit après la fin de la pompe, puis s'incurve négativement pour tendre vers la solution de l'équation de diffusion. Nous voyons que $\sigma(t)$ dépend de la puissance de la pompe et est d'autant plus petit que l'énergie absorbée est grande. Néanmoins, cet effet est de faible importance et n'apparaît que pour des densités d'énergies absorbées maximales proches des conditions d'ablation (nous avons vu au chapitre II que l'endommagement pour un film de 60 *nm* se produisait pour des densités moyennes d'énergie absorbée proches de 0,2 *nJ/μm³*).

C.3 Comparaison avec des résultats expérimentaux

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'expérience menée par Brorson et al. [17], dans laquelle, pour la première fois le transport thermique hors équilibre aux échelles de temps *ps* a été étudié dans des films d'or. Puis nous nous intéresserons aux résultats expérimentaux présentés dans l'article de Poletkin [50] dans lequel la dynamique du signal de thermoréfectance sur des films épais a été étudiée pour plusieurs longueurs d'onde de sonde. Les résultats expérimentaux nous permettent de valider notre modèle et de mettre en évidence l'effet de la sensibilité du signal de thermoréfectance aux électrons chauds sur les dynamiques des signaux.

Effet de l'épaisseur du film

Dans leur article de 1987 [17], Brorson et al. réalisent une expérience pompe sonde sur des films minces de métal. Les longueurs d'onde de pompe et de sonde sont fixées à 630 *nm* et les épaisseurs d'or sont 20, 50, 100, 200 et 300 *nm*. La durée des impulsion est de 100 *fs*. Les signaux de thermoréfectance sont mesurés en face avant et en face arrière. La dynamique en face arrière est caractérisée par les auteurs comme une signature de transport balistique du fait de la rapidité avec laquelle la chaleur semble l'atteindre. Néanmoins, en considérant un gaz d'électron isolé des phonons, le coefficient de diffusion de la chaleur s'écrit alors : $D = k_e/C_e \approx \frac{v_f^2}{3S} \approx 50$ *nm²/fs*. La solution de l'équation de diffusion donne une taille du point chaud évoluant comme \sqrt{Dt} , nous obtenons que le temps caractéristique pour traverser 100 *nm* est de 200 *fs*, ce qui est tout à fait compatible avec les résultats obtenus en face arrière. Néanmoins, les résultats obtenus en face avant sont particulièrement intéressants car ce sont eux qui donnent la signature, à la fois de la création d'électrons chauds et de la dynamique de transport ultra-rapide.

À 630 *nm*, l'énergie d'un photon est de 1,9 *eV*. L'analyse du modèle de Rosei présentée dans le chapitre I montre qu'à cette énergie de photon, l'absorption due aux transitions intra-bande commence tout juste à se manifester. Néanmoins, elle doit être suffisamment faible pour ne pas affecter de manière significative la perturbation de la fonction de distribution électronique par rapport à la modification induite par les transitions intra-bande. En particulier en dessous de l'énergie de Fermi, qui est la gamme d'énergie à laquelle on va être le plus sensible en sondant à 630 *nm*. Le profil de champ de la pompe à l'intérieur du métal est obtenu comme présenté en figure III.2 en utilisant la formule (A.4). On obtient pour de l'or, en utilisant les paramètres

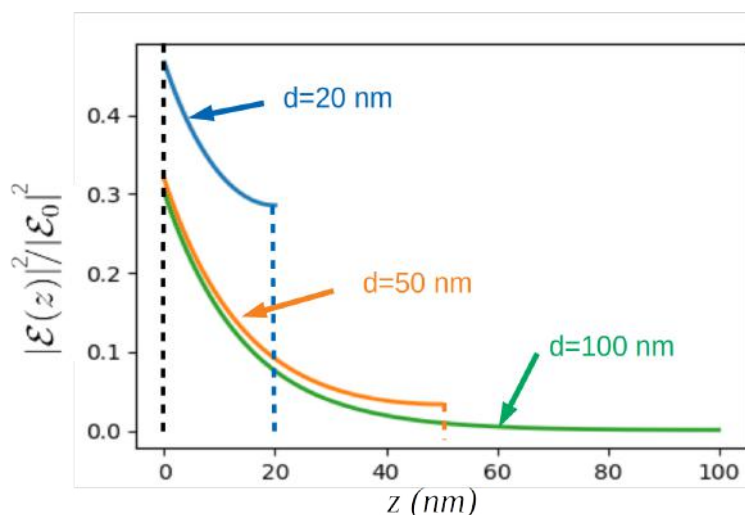


FIGURE III.16 – Profil du terme source normalisé dans des films de métal de différentes épaisseurs situés dans l’air pour un champ incident de longueur d’onde dans le vide de 630 nm, pour un film de métal de permittivité $\epsilon_m = -12 + 0,8i$ [67] (i désigne le nombre complexe tel que $i^2 = -1$) positionné entre, à gauche, de l’air, de permittivité $\epsilon_a = 1$ et à droite, du verre, de permittivité $\epsilon_v = 2,25$. Les profils de champ sont obtenus à l’aide de l’expression A.4.

$\epsilon_m = -12 + 0,8i$ [67] les profils du module carré du champ normalisé par le module carré du champ incident en face avant, sont présentés en figure III.16.

On y voit que pour un film de 20 nm, le terme source est amplifié du fait des réflexions multiples sur les parois. L’épaisseur de peau à 630 nm est de $\text{Im}(\lambda/4\pi/\sqrt{\epsilon_m}) = 15$ nm. Néanmoins, on voit que pour des films d’épaisseurs significativement plus grande que l’épaisseur de peau tel que le film de 50 nm, le profil de source est affecté par la longueur finie du film.

On se place dans des conditions proches de celles décrites par Brorson et al, soit des fluences de pompe de l’ordre de 10^{-2} J/cm² et une durée d’impulsion est de 100 fs. On présente en figure III.17, les résultats expérimentaux de Brorson auquel on superpose les résultats de simulation pour des épaisseurs de film de 50 et 100 nm. Nous notons que la pente de la décroissance après le maximum de signal augmente lorsque l’épaisseur augmente. Cette décroissance qui est habituellement reliée pour le film de 20 nm à la relaxation électron-phonon est en fait multifactorielle. Il y a d’une part le transport dans la profondeur qui refroidit la face avant. Il y a d’autre part la réponse complexe du signal de thermoréfectance aux électrons chauds, qui relaxent vers une distribution thermalisées. En effet, à 1,9 eV, la transition dpL n’est pas résonnante avec le niveau de Fermi mais bien en dessous. Le signal a donc une dépendance avec les électrons chauds tandis que la transition dpX est résonnante avec le niveau de Fermi et donne donc un signal sensible aux électrons proches de ce niveau : les électrons qualifiés de thermiques. En effet des études sur des films de 20 nm ont été menées pour des longueurs d’onde de sonde de $\lambda_{pr} = 532$ nm par Sun et al. [32] qui ont montré des temps de montée de 10% à 90% du signal maximal de $t_{10-90} = 490$ fs, soit significativement plus longs que ceux obtenus par Brorson et al. de $t_{10-90} = 240$ fs ici à $\lambda_{pr} = 630$ nm comme montré en figure III.17b).

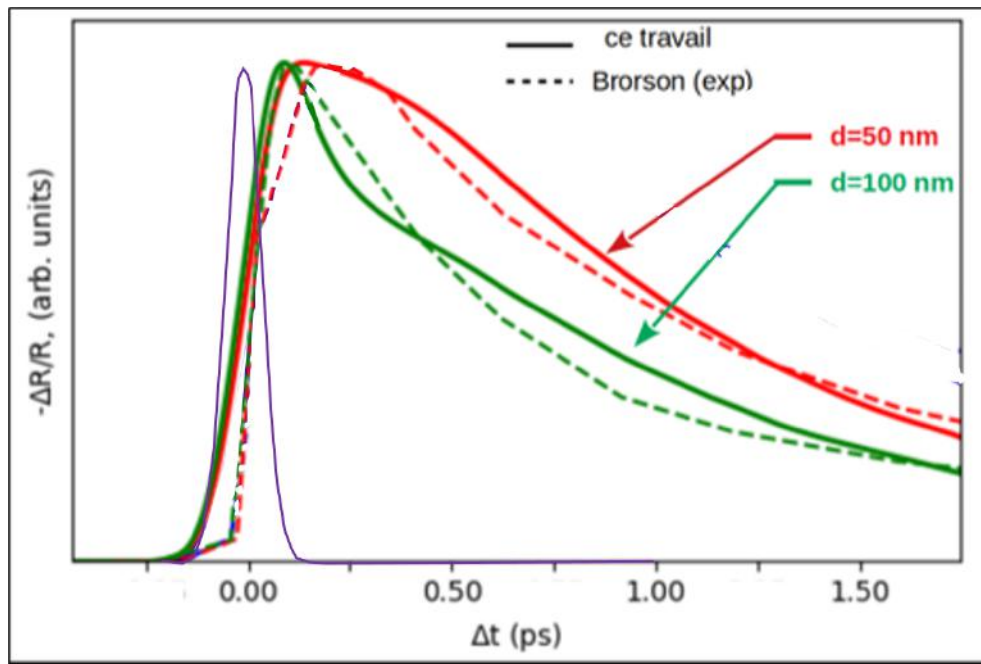


FIGURE III.17 – Résultats de la résolution numérique de l'équation de Boltzmann comparée à des résultats expérimentaux. Évolution du signal de thermorélectance en face avant pour différentes épaisseurs de métal. En traits pleins, résultats théorique. En pointillés, résultats expérimentaux obtenus par Brorson et al. (voir [17]). La courbe en traits pleins violets illustre le profil de pompe de largeur à mi-hauteur de 100 fs utilisé dans nos simulations.

Effet de la longueur d'onde de sonde sur l'évolution du signal

Nous comparons ici les résultats expérimentaux obtenus à différentes longueurs d'onde par Poletkin et al. (voir [50]). Dans cette expérience, les auteurs ont utilisé un film d'or de $300\mu\text{m}$ d'épaisseur. À cette épaisseur, il faudrait 200 ps à un électron balistique pour traverser la surface. Pour une onde de chaleur pilotée par l'équation de Fourier le temps de traverser cette épaisseur est de l'ordre de $10\mu\text{s}$. Les mesures se faisant sur des durées de l'ordre de 10 ps, le film peut être considéré comme semi-infini. Dans les simulations, nous considérons un film de métal de 500 nm et nous nous intéressons aux trois premières picosecondes. Pour un film de cet épaisseur, prédit qu'il faudrait environ 10 ps pour que la chaleur électronique traverse le film. Or, aux basses fluences auxquelles on s'intéresse, la chaleur contenue dans le gaz d'électrons met environ 5 ps pour relaxer vers le bain de phonons. Sur des durées inférieures à 3 ps, qui sont les durées qui nous intéressent, nous pouvons donc considérer qu'un film de 500 nm est semi-infini. Les résultats sont présentés en figure III.18. On y voit que les temps de descente expérimentaux décroissent avec la l'augmentation de la longueur d'onde. Ce résultat est bien reproduit par nos simulations bien qu'on puisse voir que de manière générale, le temps de descente théorique soit surestimé ; ce qui peut être attribué à l'ignorance que nous avons de la taille du faisceau de pompe qui a été utilisée par Poletkin *et al.* En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les temps de descente peuvent être augmentés avec l'augmentation de l'intensité de pompe.

Pour expliquer comment le temps de descente du signal dépend de la longueur d'onde de sonde, les auteurs font référence à la longueur de pénétration de la sonde. On voit en effet en annexe

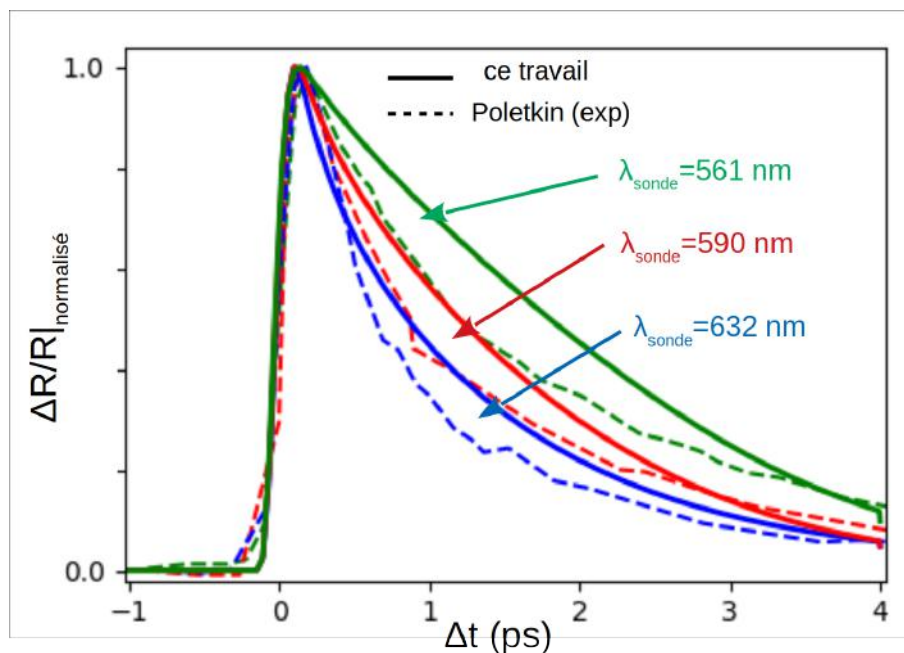


FIGURE III.18 – Comparaison entre les signaux de thermoréfectance obtenus sur des films épais par Poletkin et al [50] et les résultats simulation issu de la résolution numérique de l'équation de Boltzmann dans des conditions similaires.

G que dans l'or, la longueur de pénétration descend lentement de 18 nm pour 500 nm à 14 nm pour 800 nm. Il se peut donc que la sensibilité à des profondeurs plus faibles induite par une plus faibles longueur de pénétration diminue l'amplitude du signal aux temps courts et ainsi, rallonge artificiellement le temps de décroissance. Cette hypothèse peut être invalidée en calculant le coefficient de thermoréfectance sans tenir compte du formalisme présenté précédemment, en supposant que le signal n'est sensible qu'à la couche vraiment superficielle du métal. Le résultat est présenté en figure III.19. On y voit une différence sensible entre le résultat obtenu en prenant en compte la pénétration du champ de sonde et sans en tenir compte, mais qui ne change pas significativement les différents temps de décroissance en fonction de la longueur d'onde de sonde. Nous expliquons ces différentes dynamiques par des sensibilités différentes aux électrons chauds du signal de thermoréfectance. Nous avons vu notamment dans le chapitre I (section A.5) qu'en passant de 550 à 600 nm, il y a un pic de la densité d'états joints dépendant de l'énergie qui s'éloigne de l'énergie de Fermi vers les énergies plus basses, indiquant une plus grande sensibilité du signal aux électrons chauds à mesure que la longueur d'onde de la sonde augmente, et une plus faible dépendance aux électrons thermalisés. Ceci implique que la thermalisation des électrons chauds peut s'accompagner d'une diminution du signal, d'autant plus rapide qu'on est sensible à la population d'électrons chauds. Ces sensibilités du signal aux électrons chauds ont été étudiés par Sun et al. [32] ainsi que Zavelani-Rossi et al. [69].

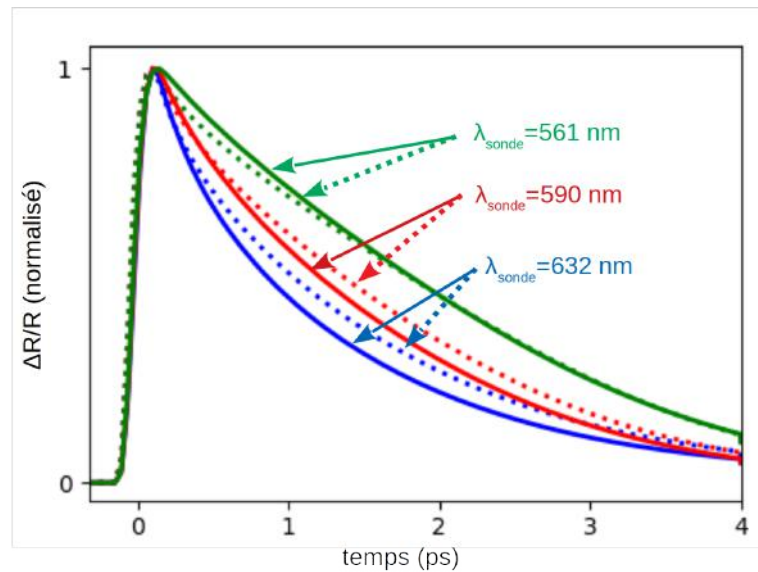


FIGURE III.19 – Comparaison entre les signaux de thermoréfectance calculés à partir de la résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour différentes longueurs d'onde de sonde. Les courbes en traits pleins sont les mêmes que celles tracées en figure III.18, tandis les figures en pointillées représentent un calcul de thermoréfectance dans lequel on n'a considéré dans le calcul de la réflectivité que l'état de la surface de l'échantillon.

C.4 Influence de la puissance de pompe

Une question très importante qui a motivé ce travail était la faisabilité d'un étalonnage de la sonde afin de relier le signal de thermoréfectance à une température. Cela a été fait pour des nanoparticules dans la thèse de Gaëtan Calbris [92]. Pour des films dont l'épaisseur est grande par rapport à la profondeur de pénétration de la pompe et de la sonde, le signal mettant plus de 500 fs pour atteindre sa valeur maximale, le transport a déjà eu lieu lorsque le signal de thermoréfectance donne vraiment une information sur la température. L'énergie déposée en surface a eu du temps pour être réduite par le transport. Nous cherchons à savoir si malgré tout, le signal de thermoréfectance peut donner une information sur la température au moment du maximum de signal de thermoréfectance et s'il peut être calibré.

Nous simulons donc les expériences pompe-sonde pour différentes puissances de pompe et différentes épaisseurs sur des films de 140 nm, auxquelles nous appliquons le modèle simple présenté dans le chapitre II. Nous vérifions alors si le coefficient de thermoréfectance obtenu est le même que celui que l'on obtenu par ailleurs.

Nous traçons en figure III.20 $\left| \frac{\Delta R}{R} \right|_{max}$ pour plusieurs caractéristiques de sonde en fonction de F_{abs} où F_{abs} (J/cm^2) est la densité surfacique d'énergie absorbée par l'échantillon simulé. Le rectangle rouge correspond au domaine à partir duquel on s'attend à un endommagement de l'échantillon [87]. Aux plus faibles fluences, nous voyons que le signal de thermoréfectance augmente linéairement avec la densité de fluence de pompe injectée dans l'échantillon jusqu'à une fluence de l'ordre de $10^{-2} J/cm^2$. Nous voyons ensuite les courbes s'infléchissent pour tendre vers une droite horizontale d'autant plus rapidement que la longueur d'onde est petite. De la même manière que dans le chapitre II sur des films de 60 nm, une saturation du signal apparaît

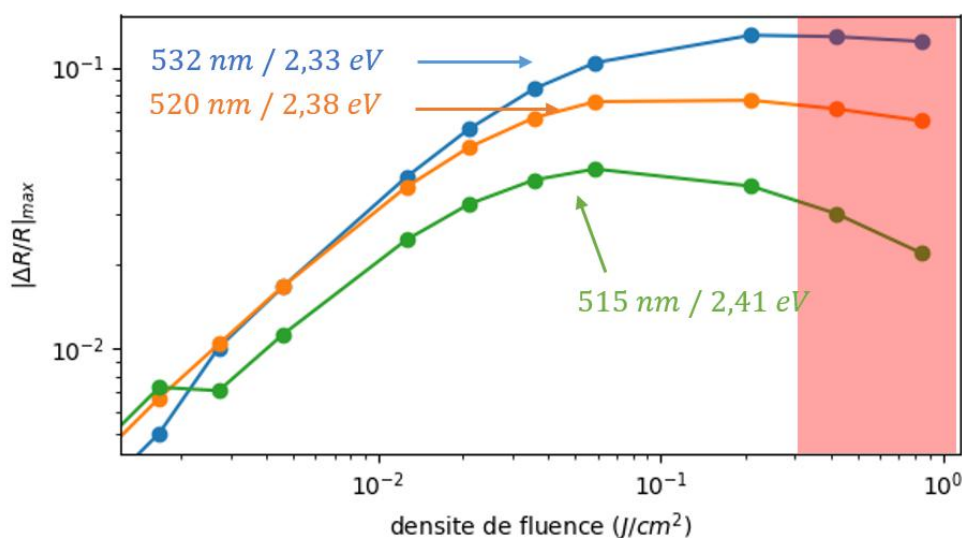


FIGURE III.20 – $|\frac{\Delta R}{R}|_{max}$ calculé en fonction de la fluence absorbée pour un film de 140 nm avec une longueur d’onde de pompe $\lambda_{pr} = 800$ nm en échelle logarithmique et trois longueurs d’onde de sonde.

d’autant plus rapidement que la sonde est proche du passage à 0 de κ (coefficient de thermorélectance). Il est intéressant de voir que pour $\lambda_{pr} = 532$ nm, le régime de saturation est visible sur une plage beaucoup plus faible de fluences que pour un film de 60 nm (voir chapitre II) ce qui s’explique par le décalage du spectre de κ vers les basses énergies de photon avec la diminution de l’épaisseur du film montré en figure III.3. L’amplitude du signal de thermorélectance à pour $\lambda_{pr} = 532$ nm évolue avec la puissance pour un film de 500 nm comme pour un film de 60 nm, le signal avec $\lambda_{pr} = 555$ nm. Cette non linéarité rend difficile l’utilisation de la méthode proposée par Gaëtan Calbris [92], mais devrait permettre, à l’instar de ce qui a été fait dans le chapitre I, de calibrer la mesure expérimentale sur les résultats du modèle de Rosei.

Le tableau III.2 montre les valeurs de la densité d’énergie maximale dans l’échantillon pour les différentes densités de fluence absorbées par l’échantillon. Il est intéressant de noter que l’impulsion de pompe choisie a une durée à mi hauteur de 200 fs alors que la valeur maximale de $|\frac{\Delta R}{R}|$ n’est obtenue qu’à $t_c = 0,6$ ps. La densité maximale d’énergie contenue dans le gaz d’électrons tout instant confondu est alors environ trois fois plus importante que la densité d’énergie contenue dans le gaz d’électrons en $t = t_c$. Dans un premier temps, la pompe génère une population d’électrons chauds à proximité de la face avant de l’échantillon. La densité d’énergie en surface est alors maximale en fin d’impulsion mais le gaz d’électrons n’est pas encore thermalisé. Dans un deuxième temps, les électrons thermalisent par collisions électron-électron au fur et à mesure que la diffusion a lieu. Lorsque la thermalisation est terminée, c’est à dire quand le système est homogène dans l’épaisseur, le gaz d’électron a fini de thermaliser et le signal de thermorélectance atteint enfin sa valeur maximale. La figure III.21 illustre cet effet en montrant l’évolution des densités d’énergie en face avant et en face arrière de l’échantillon, associée à la variation du $|\frac{\Delta R}{R}|$ en face avant. Nous voyons que la densité d’énergie en face avant ainsi que $|\frac{\Delta R}{R}|$ augmentent brutalement de $t = -0,2$ ps à $t = 0,2$ ps, c’est à dire, pendant la durée de la pompe. Puis, la densité

F_{absorb} ($pJ/\mu m^2$)	0,35	0,60	1,0	2,6	4,2	7,2	12	20	42
$F_{incident}$ ($nJ/\mu m^2$)	0,02	0,03	0,5	0,13	0,21	0,36	0,6	1,0	2.1
$\Delta \langle E \rangle_{e,max}$ ($10^7 J/m^3$)	0,65	1,1	1,8	4,9	8,1	14	22	36	45
$\Delta T_e(\Delta \langle E \rangle_{e,max})$ (K)	241	328	505	967	1 315	1 784	2 350	3 084	4 500
$\Delta \langle E \rangle_e(t_c)$ ($10^7 J/m^3$)	0,21	0,34	0,57	1,6	2,6	4,4	6,9	5,7	25
$\Delta T_e(\Delta \langle E \rangle_e(t_c))$ (K)	84	140	220	460	650	910	1 200	1 100	2538
ΔT_e (K) méthode Calbris [92]	30	60	102	255	372	520	636	738	805

TABLE III.2 – Résultats de l'étude en puissance. F_{absorb} caractérise la quantité d'énergie absorbée par le gaz d'électrons, $F_{incident} \approx F_{absorb}/0,02$ est une estimation de la densité de fluence de la pompe, et permet de faire le lien avec les caractéristiques expérimentales. $\Delta \langle E \rangle_{e,max}$ est la densité volumique d'énergie maximale contenue dans le gaz d'électrons, tandis que $\Delta \langle E \rangle_e(t_c)$ est la densité volumique d'énergie maximale dans l'échantillon à l'instant t_c où le signal de thermoréfectance à $\lambda_{pr} = 532$ nm ($t_x \approx 0,6$ ps). $\Delta T_e(\Delta E) = \sqrt{2\Delta E/\gamma + T_0^2} - T_0$ est la variation de température associée à la variation d'énergie ΔE pour un gaz d'électrons thermalisés. La dernière ligne présente les résultats obtenus en appliquant l'ajustement par méthode des moindres carrés de $|\Delta R/R_{max}| = \sqrt{2\Delta P/\gamma + T_0^2} - T_0$ tel qu'utilisé dans la thèse de Gaëtan Calbris [92] avec les données $\lambda_{pr} = 532$ nm en utilisant les points ne présentant pas de saturation évidente : $||\Delta R/R||_{max} < 0,1$.

d'énergie en face avant décroît rapidement alors que $|\frac{\Delta R}{R}|$ continue d'augmenter et que la densité d'énergie en face arrière augmente du fait de la diffusion. À $t=0,4$ fs, $|\frac{\Delta R}{R}|$ continue d'augmenter jusqu'à $t=0,6$ ps alors que les densités d'énergie en face avant et en face arrière sont équilibrées. Nous notons que la densité d'énergie en face avant devient inférieure à la densité d'énergie en face arrière. Il est difficile de savoir s'il s'agit d'un artefact du code de calcul, ou s'il s'agit d'un effet physique. Il est possible que les électrons chauds qui ont traversé l'échantillon en échange d'électrons de Fermi en raison de la force de rappel relaxent leur énergie vers le bain de phonon plus lentement que les électrons de Fermi comme cela a déjà été décrit par Rethfeld et al. [33]. Nous avons appliqué aux résultats de nos calcul, l'ajustement de $|\Delta R/R|$ par $\sqrt{2\Delta P/\gamma + T_0^2} - T_0$ qui suppose les électrons adiabatiques et une réponse proportionnelle à la température électronique comme présenté dans les chapitre I et II ainsi que dans [92]. Le tableau III.2 illustre les résultats obtenus pour la température électronique maximale obtenue avec cette approche. De la même manière que dans le chapitre II, la température électronique obtenue avec cette approche est largement sous-estimée (de l'ordre de deux à trois fois plus faible que la température électronique vraie). À l'instar du résultat que nous avons eu au chapitre II, la non linéarité de la température avec la chaleur spécifique s'ajoute ici à la non linéarité du signal de thermoréfectance. Cette méthode ne peut donc être appliquée.

C.5 Dynamique électronique dans une structure plasmonique

La thématique qui a en partie motivé ce travail est l'étude du confinement de plasmons de surface à des échelles nanométriques. Le dispositif utilisé pour réaliser ce confinement a été présenté dans l'introduction. Il s'agit d'un guide d'onde plasmonique métallique tel que celui présenté schématiquement en figure III.22. Un plasmon de surface, est généré par un réseau et

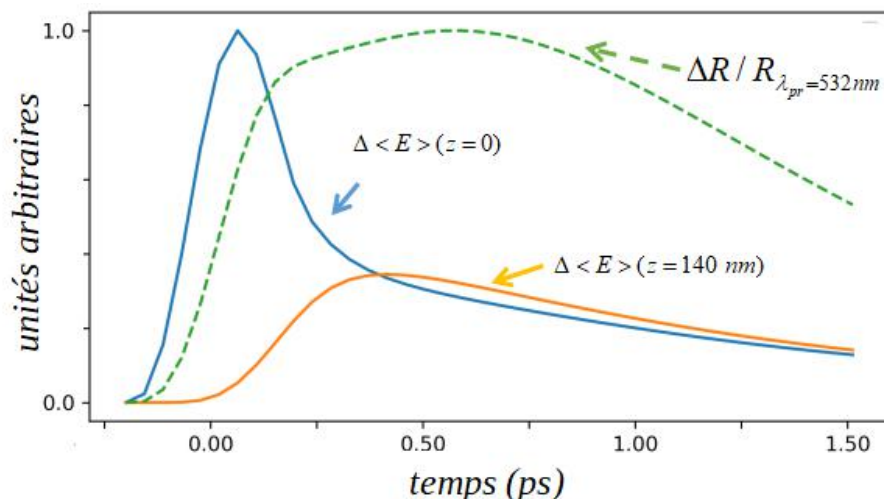


FIGURE III.21 – Évolution au cours du temps du signal de thermoréfectance calculé (ligne en tirets verts) pour $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$ en face avant et des densités locales d'énergies contenues dans le gaz d'électron en face avant (ligne bleue) et en face arrière (ligne orange), calculé pour une fluence absorbée de $0,35 \text{ pJ}/\mu\text{m}^3$ sur un film de 140 nm avec une longueur d'onde de sonde $\lambda_{pp} = 800 \text{ nm}$.

se propage à l'interface entre un film de métal et le milieu diélectrique sur lequel est fixé le film de métal. Le film a une épaisseur de 140 nm et une largeur de $4 \mu\text{m}$ au niveau du réseau et cette largeur diminue linéairement en s'éloignant du réseau jusqu'à une pointe. La forme, à l'échelle nanométrique, de la pointe n'est pas connue à l'heure actuelle mais nous paraît raisonnable de considérer une pointe cylindrique de 10 nm de rayon. Le plasmon se propage vers l'extrémité de la pointe et doit y être confiné de sorte qu'une forte densité de puissance électromagnétique est espérée en bout de pointe[7].

Nous commençons par décrire comment le cadre d'approximations qui nous permet de décrire le champ plasmon. Nous présentons ensuite le modèle que nous utilisons pour simuler le bout de la pointe du plasmon, avant d'exposer les résultats numériques, à savoir l'évolution du flux de chaleur au cours du temps et nous calculons le signal de thermoréfectance en fonction de la distance au bout de la pointe.

Champ plasmon

Nous présentons dans ce paragraphe comment le champ plasmon est simulé dans nos calculs. Nous souhaitons traiter le problème du bout de la pointe en résolvant l'équation de Boltzmann pour les électrons et les phonons. Une description complète du champ plasmon nécessiterait une représentation tri-dimensionnelle du champ, en plus d'une description de la propagation. Les champs plasmons dans des géométries de type *taper* sont bien documentés dans la littérature (voir Verhagen [27]). Les modes plasmons présentent des structures complexes avec de forts gradients de champ sur des échelles spatiales $\approx 10 \text{ nm}$ dans les trois dimensions de l'espace. En raison de la résolution spatiale et temporelle du dispositif expérimental dont nous souhaitons modéliser les résultats ($\approx 500 \text{ nm}$ pour la résolution spatiale et $\approx 100 \text{ fs}$ pour la résolution

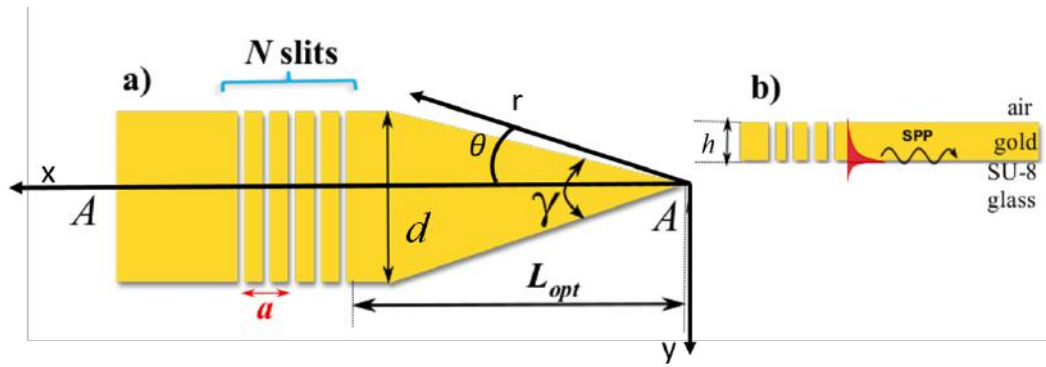


FIGURE III.22 – Schéma du guide d'onde plasmonique utilisé pour étudier le confinement adiabatique du plasmon de surface utilisé au LOMA. a) vue du dessus du guide d'onde représentant les principaux paramètres de sa structure : $a = 450$ nm-période du réseau, N -nombre de fentes formant le réseau, $L_{opt} = 8\mu\text{m}$ - longueur de la pointe considérée depuis la dernière fente jusqu'au bout de la pointe, $d = 4\mu\text{m}$ -largeur du taper, $\gamma = 28^\circ$ -angle d'ouverture du taper. b) vue de côté du taper représentant la structure air/or/SU-8/verre avec le paramètre $h = 140$ nm désignant l'épaisseur du taper. Le mode plasmonique se propageant vers la pointe est représenté schématiquement en rouge. Figure extraite et adaptée de [28]

spatiale), nous ne sommes pas sensibles à la dynamique fs et 10 nm et nous pouvons traiter le champ plasmon comme un champ moyen qui ne dépend que de la coordonnée spatiale le long de laquelle nous disposons d'une résolution spatiale suffisante pour faire des mesures pertinentes. Cette dimension spatiale est la dimension r , la distance à l'extrémité de la pointe. Nous nous basons sur les propriétés bien connues des plasmons confinés pour décrire ce champ moyen [27]. Lorsque le plasmon est confiné adiabatiquement sur des dimensions caractéristiques significativement inférieures à sa longueur d'onde dans le vide, ses propriétés dépendent fortement des caractéristiques géométriques du guide d'onde qui le confine. Dans le cas du *taper* dont l'extrémité est représentée schématiquement figure III.23, alors que la section de largeur d diminue, sa vitesse de groupe et sa vitesse de phase dans la direction x diminuent linéairement avec d , et donc avec x , ainsi que la longueur de pénétration dans le métal et dans le diélectrique [7, 27, 104, 105]. Son coefficient d'absorption par effet Joule α augmente en $1/d$ et donc $1/x$ (voir annexe G). Nous obtenons alors :

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle_{\theta,z}(r) \propto 1/r^2 \quad (\text{C.17})$$

Ce champ présente une divergence en bout de pointe. Nous savons que le système que nous étudions n'est pas parfait et que le bout de la pointe possède un rayon de courbure non nul. Pour cette raison, le *taper* que nous modélisons est une pointe tronquée comme représenté en figure III.23b). La figure III.24 montre le champ plasmon utilisé dans ce travail pour plusieurs sections de *taper*. Pour tenir compte de la divergence du flux de chaleur issu du point chaud induite par la géométrie de pointe, nous résolvons l'équation de Boltzmann en géométrie cylindrique pour

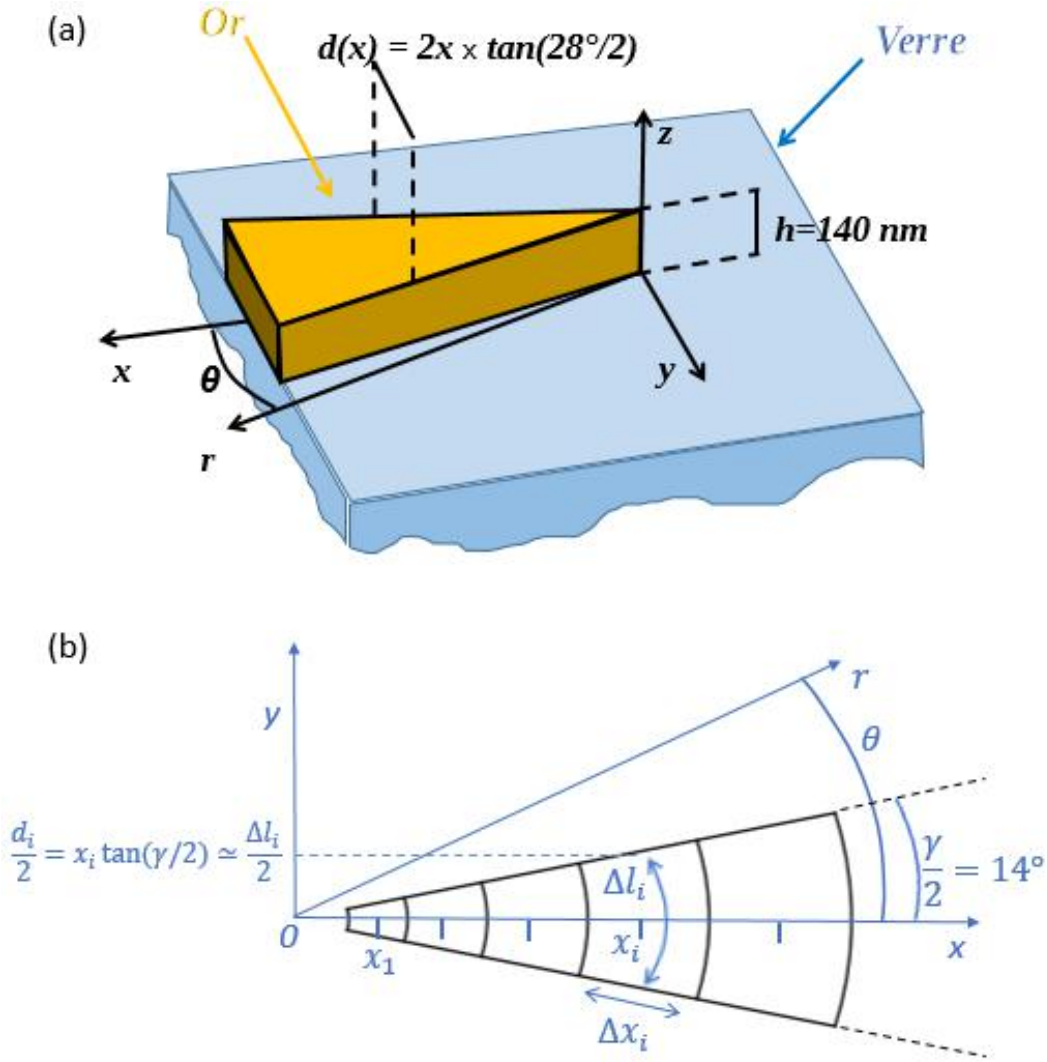


FIGURE III.23 – Schéma de la pointe du taper et représentation schématique du maillage choisi en bout de pointe. a) schéma de la pointe du taper. L'angle d'ouverture total est de 28° , le plasmon se propage dans la direction x vers les x négatifs et le plan (x, z) , est le plan de symétrie. La hauteur du taper dans la direction z est de 140 nm et la largeur de la section dans la direction y est appelée d . L'axe r permet de définir le repère cylindrique $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_z$. b) représentation du maillage cylindrique que nous utilisons pour décrire la pointe du taper. La maille i est centrée en $y=0$ et $x = x_i$. La longueur de la maille dans la direction radiale est Δx_i , la dimension le long de la portion de cercle de rayon x_i : $l_i = x_i \gamma$, avec $\gamma = 28^\circ$ l'angle d'ouverture du taper. La paroi gauche de la première maille ne coïncide pas avec l'origine du repère afin de représenter le fait que le rayon de courbure de la pointe n'est pas infini.

les électrons :

$$\frac{\partial f(\mathbf{k}, r, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_r \frac{\partial f(\mathbf{k}, r, t)}{\partial r} + \frac{e \mathcal{E}_s}{\hbar} \mathbf{e}_r \cdot (\mathbf{e}_k \partial_k + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{k} \partial_\theta) f(\mathbf{k}, r, t) = C[f] \quad (\text{C.18})$$

où r désigne la coordonnée radiale et $e \mathcal{E}_s$ la force de rappel électrostatique. Cette équation paraît identique à l'Eq. C.1 écrite en géométrie plane, à l'exception de la coordonnée cartésienne z qui est devenue la coordonnée radiale r . Néanmoins, le schéma numérique permettant de résoudre

cette équation (voir annexe F) fait apparaître un facteur de forme permettant de rendre compte de la divergence du flux quand le point chaud se situe en $r = 0$.

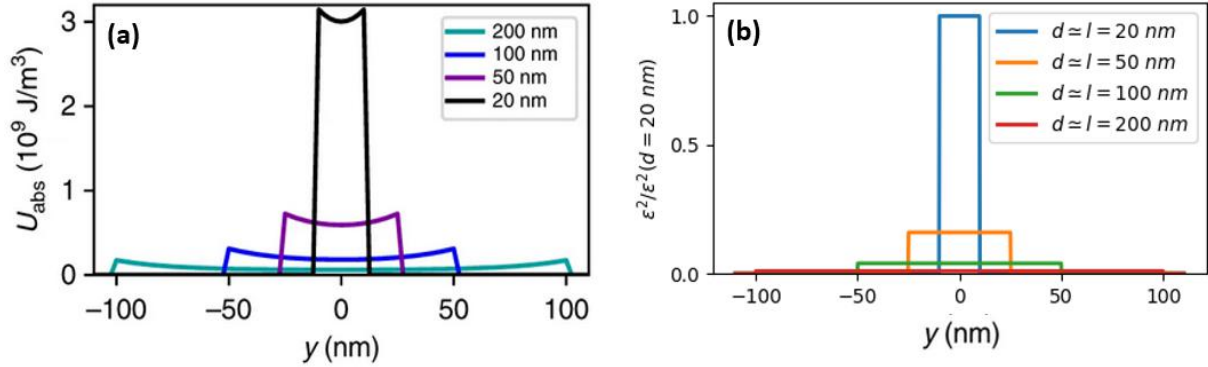


FIGURE III.24 – *Champ plasmon dans le taper. (a) Densité volumique d'énergie déposée par le plasmon dans le taper moyennée dans l'épaisseur en fonction de la section transversale d présentée dans [31] pour un plasmon de 1 nJ. (b) Profil du carré du champ plasmon moyen simplifié, utilisé dans cette étude.*

Conditions de simulations

Le maillage que nous utilisons est décrit en figure III.23b). La première maille, qui décrit le bout de la pointe est délimitée par un rayon intérieur vaut 18 nm et un rayon extérieur de 22 nm de sorte que le sa largeur (l'équivalent de l) vaut 20 nm. Nous choisissons le champ maximal dans cette première maille égal à 10^9 V/m . Avec cette amplitude de champ, une impulsion de 200 fs, si $\text{Im}(\epsilon) = 1$ [67], la variation de température du réseau vaut : $\Delta T = 200 \text{ fs } \omega \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon) \mathcal{E}^2 / 2 / C = 800 \text{ K}$ avec $C \approx 2,510^6 \text{ J/K}$, la chaleur spécifique de l'or. Notons que pour une température initiale ambiante, cette variation température provoquerait la fusion de l'échantillon. Le transport de chaleur par les électrons avant thermalisation avec les phonons doit empêcher le réseau d'atteindre ces températures, mais cette valeur de champ nous paraît malgré tout raisonnable. Nous résolvons l'équation de Boltzmann pour les phonons et les électrons :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{e-pt-ph} + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{e-ph} + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{e-e} + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{transport} + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{rappel} \quad (\text{C.19})$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{ph-e} \quad (\text{C.20})$$

où $\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{e-pt-ph}$ et $\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{e-ph}$ sont respectivement les opérateurs de collisions électron-photon-phonon et électron-phonon développés dans le chapitre II, $\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{e-e}$ est l'opérateur de collision électron-électron développé dans le chapitre I, $\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{transport}$ et $\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{rappel}$ sont respectivement les opérateurs associés au transport et à la force de rappel présentés dans ce chapitre. Le schéma numérique permettant de traiter le terme de transport est exposé en annexe A.3. $\frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{ph-e}$ est l'opérateur de collision phonon-électron développé dans le chapitre I. Le terme source que nous utilisons s'écrit

en fonction de R , la distance à l'apex :

$$\mathcal{E}(r, t) = \mathcal{E}_0 \frac{r_0}{r} env(t) \quad (\text{C.21})$$

où \mathcal{E}_0 est le champ dans la première maille et r_0 la distance au bout de la pointe non tronquée du centre de la première maille, est $env(t)$ est l'enveloppe temporelle de type \cos^2 décrite dans l'annexe E, dont la largeur à mi hauteur est fixée à 200 fs . L'énergie du plasmon de pompe est de $1,5 \text{ eV}$. Le maillage spatial en fonction de r varie linéairement de 4 nm en $r = 20 \text{ nm}$, jusqu'à des mailles de 20 nm de $r=200$ à 800 nm . Le maillage en énergie des électrons est un maillage à 15 meV en $E = E_F$ et 30 meV en $E = 0_eV$ et $E = 2 E_F$. Le maillage des phonons est un maillage régulier par rapport au vecteur d'onde, la taille des mailles vaut $G/70$. La convergence des maillages en énergie, en espace et en temps a été vérifiée.

Transport d'énergie

La figure III.25a) montre la variation de densité d'énergie électronique en fonction de x en résolvant l'équation numériquement l'équation de Boltzmann. Elle est comparée au résultat obtenu en résolvant numériquement le modèle à deux températures dans des conditions similaires. L'extrémité de la pointe se trouve en $x=20 \text{ nm}$. Les lignes blanches représentent les iso-énergie tandis que les lignes vertes représentent pour chacune des deux figure la largeur du point chaud. Nous voyons que la taille du point chaud augmente lentement avec les deux modèles jusqu'à $t \approx 200 \text{ fs}$, soit pendant le temps de chauffage de la pompe. Pour $t > 200 \text{ fs}$ la taille du point chaud augmente en t^2 , ce qui est caractéristique du transport diffusif [101]. Notons aussi l'évolution au cours du temps de $\Delta \langle E \rangle_{x=20 \text{ nm}}$. Pendant la durée de la pompe $\Delta \langle E \rangle_{x=20 \text{ nm}}$ augmente, puis décroît. Le maximum est atteint en $t = 100 \text{ fs}$ avec le modèle cinétique, et $t = 60 \text{ fs}$ avec le modèle à deux températures ce qui traduit une dynamique plus rapide prédite avec le modèle à deux température qu'avec l'approche cinétique. Les iso-énergies mettent en valeur le fait que $\Delta \langle E \rangle_{x=20 \text{ nm}}$ décroît plus rapidement avec le modèle à deux températures qu'avec le modèle cinétique. La décroissance précoce de $\Delta \langle E \rangle_{x=20 \text{ nm}}$ dans le modèle à deux températures par rapport au modèle cinétique s'explique de deux manières :

- Le couplage électron-phonon est plus faible lorsque la fonction de distribution électronique n'est pas thermalisée. Cela a été décrit par Kaiser *et al* [35], et nous l'expliquons de la manière suivante. La fréquence de collision électron-phonon dépend très peu de l'énergie de l'électron (voir chapitre II), tandis que l'énergie perdue par un électron par collision avec un phonon est au maximum l'énergie de Debye $E_D \ll \hbar\omega_{pp}$. Par conséquent, l'énergie perdue par le gaz d'électrons par collisions électron-phonon dépend plus du nombre d'électrons que de l'énergie des électrons. Or, à même énergie, le nombre d'électrons photo-excités ($|E - E_F| < \hbar\omega$) quand la température n'est pas définie est plus petit que le nombre d'électrons thermalisés ($|E - E_F| \leq k_B T_e$ lorsque le gaz d'électrons est thermalisé, voir chapitre I). À même énergie, la puissance transmise du gaz d'électrons vers le gaz de phonons est donc plus faible pour un gaz d'électrons non thermalisé que pour un gaz d'électrons thermalisé (voir chapitre I et [35]).

- Aux temps courts ($t < 500$ fs), la fonction de distribution est non thermalisée et l'énergie des porteurs s'étend de $E_F - \hbar\omega_{pp}$ à $E_F + \hbar\omega_{pp}$. Or, à ces énergies, la fréquence de collision électron-électron devient comparable à la fréquence de collisions électron-phonon (voir chapitre II). La fréquence de collision moyenne est donc plus importante pour un gaz d'électrons non thermalisé que pour un gaz d'électrons thermalisé. Cet aspect purement cinétique n'est pas pris en compte dans le modèle à deux températures qui surestime donc la conductivité thermique aux temps courts.

Ces différences justifient l'utilisation de ce modèle cinétique. Notons en plus que la densité d'énergie n'est pas une observable expérimentale accessible directement. Nous nous intéressons maintenant au signal de thermoréfectance.

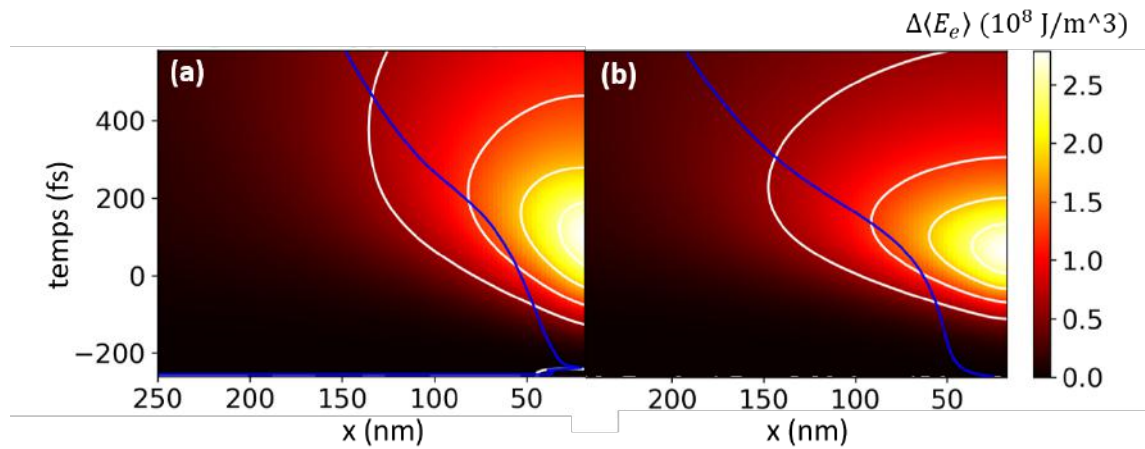


FIGURE III.25 – Densité d'énergie électronique calculé (a) en résolvant numériquement l'équation de Boltzmann (Eq. (C.20)) comparé à (b) le résultat du modèle à deux températures. les paramètres du modèle à deux températures (présenté dans le chapitre I) sont consistants avec les résultats de notre modèle cinétique. Les lignes blanches représentent des iso-énergie tandis que les lignes bleues représentent la position au cours du temps de $\max(\Delta \langle E \rangle / 2)(t)$

Signal de thermoréfectance moyen

Nous calculons maintenant le signal de thermoréfectance moyen sur le bout de la pointe pour $\lambda_{pr} = 532$ nm afin de voir s'il est cohérent avec les mesures réalisées par Olga Lozan [28, 31] au LOMA. Ces mesures ont montré un temps de montée du signal considérablement rallongé en bout de pointe ($\approx 1,5$ ps en bout de pointe contre ≈ 1 ps à quelques μm de l'extrémité), dont une explication a été proposée par Lozan et al. [31], basée sur un modèle à trois températures se basant sur l'équation de Fourier pour traiter le transport des électrons thermalisés. Le transport des électrons photo induits n'y était pas traité, et un modèle de temps de relaxation pour traiter la relaxation de ces électrons vers les électrons thermalisés et les phonons était utilisé. Ce travail avait mis en évidence qu'avec de forts gradients de température, dans l'hypothèse ou le signal mesuré est une moyenne de la température sur une surface, la dépendance en température de la chaleur spécifique menait à des temps de montée rallongés. Un bon accord était obtenu sur les temps de montée pour des températures électroniques atteignant quelques 100 000 K. Les temps

de descente avec de telles températures n'ont pas été tracés ni commentés.

Les figure III.26a) et b) montrent l'évolution du $\Delta R/R$, calculé, moyenné sur la surface de la sonde pour une taille de sonde $w = 400 \text{ nm}$ pour deux distances à l'extrémité de la pointe (400 et 800 nm).

En supposant un faisceau de sonde Gaussien centré en $x = X_0$ et $y = 0$ ($I(r) = I_0 \exp(-((x - X_0)^2 + y^2)/4w^2)$), et une réponse indépendante de l'intensité de la sonde, le signal de thermorélectance est un signal moyen pondéré par le profil spatial de la sonde :

$$\left. \frac{\Delta R}{R} \right|_{\text{mesure}} = \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} d\theta \int_{r_0}^{r_{max}} dr r \frac{\int_{\Sigma} d^2s \exp(-((x - X_0)^2 + y^2)/4w^2) \frac{\Delta R}{R}(r, \theta)}{\int_{\Sigma} d^2s \exp(-((x - X_0)^2 + y^2)/4w^2)} \quad (\text{C.22})$$

Notons que pour calculer R , nous avons utilisé le formalisme de la réflectivité d'un film d'extension infinie. Dans le cas qui nous intéresse, l'extension de l'échantillon dans la direction y devient plus petite que la limite de diffraction dans le vide pour $x < 532 \text{ nm}$. Pour décrire la réflectivité de l'extrémité de la pointe, une description plus sophistiquée tenant compte de la diffraction en bout de pointe devrait, en toute rigueur, être utilisée. Ces développements sont au delà des objectifs de cette thèse mais devraient être envisagés pour une description plus complète de la dynamique observée pour des perspectives futures. Pour ces raisons, nous traçons le signal à 400 nm et 800 nm de l'extrémité de la pointe en figure III.26a) en échelle absolue, et normalisé en figure III.26b).

La figure III.26c) issue de [31], montre les résultats expérimentaux pour plusieurs distances à l'extrémité de la pointe. Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures est exposé en annexe B. L'objectif de microscope utilisé est un objectif $\times 100$ mais la taille de la sonde n'a pas été caractérisée. L'encart montre les mesures normalisées et met en évidence l'augmentation du temps de montée avec la distance à l'extrémité de la pointe.

La figure III.26a) montre les résultats de nos calculs. On note l'augmentation de l'amplitude du signal en se rapprochant de la pointe. Cette augmentation est sensiblement plus rapide que ce qui a été observé expérimentalement, ce qui s'explique probablement par le choix du champ plasmon asymptotique que nous avons utilisé. En effet, le champ de pompe moyen ($\propto 1/x^2$) que nous avons choisi est valable quand la section de l'échantillon devient significativement plus petite que la limite de diffraction. En $x \gg \lambda_p$, le champ plasmon doit être pratiquement constant. Notre modèle surestime donc le gradient de champ plasmon en $x > 500 \text{ nm}$. Néanmoins, nous voyons en figure III.26a) une augmentation du temps de montée en se rapprochant de l'extrémité de la pointe. Cette augmentation du temps de montée est en bon accord avec les résultats expérimentaux présentés en figure III.26c), de même que la décroissance du signal aux temps longs ($t > 800 \text{ fs}$). Ce résultat nous permet de réinterpréter les résultats de l'étude [31]. En étudiant uniquement le temps de montée les auteurs avaient conclu à une température électronique de l'ordre de 100 000 K à l'extrémité de la pointe. Néanmoins, en reproduisant leurs calculs, nous avons obtenu un désaccord important sur le temps de descente qui était significativement plus long que les temps de descente expérimentaux. Notre étude montre que les résultats expérimentaux sont compatibles avec des températures électroniques maximales bien plus faibles ($\approx 2000 \text{ K}$) et que les mesures réalisées avec ce dispositif expérimental ne permettent pas d'accéder au signal en bout de pointe.

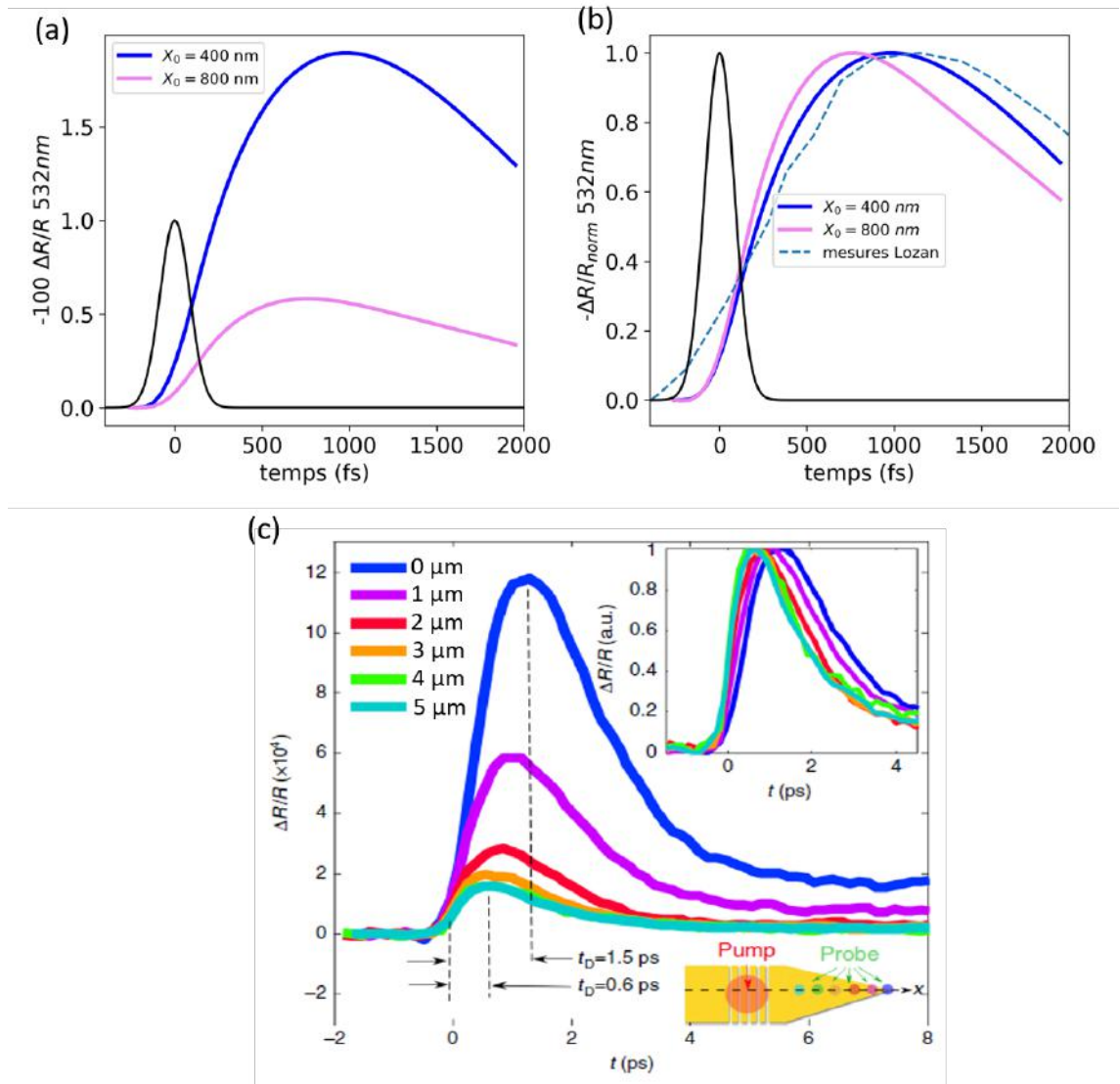


FIGURE III.26 – $|\Delta R/R|$ normalisé, calculé pour une simulation de dynamique électronique en géométrie cylindrique avec un champ plasmon tel que celui décrit par l'expression ???. (a) présente le signal pondéré par une gaussienne représentant l'effet de moyenne sur la surface de la sonde calculé de la manière suivante : $\int r dr \exp(-r^2/4w^2) \Delta R(r)/R$. La sonde est considérée centrée à l'extrémité de la pointe, et les résultats sont montrés pour plusieurs largeurs w de faisceau de sonde. (b) présente $|\Delta R/R|$ pour plusieurs distances à l'apex, tandis que Les courbes en pointillés montrent les résultats de mesures réalisées par Olga Lozan [31] avec le dispositif expérimental décrit notamment dans [28]. Les courbes en traits pleins noires montrent le profil temporel du champ plasmon de pompe.

Signal de thermoréfectance local

Un nouveau dispositif expérimental est en cours de développement au LOMA, qui, en couplant des techniques de champ proche et la méthode pompe sonde décrite dans l'annexe B devrait

permettre d'obtenir une résolution spatiale $\approx 20 \text{ nm}$. Le formalisme permettant de calculer R dans cette configuration n'a pas encore été développé. Nous proposons donc une étude préliminaire dans laquelle nous supposerons que l'analyse de R calculé pour des films infinis en incidence normale demeure pertinente.

La figure III.27 montre l'évolution de $\Delta R/R$ en fonction de la distance à la pointe calculé avec notre modèle. La figure III.27a) montre le profil spatial de $\Delta R/R$ en $t=1000 \text{ fs}$. Elle a été insérée ici afin d'aider le lecteur à se repérer sur l'échantillon modélisé à la lecture des deux autres graphiques. La figure III.27b) montre les profils temporels normalisés pour plusieurs distances à l'extrémité de la pointe : 100 nm , 400 nm et 600 nm . Ces valeurs de x correspondent aux trois points colorés disposés sur la figure III.27a). On note que le temps de montée à l'extrémité de la pointe est presque aussi court que la durée de l'impulsion, tandis qu'il augmente avec x , puis, diminue quand $x > 400 \text{ nm}$ pour se rapprocher des profils observés pour des films de 60 nm dans le chapitre II en $x = 600 \text{ nm}$. Nous avons tracé en figure III.27c) le temps de montée en fonction de x , et nous voyons que le temps de monté n'est pas monotone. Sa valeur minimale est obtenue en $x = 0$ à l'extrémité de la pointe, il coïncide alors avec la durée de l'impulsion ($\approx 200 \text{ fs}$). Il augmente avec la distance à la pointe jusqu'à $x=400 \text{ nm}$ où $t_{10-90} = 800 \text{ fs}$, puis diminue jusqu'à $x=600 \text{ nm}$ pour atteindre un plateau : $t_{10-90} = 420 \text{ fs}$.

Cette forte dépendance non monotone s'explique de la manière suivante :

- à l'extrémité de la pointe l'augmentation de la température électronique est le résultat de deux effets antagonistes : (i) le chauffage par la pompe et la thermalisation interne par collision électron-électron augmentent la température électronique tandis que (ii) le transport refroidit la pointe de l'échantillon. Dans cette configuration, en bout de pointe, c'est le transport qui domine le signal, qui diminue aussitôt que la pompe est éteinte.
- en $x = 400 \text{ nm}$ les deux phénomènes provoquent une augmentation de la température : la pompe augmente localement la densité d'énergie et la thermalisation interne augmente la température sur une échelle de temps $\approx 500 \text{ fs}$, et un flux de chaleur provient de l'extrémité de la pointe poursuit l'augmentation de la température sur une échelle de temps $\approx 1 \text{ ps}$. Ce double effet se traduit par un temps de montée $t_{10-90} = 800 \text{ fs}$.
- en $x > 600 \text{ nm}$, la montée s'explique par la dynamique locale, mais le couplage électron-phonon diminue la température des électrons de l'échantillon et empêche le flux de chaleur d'atteindre cette zone. Le temps de montée s'explique alors uniquement par le temps de thermalisation électron-électron et n'est alors plus dépendant du transport.

Cette étude nous permet de prédire que le confinement adiabatique de plasmon de surface en géométrie de type *taper* possède une signature en terme de temps de montée sur des tailles caractéristiques $< 100 \text{ nm}$. Ce temps de montée non monotone avec la distance à la pointe n'a encore jamais été observé expérimentalement faute de méthode de mesure possédant la résolution spatiale suffisante. Les nouveaux dispositifs en cours de développement au LOMA devraient permettre de dépasser ces limites, et, conjointement à ce travail de modélisation, permettre de caractériser le champ plasmon à l'échelle nanométrique ainsi qu'étudier le transport de chaleur ultra-rapide.

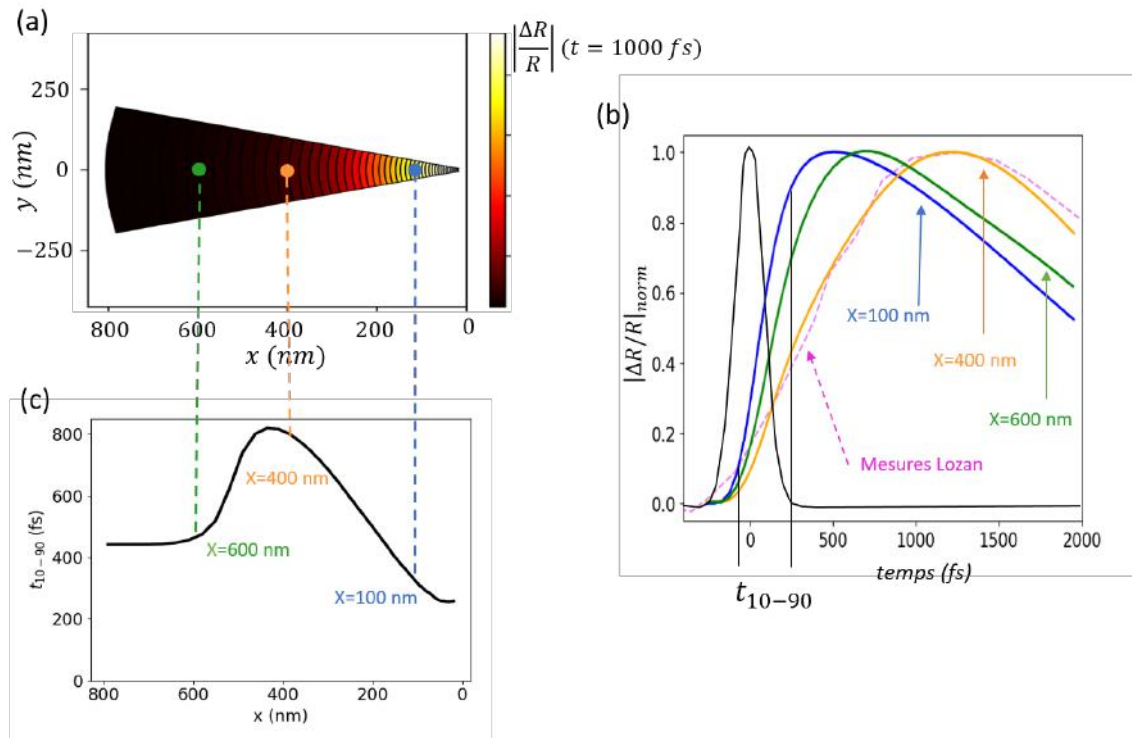


FIGURE III.27 – $|\Delta R/R|$ normalisé, calculé pour une simulation de dynamique électronique en géométrie cylindrique avec un champ plasmon tel que celui décrit par l'expression ???. (a) présente le signal pondéré par une gaussienne représentant l'effet de moyenne sur la surface de la sonde calculé de la manière suivante : $\int r dr \exp(-r^2/4w^2) \Delta R(r)/R$. La sonde est considérée centrée à l'extrémité de la pointe, et les résultats sont montrés pour plusieurs largeurs w de faisceau de sonde. (b) présente $|\Delta R/R|$ pour plusieurs distances à l'apex, tandis que Les courbes en pointillés montrent les résultats de mesures réalisées par Olga Lozan [31] avec le dispositif expérimental décrit notamment dans [28]. Les courbes en traits pleins noires montrent le profil temporel du champ plasmon de pompe.

C.6 Synthèse

Nous avons mis en place, pour la première fois pour l'or, un modèle cinétique unifié permettant de traiter le transport en trois dimensions dans l'espace des phase et une dimension dans l'espace réel, allant à la fois au delà des limites des modèles diffusifs, et tenant compte de l'état fortement hors équilibre de la fonction de distribution électronique lorsque les porteurs sont photo-excités dans l'or.

Nous avons montré numériquement que le modèle utilisé pour traiter le transport converge vers l'équation de diffusion de Fourier. Aux temps courts, quand les distances caractéristiques de variation de densité d'énergie sont plus petites que le libre parcours moyen des particules, que les porteurs ne sont pas encore thermalisés, l'équation de Fourier surestime les flux.

Nous avons utilisé cette approche pour comprendre l'effet des distributions d'électrons photo-excités sur le transport et montré que notamment du fait des collisions électron-électron, la diffusion d'énergie par des porteurs non thermalisés était sensiblement plus lente que la diffusion par des porteurs thermalisés. Nous avons montré l'importance de prendre en compte l'influence

de la force de rappel électrostatique pour calculer les fluctuations de densité d'énergie dans un film de métal excité par une impulsion laser en régime femto-seconde. Nous avons montré que la force de rappel bloque pratiquement toute séparation de charge. Nous avons montré l'effet de la force de rappel sur la conductivité thermique : alors que pour les plasmas elle réduit la conductivité thermique de 30%, elle n'affecte pas la conductivité thermique dans les métaux quand le gaz d'électrons est thermalisé et que $T_e \ll E_F$. En revanche, la conductivité thermique d'une distribution de porteurs photo-induits est diminuée de 20%.

Ce modèle nous a permis de bien rendre compte de résultats des mesures pompe-sonde 100 fs de la littérature de Brorson et al. [17] ainsi que ceux de Poletkin [50]. L'étude de Poletkin sur l'évolution de $\Delta R/R$ en fonction du temps et de la longueur d'onde de sonde a été réinterprétée : nous avons montré que la dépendance en longueur d'onde des signaux mesurés ne provenait pas des différentes longueurs de pénétration de la sonde dans l'échantillon mais des différentes sensibilités aux électrons non thermalisés en fonction des longueurs d'onde.

Nous avons pu expliquer pourquoi avec $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$ le régime de saturation atteint pour des films de 60 nm, ne pouvait pas être atteint dans la même mesure sur des films plus épais de 140 nm. Ce phénomène est essentiellement dû au décalage vers le rouge du spectre de thermoréfectance avec la diminution de l'épaisseur du film. Néanmoins, à $\lambda_{pr} = 532 \text{ nm}$ pour des films de 140 nm, l'hypothèse $\Delta R/R \propto \Delta T_e$ n'est pas vérifiée sur une plage de puissances de pompe suffisante pour permettre un calibrage précis du signal de thermoréfectance.

Enfin nous avons pu traiter quantitativement le transport dans des géométries cylindriques permettant d'approcher les phénomènes de diffusion présent dans des guides d'onde de type *taper* permettant de confiner des plasmons de surface dans des dimensions manométriques. Nous avons réinterprété les résultats expérimentaux et montré que les signaux mesurés étaient compatibles avec des températures électroniques $\Delta T_e \approx 2\,000 \text{ K}$, ce qui est cohérent avec des études dans lesquelles aucun endommagement de l'échantillon n'est observé. Enfin, notre étude nous a permis de réaliser des prédictions sur les temps de montée qui pourraient être mesurés avec une résolution spatiale $\lesssim 100 \text{ nm}$. Nous prédisons qu'à ces échelles d'espace, les temps de montée dépendent de manière non monotone de la distance à l'extrémité de la pointe. Ce phénomène s'explique par une compétition entre transport, thermalisation du gaz d'électrons et couplage électron phonon. Le transport et la thermalisation interne ont une influence contraire sur le temps de montée en bout de pointe, tandis qu'ils tendent tout deux à augmenter le temps de montée à 400 nm de l'extrémité de la pointe. Au delà, la distance à l'extrémité de la pointe est trop grande pour que les électrons issus du point chaud aient une influence sur la dynamique avant que le couplage électron-phonon ne provoque la diminution du signal.

Conclusion

Durant les dernières décennies, de nombreux travaux se sont attachés à décrire les processus ultrarapide dans les métaux, et en particulier dans les métaux nobles tels que l'or. Il existait d'une part les travaux ayant pour but de décrire la dynamique électronique hors-équilibre dans des nanoparticules et des films minces, et d'autre part, des travaux ayant pour objectif de décrire le transport ultrarapide. Aucune synthèse de ces deux approches n'avait pu être menée faute d'un formalisme unifié permettant à la fois de décrire la dynamique sans transport (absorption de photon, relaxation électron-électron et électron-phonon), et le transport ultrarapide (*a minima* la conductivité thermique). De récents calculs *ab initio* semblaient néanmoins montrer que la prise en compte d'autres processus jusqu'alors essentiellement négligés tels que les processus Umklapp devaient permettre de franchir cette barrière.

Localement, au LOMA, des dispositifs expérimentaux permettant d'étudier le transport ultrarapide et l'interaction électron-plasmon-phonon avaient été développés et continuent d'être développés au moment de la rédaction de cette conclusion. Pour obtenir une meilleure compréhension des phénomènes physiques observés, il devenait nécessaire de pouvoir coupler transport ultrarapide et la dynamique hors-équilibre associée aux porteurs photo-excités.

L'objectif de cette thèse était donc de donner la description la plus complète possible des mécanismes physiques à l'œuvre dans les expériences de thermoréfectance dans le domaine temporel sur des échantillons d'or. Nous voulions comprendre les différents mécanismes de génération de porteurs, leur dynamique, leur transport aux échelles de temps de l'ordre de 100 fs. Nous voulions réaliser une description quantitative des études de thermoréfectance afin de réussir à faire la passerelle entre mesures de thermoréfectance et dépôt d'énergie.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les propriétés des métaux, allant de leurs propriétés optiques à leurs propriétés thermiques ainsi que le formalisme de l'équation de Boltzmann sans dimension spatiale qui a été largement utilisé dans la littérature afin de décrire la dynamique électronique ultra-rapide dans des films d'or minces ou des nanoparticules. Nous avons introduit le formalisme permettant de mettre en lien la dynamique collisionnelle microscopique aux échelles de temps femtosecondes aux expériences de type pompe-sonde résolues en temps (≈ 100 fs). Les trois mécanismes principaux de collisions décrits et commentés dans la littérature ont été présentés : les collisions électron-phonon, électron-électron et électron-photon-phonon. Les formalismes de la littérature ont été analysés au delà des articles dont ils sont issus. Nous avons listé, présenté, comparé et analysé les différents processus d'absorption de photons tels qu'ils sont décrits dans la littérature. Nous avons montré que jusqu'à récemment, les différentes sources bi-

bliographiques n'utilisaient pas les mêmes formalisme (par exemple : e-pt-ph[35, 39, 89], e-ion-pt [35], résistif[38, 39], e-pt-e [9], Landau[38, 9, 39]). Nous avons montré que les formalismes basés sur le modèle des électrons libres et indépendants et l'approximation de Debye pour la description des phonons utilisés notamment par Kaiser et al. [35] et Del Fatti et al. [41] ne permettaient pas de retrouver les valeurs expérimentales de conductivité thermique (sur-estimé de 100%) et d'absorption ($\text{Im}(\varepsilon)$ sous-estimé d'un facteur 10). Cette analyse des formalismes de la littérature a motivé le développement d'un nouveau formalisme de calcul des opérateurs de collisions, décrit dans le chapitre II.

Dans le deuxième chapitre, nous avons proposé qu'une explication des lacunes de ces modèles se trouvait dans la non description des processus de collisions Umklapp électroniques. Nous avons proposé un formalisme original pour modéliser l'effet de ces processus. Nous avons ainsi montré qu'ils pouvaient participer à hauteur de 80% des processus d'absorption de photon par collisions électron-photon-phonon contre seulement 50% des processus de collisions électron-phonon. Ce modèle nous a permis d'introduire la question de l'état hors équilibre phonon-transverses/phonons-longitudinaux qui n'est que très peu abordé dans la littérature. Ce modèle nous a permis de traiter l'absorption par collision électron-photon-électron et de montrer pourquoi la littérature n'en faisait que peu ou pas mention pour décrire les signaux de thermoréfectance. Le modèle que nous avons développé permet de rendre compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux de mesures pompe-sonde menées sur des films d'or de 60 nm d'épaisseur. Nous avons utilisé ce modèle et calculé le signal de thermoréfectance en fonction de la longueur d'onde de sonde et de la puissance de pompe dans un régime allant du régime de faible perturbation au régime où un endommagement de l'échantillon était observé expérimentalement. Cette étude originale nous a permis de calculer la dépendance du signal de thermoréfectance avec l'énergie déposée dans l'échantillon, et nous a permis d'estimer un endommagement pour des fluences de $0,1 \text{ J/cm}^2$ pour des films d'or de 60 nm d'épaisseur. Ce résultat est cohérent avec les estimations expérimentales et avec [106].

Dans le troisième chapitre, nous avons exploré le transport ultra-rapide en géométrie plane et en géométrie cylindrique. Pour la première fois, le transport ultra-rapide tenant compte de manière unifiée de tous les aspects propres à la dynamique ultra-rapide dans les métaux a été modélisé :

- distribution électronique non thermalisée.
- transition du régime balistique vers le régime diffusif.
- prise en compte de la dépendance du signal mesuré avec l'état hors équilibre ainsi que les gradients spatiaux.
- prise en compte de la force de rappel électrostatique induite par le transport.

Nous avons présenté l'approche P_n (décomposition de la fonction de distribution électronique dans la base des polynômes de Legendre) qui permet de traiter le transport dans l'équation de Boltzmann. Dans le cas de faible anisotropie de la fonction de distribution électronique, cette approche permet de retrouver analytiquement le modèle de Cattaneo-Vernotte [47, 48] (qui permet de traiter le transport thermique dans les cas de faible gradients mais aux petites échelles de temps) ainsi que l'équation de Fourier. Nous avons montré que contrairement à une approche relativement standard [106] consistant à dire que les électrons balistiques propagent l'énergie plus

rapidement que les électrons issus de la diffusion, c'est l'équation de diffusion qui a tendance à surestimer les flux dans les régimes balistiques. Nous avons montré que le champ de rappel était suffisamment fort pour annuler presque totalement le flux de charges, et que sa prise en compte avait un effet sur les résultats les profils de densité d'électrons, et donc de densité d'énergie, mais n'affectait pas le signal de thermoréfectance. Nous avons montré que l'effet de la force de rappel sur la conductivité thermique dépendait fortement de l'état de la fonction de distribution (équilibre ou hors équilibre). Dans le cas où les porteurs sont thermalisés, l'effet est négligeable. Pour des porteurs photo-induits, la conductivité thermique est réduite de 20%.

Le modèle que nous avons mis en place a été validé par comparaison avec des résultats expérimentaux de la littérature et nous a permis d'illustrer que les électrons non thermalisés propageaient, notamment du fait des collisions électron-électron, significativement plus lentement que les électrons thermalisés. Nous avons montré qu'à $\lambda_{pr} = 532$ nm, l'hypothèse $\Delta R/R \propto \Delta T_e$ était inadaptée et ne permettait pas un calibrage du signal de thermoréfectance. Enfin, nous avons utilisé notre modèle pour modéliser la dynamique dans le cas d'un plasmon confiné adiabatiquement à l'aide d'un guide d'onde de type *taper*. Nous avons montré que le modèle à deux températures surestimait grandement la vitesse d'évolution la densité d'énergie, mais que malgré ça, un effet de transport et de moyenne du signal mesuré par la sonde ne pouvait expliquer les temps de montée supérieurs à 1 ps. Notre étude nous a permis de réinterpréter les résultats des mesures. Nous avons montré que les signaux mesurés étaient compatibles avec des températures électroniques $\Delta T_e \approx 2000K$, soit des températures de l'ordre de celles qui menaient à un endommagement d'un film d'or de 60 nm.

Ce travail nous a permis de prédire la signature en terme de variation des propriétés optiques de l'échantillon à une échelle spatiale sub-longueur d'onde, la signature dans la dynamique électron-plasmon-phonon du confinement adiabatique de plasmon de surface dans une structure métallique confinante. Cette signature se traduit par un temps de montée dépendant fortement de la distance à l'extrémité de la pointe sur des dimensions caractéristiques 100 nm. Ce signal demeure inaccessible expérimentalement, mais à l'heure de la rédaction de cette conclusion, un dispositif expérimental en champ proche est en cours d'élaboration et de montage pour obtenir une résolution spatiale 20 nm.

Perspectives

Nous avons montré les limites des modèles simplifiés des électrons libres et indépendants. En fait il importe de garder à l'esprit que ce modèle a une validité satisfaisante lorsque le moment cristallin échangé est petit par rapport au vecteur d'onde du réseau réciproque, soit, quand la température du réseau est petite par rapport à la température de Debye. Si nous avons pu proposer un formalisme qui donne des résultats satisfaisants pour l'or et qui permette d'aller au delà de ces limites, ce formalisme ne permet pas d'expliquer pourquoi la conductivité thermique de l'argent est plus grande que la conductivité de l'or. Les calculs de type *ab initio* ont, depuis dix ans, fait leurs preuves pour estimer ces fréquences de collisions. Afin de décrire des systèmes de plusieurs millions d'atomes, des approches hybrides Boltzmann/*ab initio* sont donc prometteuses

pour pouvoir généraliser cette approche à d'autres types de matériaux que l'or.

Nous avons confirmé au chapitre II que les fluences d'endommagement de l'or ne permettaient pas d'atteindre des températures de phonons permettant la fusion de l'échantillon alors qu'il s'agit du processus d'endommagement le plus communément admis dans la littérature [106]. Ce résultat suggère que les processus d'endommagement et d'ablation et à basse fluence sont encore mal compris.

D'autre part, malgré un bon accord avec les résultats expérimentaux normalisés, les amplitudes des signaux de thermoréfectance calculés sont significativement plus faibles que celles obtenues expérimentalement (de l'ordre de 2). Il faut noter que depuis le début de ce travail, des améliorations significatives du dispositif expérimental ont été menées en parallèle par l'équipe de Stefan Dilhaire et que jamais, auparavant, une mesure absolue de $\Delta R/R$ n'avait été réalisée et comparée avec des résultats de simulations. Au moment de la rédaction de cette conclusion, il est encore difficile de savoir si un meilleur accord pourra être obtenu par un travail expérimental ou s'il s'agit de lacunes ou de limitations intrinsèques des modèles utilisés et développés ici.

Nous avons suggéré qu'à la fin de l'impulsion, les phonons transverses et longitudinaux ne sont pas à la même température. Il nous paraît pertinent de se demander ce qui arrive au métal lorsque seuls les phonons longitudinaux atteignent la température de fusion de l'or. Par ailleurs, les fréquences de collisions électron-phonon étant proportionnelles à la température du réseau, il nous paraît essentiel de connaître la température du réseau et donc sa capacité calorifique. Un état hors équilibre phonons Longitudinaux/phonons Transverses peut affecter significativement la conductivité thermique électronique, et les collisions phonon-phonon doivent être traitées pour une description complète de cette dynamique.

Le transport ultrarapide a été traité, et les comparaisons avec les résultats expérimentaux ont validé notre approche unifiée. Néanmoins, cette approche se révèle couteuse en terme de temps de calcul et il paraît difficile d'envisager une modélisation en 3D spatiale. Des approches de type temps de relaxation où des modèles à deux températures plus sophistiqués pourraient être développés, le code de calcul que nous avons développé pouvant servir d'étalon pour des approches plus simples.

Nous avons choisi dans ce travail, de ne pas traiter l'amortissement Landau[9, 39, 38] qui se caractérise par une absorption de photon sans assistance d'un troisième corps. Nous avons considéré (en nous basant sur les travaux de Brown et al. [39]) que l'essentiel de la dynamique que nous souhaitons décrire pouvait se passer de ce processus. Néanmoins, ce processus d'absorption est fortement directionnel. Il nous paraît pertinent de tenter de l'ajouter, en particulier dans les géométries de type *taper* et de chercher dans quelles conditions expérimentales ce processus d'absorption peut se traduire par des effets sur le transport mesurables. En particulier avec les nouvelles méthodes que l'équipe de Stefan Dilhaire est en train de mettre en place au moment de l'écriture de ce manuscrit.

Ces nouvelles méthodes prévoient de coupler expériences pompe sonde avec une pointe d'AFM (Atomic Force Microscopy) ce qui devrait permettre non seulement de réaliser des expériences pompe-sonde sur des échantillons caractérisés, mais aussi d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette approche devrait permettre de valider définitivement

le travail présenté dans le troisième chapitre sur le *taper*.

Annexe A

Paramètres utilisés

Dans cette annexe, nous tabulons les paramètres utilisés dans ce travail de modélisation.

A structure de bande

A.1 Électrons

Dans ce travail, pour décrire la cinétique électronique, nous utilisons une bande parabolique pour les électrons. Les paramètres utilisés pour l'or sont résumés dans le tableau A.1 :

TABLE A.1 – Paramètre permettant de décrire les électrons

masse effective des électrons	$1 m_e = 9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
énergie de Fermi/vitesse de Fermi	$5,53 \text{ eV}/1,38 \text{ nm/fs}$

A.2 Phonons

Trois bandes de phonons sont considérées : deux bandes de phonons transverses, une bande de phonons longitudinaux. Les paramètres utilisés pour l'or sont résumés dans le tableau A.2 :

TABLE A.2 – Paramètre permettant de décrire les phonons dans ce travail

vitesse des ondes sonores longitudinales :	$v_{s,L} = 3240 \text{ m/s}$
vitesse des ondes sonores transverses :	$v_{s,T} = 1200 \text{ m/s}$
paramètre de maille :	$a = 400 \text{ pm}$

B Paramètres thermiques

Les capacités calorifiques obtenues dans ce modèle décrites dans le chapitre I sont résumées dans le tableau A.3 :

TABLE A.3 – Paramètres des capacités calorifiques obtenues dans ce modèle à $T=300$ K

γ tel que la capacité calorifique des électrons à basse température $C_e = \gamma T_e$:	$\gamma = 64,7 \text{ J/K}^2/\text{m}^3$
capacité calorifique des phonons longitudinaux :	$C_{ph,L} = 0,87 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$
capacité calorifique des phonons transverses :	$C_{ph,T} = 1,6 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$

C Fonction diélectrique

C.1 Modèle de Drude

Les paramètres utilisée pour la fonction diélectrique intrabande calculée avec le modèle de Drude décrit dans le chapitre I sont exposés dans le tableau A.4 :

TABLE A.4 – paramètres utilisés pour modéliser la fonction diélectrique intrabande de l'or

ω_p	8,5 eV
ν	0,05 eV

C.2 Modèle de Rosei

Les paramètres utilisée pour la fonction diélectrique interbande calculée avec le modèle de Rosei décrit dans le chapitre I sont exposés dans le tableau A.5 :

TABLE A.5 – paramètres décrivant les bandes d'intérêt utilisés dans le modèle de Rosei pour l'or

point de symétrie	bande	$E_0 - E_F$ (eV)	$m_{ }/m_e$	m_{\perp}/m_e	module de l'élément de matrice ($10^9 \hbar$) $ (f P i) $
L	d	-2,07	-1,326	-0,499	5,16
	p	1,368	-0,157	0,146	4,00
	s	3,514	0,101	-6,797	
X	d	-1,174	-0,944	-0,466	2,65
	p	0,5635.	-0,125	0,166	

D Fréquences de collisions électron-phonon

L'opérateur de collisions électron phonon décrit dans le chapitre II s'écrit :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(k)}{\partial t} \right|_{e-ph \text{ total}} &= \frac{1}{2\pi\hbar^3} \frac{m}{k_1} \sum_{\lambda, l, \pm} \int q dq (|g_{\lambda, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{0}}|^2 + |g_{\lambda, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{G}}|^2) \\ &\times ((1-f(k))f_2 \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} + n_q\right) - f(k)(1-f_2) \left(\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} + n_q\right)) \\ &\times \left[J_l^2 \left(\frac{eq\mathcal{E}}{m\omega^2} \right) + \alpha_{e-ph-U} J_l^2 \left(\frac{e\sqrt{q^2+G^2}\mathcal{E}}{m\omega^2} \right) \right] \Xi_{\pm, \lambda} \end{aligned}$$

avec $\Xi_{\pm, \lambda} = 1$ si $\left(\left(\frac{\hbar q}{2m} \pm \frac{E_{q, \lambda}}{\hbar q} \right) + l \frac{\omega_l}{q} \right) < \frac{\hbar k_1}{m}$; et $f_2 = f(E \mp E_{q, \lambda} + l\hbar\omega)$ et $\overline{J_l(x)} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx J_0(x)$, la valeur moyenne de la fonction de Bessel d'ordre, et l'élément de matrice $|g|^2$ s'écrit :

$$\begin{aligned} |g_{L, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{0}}|^2 &= \frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_c^0(q^2+k_0^2)} E_{ph}^L(\mathbf{q}) \\ |g_{L, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{G}}|^2 &= \frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_c^0(q^2+G^2+qG\langle\mu\rangle+k_0^2)} E_{ph}^L(\mathbf{q}) \times 6 \frac{q^2+G^2-\langle\mu^2\rangle+qG-\langle\mu\rangle}{q^2+G^2+qG\langle\mu\rangle} \\ |g_{T, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{0}}|^2 &= 0 \\ |g_{T, \mathbf{q}, n\mathbf{G}=\mathbf{G}}|^2 &= \frac{e^2}{4\epsilon_0\epsilon_c^0(q^2+G^2+qG\langle\mu\rangle+k_0^2)} E_{ph}^T(\mathbf{q}) \times 6 \frac{G^2(1-\langle\mu^2\rangle)}{q^2+G^2+qG\langle\mu\rangle} \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

les paramètres utilisés sont dans ce document sont résumés dans le tableau A.6 :

TABLE A.6 – paramètres choisis permettant d'obtenir un bon accord avec les fréquences de collisions expérimentales

écranage des électrons de coeur	$\epsilon_0^c = 5, 7$
$\langle\mu\rangle$	0
$\langle\mu^2\rangle$	1/3
α_{e-ph-U}	0, 2

Annexe B

Dispositif expérimental

Dans cette annexe, nous présentons en détail le dispositif expérimental utilisé au LOMA pour réaliser les expériences pompe-sonde avec lesquelles sont comparés les résultats théoriques obtenus dans ce travail de thèse. Nous reprenons les principaux éléments décrits en [28] : nous décrivons tout d'abord la chaîne laser permettant de générer les impulsions de pompe et de sonde dans la section A, puis le système de détection permettant de mesurer $\Delta R/R$ dans la section B.

A Description de la chaîne laser

Pour étudier la dynamique électron-photon(plasmon)-phonon, il est nécessaire d'avoir une résolution temporelle de l'ordre de 100 fs. Le dispositif expérimental permettant d'y parvenir et utilisé au LOMA est présenté en figure B.1. Nous présentons dans cette sous-section la chaîne laser permettant d'obtenir des impulsions de pompes de largeur à mi-hauteur 200 fs à 800 nm et des impulsions de sonde de largeur à mi-hauteur 200 fs et de longueur d'onde accordable entre 630 et 490 nm.

Pour y parvenir, les impulsions de pompe et de sonde sont initialement générées par le premier élément de la chaîne laser : l'oscillateur femtoseconde "MIRA model 900" de la société Coherent [107]. Le milieu à gain est constitué de saphir dopé au titane, et l'oscillateur est accordable de 710 à 1000 nm. Les impulsions, générées à une cadence de 76 MHz, sont injectées dans un amplificateur.

Le train d'impulsion est amplifié par un amplificateur commercial "RegA" de la société Coherent [108] fonctionnant à $\lambda = 800$ nm. Pour parvenir à une amplification des impulsions, la cadence est réduite de 76 MHz à 250 kHz par l'amplificateur. Les impulsions sortant du RegA sont séparées en deux faisceaux. L'un de ces deux faisceaux est injecté directement sur l'échantillon et utilisé comme faisceau de pompe, le deuxième faisceau est injecté dans un amplificateur paramétrique optique (OPA pour *Optical Parametric Amplifier*) afin d'obtenir une sonde accordable.

Le train d'impulsion de sonde, accordable de 490 à 630 nm, est obtenu à l'aide d'un OPA commercial "OPA 9400" de la société Coherent [108]. À l'intérieur de l'OPA, les impulsions sont

TABLE B.1 – *Caractéristiques de la chaîne laser, les longueurs d’onde sont données en nm.*

Élément	Faisceau entrant λ pompe seed	Faisceau sortant λ	Puissance moyenne sortie	Taux de répétition	Durée d’impulsion	Énergie par impulsion
MIRA	532 -	800	600 mW	76 MHz	120 fs	8 nJ
RegA	532 800	800	1 W	250 kHz	150 fs	$\approx 4 \mu\text{J}$
OPA	800 800 400 -	400 480-700 signal 460-1200 continuum 930-2300 idler	100 mW 30 mW 30 mW 20 mW	250 kHz	150 fs	$\approx 0,4 \mu\text{J}$ $\approx 60 \text{ nJ}$

séparées en deux faisceaux. Le premier faisceau est focalisé dans une lame de saphir, ce qui donne lieu à un super continuum (460-1200 nm), tandis que le deuxième faisceau traverse un cristal de BBO (β -Borate de Baryum). La propagation dans le BBO donne lieu à un doublage de fréquence par effet non linéaire (génération de second harmonique) du faisceau. Les deux faisceaux sont recombinaés pour se coupler dans un deuxième cristal de BBO. Le choix du chemin optique parcouru et de l’orientation du BBO permettent d’obtenir l’accord de phase permettant de générer, par différence de fréquence entre le premier (super continuum) et le deuxième faisceau (400 nm) dans le BBO, un train d’impulsion de longueur d’onde sélectionnée entre 490 et 630 nm. Le train d’impulsion sortant de l’OPA (dont la cadence est pilotée par le RegA) est injecté sur l’échantillon afin d’être utilisé comme faisceau de sonde. En fonction des choix d’expériences, le faisceau à 400 nm peut aussi être employé.

Le Mira et l’OPA sont tous deux pompés optiquement par un laser Verdi G-18 de la société Coherent. Ce laser dont le milieu à gain est un cristal Nd :YAG délivre 17,5 W à $\lambda = 532$ nm. Une lame séparatrice permet d’injecter 30 % du faisceau dans le MIRA et 70% dans le RegA. En résumé, ce dispositif expérimental donne accès à quatre trains d’impulsions : un de longueur d’onde accordable 490-630 nm, un à 800 nm, un à 400 nm et un continuum. La durée à mi-hauteur des impulsions a été estimée à 150 fs. Dans les expériences décrites dans cette thèse, le faisceau à 800 nm est toujours utilisé comme pompe tandis que le faisceau accordable est toujours utilisé comme sonde bien qu’en principe, chacun des faisceaux puisse être utilisé comme pompe ou comme sonde.

B Description du système de détection

Le dispositif expérimental décrit dans cette annexe a été conçu pour détecter des variations relatives des propriétés optiques induites par la pompe de l’ordre de 10^{-6} avec une sonde pouvant balayer l’échantillon avec une résolution spatiale ≈ 500 nm, une résolution temporelle ≈ 100 fs et une sonde accordable (630-490 nm). Nous avons présenté dans la sous-section A les éléments du dispositif expérimental permettant d’obtenir la résolution temporelle voulue ainsi que l’accordabilité de la sonde,. Nous présentons ici comment le dispositif expérimental permet de détecter des variations relatives des propriétés optiques de l’échantillon de l’ordre de 10^{-6} .

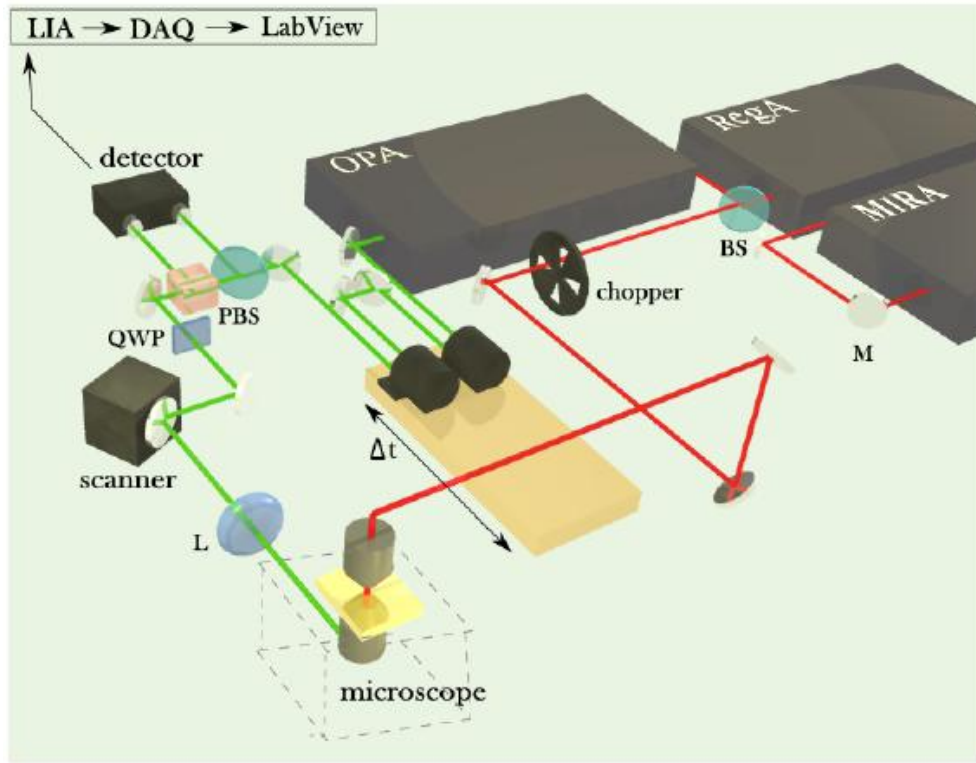


FIGURE B.1 – Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé au LOMA tel que présenté ref. [28] : PBS (Polarizing Beam Splitter) cube séparateur de polarisation ; $\lambda/4$, $\lambda/2$: lames quart d’onde et demi-onde ; PBD (Balanced Photodiode) photodiode différentielle ; M miroir ; DM (Dichroic Mirror) miroir dichroïque, FSM (Fast Steering Mirror) miroir à orientation rapide ; L lentille ; LIA (Lock-in Amplifier) amplificateur à mode locké ; DAQ (Data Acquisition) système d’acquisition de données. À titre d’exemple, l’échantillon présenté sur cette figure est le taper présenté dans le chapitre III permettant le confinement adiabatique de plasmon de surface,

Pour détecter des variations relatives des propriétés optiques de l’échantillon de l’ordre de 10^{-6} un dispositif de détection synchrone est employé. Avant d’éclairer l’échantillon, la pompe est modulée à une fréquence f_m de l’ordre de quelques kHz par un modulateur à disque tournant. Cette modulation se traduit par une variation des propriétés optiques de l’échantillon à la fréquence f_m , et donc à une variation de l’intensité de sonde réfléchi par l’échantillon à cette même fréquence. Le système de détection synchrone utilisé (*Stanford Research System SR830* [109] *Lock-In Amplifier*, LIA) isole la composante fréquentielle de l’évolution de l’intensité de la sonde (réfléchi) en f_m . Ce dispositif permet de discriminer les variations de puissance du faisceau de sonde réfléchi induites par la pompe, des fluctuations dues à l’instabilité du faisceau de sonde lui même (bruit).

Le signal électrique reçu par le LIA est généré par une photo-diode différentielle (BPD, *Balanced Photodiode*) qui convertit la puissance de la sonde réfléchi en un niveau de tension électrique. Afin de ne pas saturer le LIA, la PBD soustrait le signal de la sonde réfléchi à un signal de référence provenant d’un faisceau issu de la sonde qui n’a pas interagi avec l’échantillon.

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III ont été obtenus avec un PBD com-

TABLE B.2 – *Caractéristiques de la ligne à retard (le faisceau fait deux allers retour de sorte que pour un déplacement Δl de la ligne à retard, le délai se calcule $\Delta t = \Delta l \times 4/c$ avec c la vitesse de la lumière).*

	Longueur maximale	Vitesse maximale	Déplacement minimale	Résolution	Répétabilité	Justesse
Déplacement	350 nm	300 nm/s	10 nm	1 nm	80 nm	$3\mu\text{m}$
Délai équivalent	$\approx 4,6$ ns	$\approx 4\text{ns/s}$	$\approx 0,13$ fs	$\approx 0,013$ fs	≈ 1 fs	≈ 40 fs

mercial ThorLabs "P140A". Ceux présentés dans le chapitre II ont été obtenus avec un détecteur conçu et développé au LOMA.

C Ligne à retard

Nous présentons ici comment est contrôlé le délai entre les faisceaux de pompe et de sonde, comment sont focalisés les faisceaux sur l'échantillon.

Afin de contrôler le délai entre l'impulsion de pompe et de sonde, le dispositif expérimental est équipé d'une ligne à retard automatisée positionnée sur le chemin de la sonde. La platine de translation utilisée pour réaliser la platine de translation est une platine commerciale XML 350 (*Ultra-Precision Linear Motor Stage*) de la société Newport. Cette ligne à retard permet malgré un quadruple passage du faisceau de sonde, une résolution temporelle sur le délai de l'ordre de 10 fs, soit significativement inférieure à la durée d'impulsion ($\approx 200\text{fs}$). La ligne à retard est connectée au système d'acquisition. Les caractéristiques de la ligne à retard sont résumées dans le tableau B.2.

D Dispositif d'injection des faisceaux sur l'échantillon

Le dispositif expérimental a été développé pour étudier des dynamiques multi-échelles spatiales allant de ≈ 100 nm à ≈ 10 μm . Nous avons décrit la chaîne laser permettant d'avoir la résolution temporelle ≈ 100 fs et l'accordabilité de longueur d'onde de sonde. Nous présentons ici le dispositif permettant d'injecter les faisceaux de pompe et de sonde sur l'échantillon à étudier, ainsi que le dispositif permettant de balayer le faisceau de sonde sur l'échantillon.

Les deux impulsions de pompe et de sonde sont recombinaées spatialement dans un microscope optique inversé, Olympus IX71, sur lequel est positionné l'échantillon. Les objectifs de microscope permettent de focaliser les faisceaux sur l'échantillon ainsi que d'imager directement l'échantillon afin de pouvoir positionner les faisceaux. La pompe et la sonde peuvent être injectées sur la même face ou sur des faces opposées de l'échantillon. Dans la majorité des cas, les résultats présentés dans cette thèse sont obtenus pour une pompe et une sonde incidentes sur la même face.

Une platine de translation commerciale (PILine pour microscope inversé Olympus [110]) dans le plan xy (horizontal) est intégrée au microscope afin de pouvoir positionner l'échantillon par rapport aux faisceaux avec une résolution sub-micrométrique.

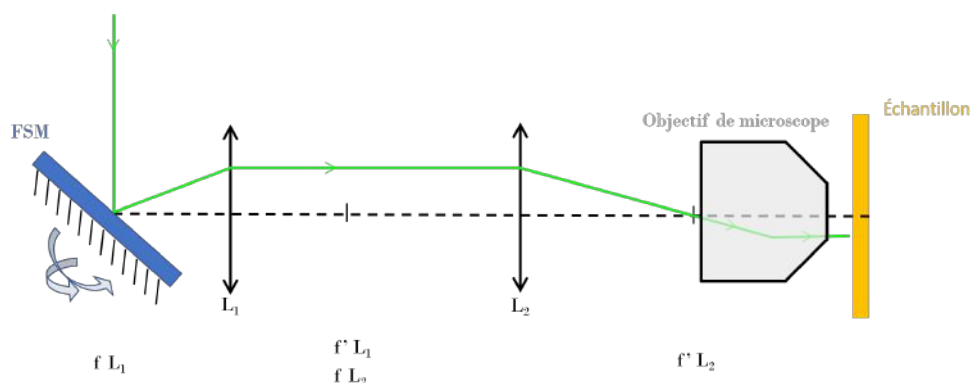


FIGURE B.2 – Représentation schématique du montage $4F$ permettant, d’injecter le faisceau sonde dans l’objectif du microscope selon un angle d’incidence piloté par le FSM. Le centre du miroir éclairé par le faisceau de sonde est situé au point focal objet de la lentille L_1 le point focal image de L_1 est confondu avec le point focal objet de L_2 (montage $4F$).

Pour les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre II, ce dispositif suffit. Dans le chapitre III, nous montrons des résultats obtenus avec un balayage de l’échantillon par la sonde. Ces résultats ont été obtenus à l’aide d’un dispositif couplant un FSM (*Fast Steering Mirror* miroir à balayage rapide [111]) et un montage $4F$ tel que présenté figure B.2. Ce montage est détaillé dans [92]. Notons que si le point focal image de la lentille L_2 coïncide avec le point focal objet de l’objectif de microscope, le faisceau sonde est en incidence normale sur l’échantillon quelle que soit l’orientation du FSM. Le FSM utilisé est un FSM commercial FSM-300 (Newport) consistant en un miroir monté sur deux axes de rotation dont la rotation est contrôlée par ordinateur. Le miroir peut balayer une taille angulaire de ± 26 mrad ($\pm 1,5^\circ$) avec une résolution inférieure à $1 \mu\text{rad}$.

Avec un objectif 50x ($O.N. = 0,45$, $f = 3,5$ mm), un angle de balayage de 10,48 mrad correspond à un champ scanné de $\approx 65 \mu\text{m} \times 65 \mu\text{m}$.

Annexe C

Fréquences de collisions

A Collisions électron-phonon

Le calcul des fréquences de collisions est toujours écrit comme la somme de toutes les probabilités des transition qui conservent à la fois l'énergie et le moment cristallin, si bien que pour la collision électron-phonon, l'opérateur de collision d'un électron dans l'état \mathbf{k}_1 avec les phonons dont la norme du vecteur d'onde est q s'écrit :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(\mathbf{k}_1)}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{2}{8\pi^3} \int_{BZ1} d\Omega_2 dk_2 k_2^2 \\ &\times F(E_1, E_2 = E_1 + lE_q, q) \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} (k_1^2 - (\mathbf{k}_1 + l\mathbf{q})^2) + lE_q\right) \end{aligned}$$

où F une fonction qui contient le produit des fonctions de distributions électroniques et phononiques qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli et de l'émission spontanée de phonons multipliées par le carré de l'élément de matrice $|g_q|^2$, m_e la masse d'un électron, Ω_2 les coordonnées angulaires du vecteur \mathbf{q} par rapport à \mathbf{k}_1 , l , le nombre de phonons absorbé et E_q l'énergie d'un phonon de moment cristallin q .

Comme l'énergie du phonon est très faible, l'état final ne sera pas très loin en énergie de l'état initial. On peut donc faire l'approximation pour ce calcul que la première zone de Brillouin est infinie de sorte qu'on obtient :

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k}_1)}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{2}{8\pi^3} \int_{\infty} d\Omega dq q^2 F(E_1, E_2 = E_1 + lE_q, q) \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} (k_1^2 - (\mathbf{k}_1 + l\mathbf{q})^2) + lE_q\right)$$

Où on applique les relations de dispersions de la première zone de Brillouin. En choisissant l'axe z par rapport à \mathbf{k}_1 , l'intégrale est indépendante de l'angle ϕ , et on appelle X : $\cos\theta$. On a alors :

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k}_1)}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{4\pi}{8\pi^3} \int_{-1}^1 dX \int_0^{\infty} dq q^2 F(E_1, E_2 = E_1 + lE_q, q) \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} (q^2 + 2lk_1qX) + lE_q\right)$$

En utilisant la propriété des distributions de Dirac suivante : $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$, on obtient :

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k}_1)}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{4\pi}{8\pi^3} \int_{-1}^1 dX \int_0^\infty dq q^2 F(E_1, E_2 = E_1 + lE_q, q) \frac{m_e}{k_1 q \hbar^2} \delta \left(X + \frac{q}{2lk_1} + \frac{2m_e}{2lk_1 q \hbar^2} lE_q \right)$$

En utilisant que $\int_a^b \delta(x - x_0) = 1$ si $x_0 \in [a, b]$, = 0 sinon :

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k}_1)}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{4\pi}{8\pi^3} \int_{q_{min}}^{q_{max}} dq F(E_1, E_2, q) \frac{qm_e}{k_1 \hbar^2}$$

où q_{min} et q_{max} sont les bornes entre lesquelles q vérifie $\left| \frac{q}{2lk_1} + \frac{m_e}{k_1 q \hbar^2} E_q \right| < 1 \rightarrow v_e = \frac{\hbar k_1}{2m_e} > \left| \frac{\hbar q}{2lm_e} + v_{ph}(q) \right|$. On obtient que pour les phonons de petit vecteur d'onde, la diffusion est possible si la vitesse de l'électron est supersonique ce qui rappelle l'émission Tcherenkov ainsi que l'absorption Landau. On voit d'ailleurs pour des valeurs de q petites, si la vitesse de l'électron est inférieure à la vitesse de phase du phonon, $l > 0$ est une condition nécessaire pour que la diffusion soit possible. En revanche, si l'électron est supersonique, les deux processus, absorption et émission sont possibles. Il y a alors absorption de phonon. En revanche, si le . Pour les grands vecteurs d'onde de phonons comparables au vecteur d'onde de Fermi, il faut que le moment cristallin de l'électron soit plus grand que celui du phonon.

A.1 Constante de couplage

Nous allons calculer la variation d'énergie des phonons, due aux collisions électrons-phonons. Nous reprenons ici la démonstration de la référence [79], et nous la généralisons à l'élément de matrice d'interaction électron-phonon dans les métaux présenté dans le chapitre I.

À priori, la variation d'énergie du bain de phonon peut s'écrire de la manière suivante :

$$\left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph}$$

On va donc calculer dans un premier temps au premier ordre : $\left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph}$:

Le facteur 2 provient de la dégénérescence de spin des électrons. De plus, on va considérer que les gaz d'électrons et de phonons sont décrits en permanence par leur fonction de distribution à l'équilibre. Cela est valable si les fréquences de collisions électron-électron et phonon-phonon sont suffisamment importantes par rapport aux fréquences de collisions électron-phonon.

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \int W_q \{ (g(\mathbf{q}) + 1) f(\mathbf{k}') (1 - f(\mathbf{k})) - g(\mathbf{q}) f(\mathbf{k}) (1 - f(\mathbf{k}')) \} \delta(E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega - E_{\mathbf{k}'}) 2 \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int W_q \left\{ \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - 1} + 1 \right) \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\mathbf{k}' - \mu}}{k_B T_e} + 1\right)} \left(1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\mathbf{k} - \mu}}{k_B T_e} + 1\right)} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - 1} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\mathbf{k} - \mu}}{k_B T_e} + 1\right)} \left(1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\mathbf{k}' - \mu}}{k_B T_e} + 1\right)} \right) \right\} \times \delta(E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega - E_{\mathbf{k}'}) 2 \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int F(E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{k}'}) \delta(E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega - E_{\mathbf{k}'}) \frac{V d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

$$\text{Avec } \mathbf{k} = \mathbf{q} - \mathbf{k}', E_k = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k q \cos\theta}{m}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \int F(E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \delta\left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k' q \cos\theta}{m}\right) \frac{V \sin\theta d\theta d\phi k'^2 dk'}{(2\pi)^3} \\
&= \frac{Vm}{\hbar^2} \int F(E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \delta\left(\frac{m\omega}{\hbar} - \frac{q^2}{2} + k' q \cos\Theta\right) \frac{\sin\theta d\theta k'^2 dk'}{(2\pi)^2} \\
&= \frac{Vm}{\hbar^2} \int \frac{1}{k'q} F(E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \delta\left(X - \frac{m\omega}{\hbar} + \frac{q^2}{2}\right) \frac{dX k'^2 dk'}{(2\pi)^2}
\end{aligned}$$

L'intégration sur dX se faisant de $-k'q$ à $k'q$, on obtient comme condition sur k' que : $\hbar k' > \left| \frac{\hbar q}{2} - mv_s \right|$, condition réalisée si $\hbar k' \gg mv_s$, soit, $v_F \gg v_s$. Kaganov[79] explique ici que les pertes d'énergies des électrons vers les phonons est analogue pour l'acoustique à une émission Tcherenkov, soit une particule chargée qui se déplace plus vite que la vitesse du son, au lieu de la vitesse de la lumière.

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{Vm}{q\hbar^2} \frac{2m}{\hbar^2} \int W_q \left\{ \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - 1} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{k'} - \mu}{k_B T_e}\right) + 1} \left(\frac{\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T_e}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T_e}\right)} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - 1} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T_e}\right) + 1} \left(\frac{\exp\left(\frac{E'_k - \mu}{k_B T_e}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E'_k - \mu}{k_B T_e}\right)} \right) \right\} \frac{dE_{k'}}{(2\pi)^2} \\
&= q\hbar^2 \frac{2m}{\hbar^2} \int W_q \left\{ \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{k'} - \mu}{k_B T_e}\right) + 1} \right. \\
&\quad \left. \times \left(\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) \exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - 1\right) \left(1 + \exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T_e}\right)\right)} - \frac{\exp\left(\frac{E'_k - \mu}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)} \right) \right\} \\
&\quad \times \frac{dE_{k'}}{(2\pi)^2} \\
&= \frac{Vm}{q\hbar^2} \frac{2m}{\hbar^2} \int W_q \left\{ \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) \exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T_e}\right) - \exp\left(\frac{E'_k - \mu}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{E_{k'} - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) \left(\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)} \right\} \\
&\quad \times \frac{dE_{k'}}{(2\pi)^2}
\end{aligned}$$

$$E_k = E_{k'} - \hbar\omega$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{Vm}{q\hbar^2} \frac{2m}{\hbar^2} \int W_q \left\{ \frac{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right) \exp\left(\frac{E'_k - \mu}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{E_{k'} - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) \left(\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) \exp\left(\frac{E_{k'} - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)} \right\} \\
&\quad \times \frac{dE_{k'}}{(2\pi)^2} \\
&= \frac{Vm}{q\hbar^2} \frac{2m}{\hbar^2} W_q \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)} \int \left\{ \frac{\exp\left(\frac{E'_k - \mu}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{E_{k'} - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) \left(\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) \exp\left(\frac{E_{k'} - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right)} \right\} \\
&\quad \times \frac{dE_{k'}}{(2\pi)^2} \\
&= \frac{Vm}{q\hbar^2} \frac{2m}{\hbar^2} W_q \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)\right)} \\
&\quad \times \frac{k_B T_e}{(2\pi)^2} \left[\ln\left(\exp\left(\frac{E_{k'} - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) - \ln\left(\exp\left(\frac{E_{k'} - \mu - \hbar\omega}{k_B T_e}\right) + 1\right) \right]_0^\infty
\end{aligned}$$

Voyons le terme entre crochet : En 0, il s'annule car $\mu \gg \hbar\omega$.

En revanche, en $+\infty$, c'est l'unité 1 dans les ln qui est négligeable.

Donc :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{m}{q\hbar^2} \frac{2m}{\hbar^2} W_q \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right)} \times \hbar\omega \\ &= \frac{2Vm^2 \hbar v_s}{(2\pi)^2 \hbar^4} W_q \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right)} \end{aligned}$$

On a donc calculé la taux de création de phonons d'énergie $\hbar\omega$ dans la mesure où la distribution de phonons est à l'équilibre, ainsi que la distribution d'électrons, et dans la mesure où l'énergie de Fermi est grande devant l'énergie d'un phonon, et devant la température que ce soit des phonons ou des électrons. Voyons maintenant l'évolution de l'énergie moyenne des phonons, qui représente notre coefficient de transfert énergétique des électrons vers les phonons.

$$\left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} = \int \frac{\partial n(q)}{\partial t} \hbar\omega_q d\mathbf{q} \frac{V}{(2\pi)^3}$$

On doit donc calculer avec $W_q = \frac{\omega\pi U^2}{\rho V v_s^2}$ pour les diélectriques, ou : $W_q = \frac{\pi e^2}{\hbar V \epsilon_0} \left(\frac{\hbar\omega}{q^2 + k_0^2} \right)$: "Pour les diélectriques : "

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \int \frac{2Vm^2 \hbar v_s \omega\pi U^2}{(2\pi)^2 \hbar^4 \rho V v_s^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right)} \hbar\omega d\mathbf{q} \frac{V}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{2Vm^2 v_s \pi U^2}{(2\pi)^2 \hbar^4 \rho V v_s^2} \int \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right)} (\hbar\omega)^2 d\mathbf{q} \frac{V}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{2Vm^2 \pi U^2}{(2\pi)^2 \hbar^4 \rho V v_s} \times J \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J &= \int \frac{\exp\left(\frac{\hbar v_s q}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar v_s q}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar v_s q}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar v_s q}{k_B T_e}\right) - 1\right)} (\hbar v_s q)^2 q^2 dq 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \\ &= \left(T_{ph}^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_{ph}}} \frac{X^4}{e^X - 1} dX - T_e^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_e}} \frac{X^4}{e^X - 1} dX \right) \left(\frac{k_B}{\hbar v_s} \right)^5 (\hbar v_s)^2 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{m^2 U^2 (k_B \theta_D)^5}{\hbar^7 \rho v_s^4} \left(\left(\frac{T_{ph}}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_{ph}}} \frac{X^4}{e^X - 1} dX - \left(\frac{T_e}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_e}} \frac{X^4}{e^X - 1} dX \right)$$

Si on reprend le calcul avec l'élément de matrice de Ashcroft, nous avons toujours $\hbar\omega$ au numérateur, mais $\frac{1}{k^2+k_0^2}$ apparaît au dénominateur

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \int \frac{2Vm^2 \hbar v_s \pi e^2}{(2\pi)^2 \hbar^4 \hbar \epsilon_0} \left(\frac{\hbar\omega}{q^2 + k_0^2} \right) \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right)} \hbar\omega q d\mathbf{q} \frac{1}{(2\pi)^3} \\ &= \int \frac{2Vm^2 \hbar v_s \pi e^2}{(2\pi)^2 \hbar^4 \hbar \epsilon_0} \frac{(\hbar\omega)^2}{q^2 + k_0^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right)} d\mathbf{q} \frac{1}{(2\pi)^3} \\ &= \int \frac{2Vm^2 \hbar v_s \pi e^2}{(2\pi)^2 \hbar^4 \hbar \epsilon_0} (\hbar v_s)^2 \frac{(\hbar\omega)^2}{(\hbar\omega)^2 + (\hbar\omega_0)^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right)} q^2 dq \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{X^2 + X_0^2} \text{ avec } X_0 = \frac{\hbar v_s k_0}{k_B T_e} \text{ ou } \frac{\hbar v_s k_0}{k_B T_{ph}}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{2Vm^2 \pi e^2}{(2\pi)^2 \hbar^5 \epsilon_0} (\hbar v_s)^3 \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \left(\frac{k_B \theta_D}{\hbar v_s} \right)^3 \\ &\left(\left(\frac{T_{ph}}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_{ph}}} \frac{X^4}{(e^X - 1) \left(X^2 + \left(\frac{\hbar v_s k_0}{k_B T_{ph}} \right)^2 \right)} dX - \left(\frac{T_e}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_e}} \frac{X^4}{(e^X - 1) \left(X^2 + \left(\frac{\hbar v_s k_0}{k_B T_e} \right)^2 \right)} dX \right) \\ &= \frac{Vm^2 e^2}{4\pi^3 \hbar^5 \epsilon_0} (k_B \theta_D)^3 \\ &\left(\left(\frac{T_{ph}}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_{ph}}} \frac{X^4}{(e^X - 1) \left(X^2 + \left(\frac{\hbar v_s k_0}{k_B T_{ph}} \right)^2 \right)} dX - \left(\frac{T_e}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_e}} \frac{X^4}{(e^X - 1) \left(X^2 + \left(\frac{\hbar v_s k_0}{k_B T_e} \right)^2 \right)} dX \right) \\ \left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{Vm^2 e^2}{4\pi^3 \hbar^5 \epsilon_0} (k_B \theta_D)^3 \\ &\left(\left(\frac{T_{ph}}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_{ph}}} \frac{X^4}{(e^X - 1) \left(X^2 + \left(\frac{\hbar v_s k_0}{k_B T_{ph}} \right)^2 \right)} dX - \left(\frac{T_e}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_e}} \frac{X^4}{(e^X - 1) \left(X^2 + \left(\frac{\hbar v_s k_0}{k_B T_e} \right)^2 \right)} dX \right) \end{aligned}$$

En considérant que l'énergie $E_f \gg k_B T_e$ et $E_F \gg k_B \theta_D$, on obtient :

$$\left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{e-ph} = \frac{2m^2 \hbar v_s}{(2\pi)^2 \hbar^4} W_q \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1\right)}$$

En prenant l'élément de matrice pour les métaux B.23 : $W_q = \frac{2\pi}{\hbar} |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}|^2 = \frac{\pi e^2}{\hbar \epsilon_0 \epsilon_c^0} \left(\frac{\hbar \omega}{q^2 + k_0^2} \right)$ on peut résoudre l'équation B.32 en notant que $\frac{\hbar v_s k_0}{k_B T} = \frac{k_0}{k_D} \frac{\theta_D}{T}$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{m^2}{4\pi^3 \hbar^5} \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_c^0 \left(1 + \left(\frac{k_0}{k_D} \right)^2 \right)} (k_B \theta_D)^3 \left(\left(\frac{T_e}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_e}} \frac{X^4}{(e^X - 1) X^2} dX \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{T_{ph}}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_{ph}}} \frac{X^4}{(e^X - 1) X^2} dX \right) \\ \lim_{\theta_D \rightarrow 0} \left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} &= \frac{m^2}{8\pi^3 \hbar^5} \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_c^0 \left(1 + \left(\frac{k_0}{k_D} \right)^2 \right)} (k_B \theta_D)^3 \left(\frac{T_e}{\theta_D} - \frac{T_{ph}}{\theta_D} \right) = \left. \frac{\partial \langle E_{ph} \rangle}{\partial t} \right|_{e-ph} = G(T_e - T_l) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

On vérifie que quand les températures électroniques et phononiques sont grandes devant la température de Debye l'utilisation d'une constante de couplage dans le modèle à deux températures est bien pertinent avec une expression pour la constante de couplage :

$$G = \frac{m^2}{8\pi^3 \hbar^5} \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_c^0 \left(1 + \left(\frac{k_0}{k_D} \right)^2 \right)} (k_B \theta_D)^2 k_B \quad (\text{A.2})$$

B Fréquences de collisions électron-électron

On reprend le calcul des fréquences électron-électron présenté dans le chapitre I, en prenant un état \mathbf{k}_3 hors de la première zone de Brillouin :

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{e-e} = [1 - f(\mathbf{k})] S_e^+(\mathbf{k}) + f(\mathbf{k}) S_e^-(\mathbf{k})$$

$$S_e^\pm = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \in BZ_2} |M(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)|^2 \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} - f(\mathbf{k}_1) \right] \times \left[\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} - f(\mathbf{k}_2) \right] \left[\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} - f(\mathbf{k}_3) \right] \delta_{\mathbf{k}} \delta_E$$

En utilisant l'écrantage statique de Thomas-Fermi on calcule l'élément de matrice en utilisant les fonctions d'onde électronique de Bolch $\Psi_l(\mathbf{k}) = u_l(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$:

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k} \mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \rangle| &= \iint d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \exp(i((\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_a + i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_b)) \\ &\quad \times u_{\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}_a) u_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_a) u_{\mathbf{k}_1}^\dagger(\mathbf{r}_b) u_{\mathbf{k}_3}(\mathbf{r}_b) \end{aligned}$$

Quand on a calculé les fréquences de collisions dans la première zone de Brillouin dans le chapitre I, on a fait l'approximation $\times u_{\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}_a) u_{\mathbf{k}_2}^\dagger(\mathbf{r}_a) u_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_b) u_{\mathbf{k}_3}(\mathbf{r}_b) = 1$. Cette approximation est valable lorsque l'électron est faiblement diffusé lors d'une collision, c'est à dire quand l'état d'arrivée est suffisamment proche de l'état final. On a alors deux manières de traiter le problème : (i) soit l'électron est diffusé dans l'état \mathbf{k}_3 dans la deuxième zone de Brillouin mais suffisamment proche

de l'état initial de sorte que cette approximation est toujours valable, (ii) soit en définissant $\mathbf{k}'_3 = \mathbf{k}_3 - \mathbf{G}$ l'image du vecteur \mathbf{k}_3 dans la première zone de Brillouin. On obtient en appliquant le théorème de Bloch :

$$u_{\mathbf{k}_3}(\mathbf{r}_b) = u_{\mathbf{k}'_3}(\mathbf{r}_b) \exp^{-\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_b}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k}\mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2\mathbf{k}_3 \rangle| &= \iint d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \exp(i((\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_a + i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{G} - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_b)) \\ &\quad \times u_{\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}_a) u_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_a) u_{\mathbf{k}_1}^\dagger(\mathbf{r}_b) u_{\mathbf{k}'_3}(\mathbf{r}_b) \end{aligned}$$

, soit en appliquant le changement de variable $\mathbf{R} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$:

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k}\mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2\mathbf{k}_3 \rangle| &= \iint d\mathbf{R} d\mathbf{r}_b V(\mathbf{R}) \exp(i((\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r}_b) + i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{G} - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_b)) \\ &\quad \times u_{\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{R} + \mathbf{r}_b) u_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{R} + \mathbf{r}_b) u_{\mathbf{k}_1}^\dagger(\mathbf{r}_b) u_{\mathbf{k}'_3}(\mathbf{r}_b) \end{aligned}$$

D'après le théorème de Bloch, $u_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}a} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$ de sorte que

$$u_{\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{R} + \mathbf{r}_b) u_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{R} + \mathbf{r}_b) = \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}_2} e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{R}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^* c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{K}_2} e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{r}_b}$$

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k}\mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2\mathbf{k}_3 \rangle| &= \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}_2} \iint d\mathbf{R} d\mathbf{r}_b V(\mathbf{R}) \exp(i((\mathbf{k}_2 - \mathbf{k} + \mathbf{K} - \mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{R}) \\ &\quad \exp(i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{G} - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_b)) \\ &\quad c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^* c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{K}_2} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{r}_b} u_{\mathbf{k}_1}^\dagger(\mathbf{r}_b) u_{\mathbf{k}'_3}(\mathbf{r}_b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k}\mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2\mathbf{k}_3 \rangle| &= \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1\mathbf{K}_3} V(\mathbf{q} + \mathbf{K} - \mathbf{K}_2) \int d^3\mathbf{r}_b \\ &\quad \exp(i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{G} - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_b)) \\ &\quad c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^* c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{K}_2} c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{K}_1}^* c_{\mathbf{k}'_3-\mathbf{K}_3} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}_2+\mathbf{K}_1-\mathbf{K}_3) \cdot \mathbf{r}_b} \end{aligned}$$

Le terme $V(\mathbf{q} + \mathbf{K} - \mathbf{K}_2)$ correspond au potentiel écranté de Thomas-Fermi. Il est maximal lorsque $+\mathbf{K} - \mathbf{K}_2 = 0$ de sorte que :

$$|\langle \mathbf{k}\mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2\mathbf{k}_3 \rangle| \approx V(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}_1\mathbf{K}_3} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^* c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{K}_1}^* c_{\mathbf{k}_3-\mathbf{K}_3} \int d^3\mathbf{r}_b \exp(i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_2 + \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_3) \cdot \mathbf{r}_b))$$

Notons que à terme, on a besoin du module carré de l'élément de matrice :

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k}\mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2\mathbf{k}_3 \rangle|^2 &\approx |V(\mathbf{q})|^2 \left| \sum_{\mathbf{K}_1\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{K}_1}^* c_{\mathbf{k}_3-(\mathbf{G}+\mathbf{K}_1)} \right. \\ &\quad \left. \int d^3\mathbf{r}_b \exp(i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_2 - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_b)) \right|^2 \left| \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^* c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{K}} \right|^2 \\ &= |V(\mathbf{q})|^2 \left| \sum_{\mathbf{K}_1\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{K}_1}^* c_{\mathbf{k}_3-(\mathbf{G}+\mathbf{K}_1)} \right. \\ &\quad \left. \int d^3\mathbf{r}_b \exp(i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_2 - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_b)) \right|^2 \end{aligned}$$

On obtient alors deux cas possibles qui respectent $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}$ petits par rapport au vecteur de Thomas-Fermi.

- l'électron est diffusé à proximité de l'état initial et \mathbf{k}_3 dans la première zone de Brillouin et suffisamment proche de \mathbf{k}_1 pour que le terme dominant dans la somme soit ceux où $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ de sorte que : $\sum_{\mathbf{K}_1\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{K}_1}^* c_{\mathbf{k}_3-(\mathbf{G}+\mathbf{K}_1)} \approx \sum_{\mathbf{K}_1} c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{K}_1}^* c_{\mathbf{k}_3-\mathbf{K}_1} \approx 1$, il s'agit du processus de diffusion normal. On obtient alors :

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k}\mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) | \mathbf{k}_2\mathbf{k}_3 \in BZ_1 \rangle|^2 &\approx |V(\mathbf{q})|^2 \\ &\quad \iint d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \exp(i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))) \\ &\quad \approx |V(\mathbf{q})|^2 \delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \end{aligned}$$

Si on reprend l'intégrale sur la partie temporelle en présence d'un champ oscillant avec le formalisme de Volkov utilisé pour les collisions électron-phonon, on utilise les fonctions d'onde :

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi &= \left(\frac{(\hat{\mathbf{p}} - e_c\hat{\mathbf{A}}(t))^2}{2m} \right) \psi \\ \psi &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{i}{2m\hbar} \int_0^t [\mathbf{p} - e_c\mathbf{A}(t')]^2 dt'} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r} - \frac{i}{2m\hbar} \int_0^t [\mathbf{p}^2 + e_c^2\mathbf{A}(t')^2 - 2e_c\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}(t')] dt'} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Prenons pour le champ électrique : $\mathbf{A} = A_0 \mathbf{e}_z \cos(\omega t)$ L'amplitude de transition s'écrit :

$$\begin{aligned}
a(\mathbf{k}^a \rightarrow \mathbf{k}_2^a, \mathbf{k}_1^b \rightarrow \mathbf{k}_3^a) &= -\frac{i}{\hbar} \iint d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b \int_{-T/2}^{T/2} dt V(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \\
&\quad \times \exp(i((\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_a + i((\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_b)) \\
&\quad \times e^{\frac{i}{\hbar}(\Omega t - \frac{\lambda}{\omega} \sin(\omega t))} \\
&= -\frac{i}{\hbar} |V(\mathbf{q})|^2 \delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \\
&\quad \times \int_{-T/2}^{T/2} dt e^{\frac{i}{\hbar}(\Omega t - \frac{\lambda}{\omega} \sin(\omega t))}
\end{aligned} \tag{B.2}$$

Avec $\Omega = \hbar(\omega_2 + \omega_3 - \omega - \omega_1)$ et $\lambda = (\mathbf{e}\mathcal{E}_0 \cdot \Delta\mathbf{p}/m\omega) = (\mathbf{e}\mathcal{E}_0 \cdot (\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 - \mathbf{p} - \mathbf{p}_1)/m\omega)$

L'absorption par collision électron-électron Umklapp vient de la différence fondamentale qui existe entre l'impulsion et le vecteur d'onde. Dans le cas habituel des électrons libres, l'impulsion coïncide avec $\hbar k$. La vraie impulsion s'écrit normalement mv_g avec v_g la vitesse de groupe. Pour les ondes, v_g s'écrit $\partial\omega/\partial k$ lorsque $E = \hbar^2 k^2/2m$, parler d'impulsion ou de vitesse ou de vecteur d'onde est équivalent. Dans le cas des processus Umklapp, l'électron sort de la première zone de Brillouin. Alors, $\mathbf{p}(\mathbf{k}) = m\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$. En raison de la périodicité on peut ramener à la première zone de Brillouin dans laquelle l'approximation des bandes paraboliques peut être utilisée pour calculer la relation de dispersion et donc, la valeur de l'impulsion : $\frac{m}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k}-\mathbf{G})}{\partial \mathbf{k}} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \neq \hbar\mathbf{k}$.

On a donc en négligeant les termes d'échange et l'impact de l'indiscernabilité, en numérotant les électrons qui collisionnent 1 et 2 avec l'indice i pour initial et f pour final, une collision s'écrit :

$$k_i(1), k_i(2) \Rightarrow k_f(1), k_f(2).$$

La conservation du vecteur d'onde s'écrit toujours : $\Delta k = k_f(1) + k_f(2) - k_i(1) - k_i(2) = 0$

Si $k_f(2)$, par exemple sort de la première zone de Brillouin alors $p(k_f(2)) = \hbar(k_f(2) - G)$, alors la différence d'impulsion s'écrit : $\Delta P = p(k_f(1)) + p(k_f(2)) - p(k_i(1)) - p(k_i(2)) = \hbar(k_f(1) + k_f(2) - k_i(1) - k_i(2) + G) = \hbar G$

intégration sur les angles solide (Seely et Harris) Soit :

$$\begin{aligned}
S(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) &= M^2 (|\mathbf{k} - \mathbf{k}_2|) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}) \\
&\quad \times \delta(E + E_1 - E_2 - E_3 + l\hbar\omega) F(\mathbf{k}_1) F(\mathbf{k}_2) F(\mathbf{k}_3)
\end{aligned}$$

L'intégration sur $d\mathbf{k}_3$ donne :

$$\int S d\mathbf{k}_3 = \delta(E + E_1 - E_2 - E_3) M^2 (|\mathbf{k} - \mathbf{k}_2|) \times F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) \Big|_{\mathbf{k}_3 = \mathbf{G} + \mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2} \tag{B.3}$$

Intégrons maintenant sur $d\Omega_1$, en supposant que $F(\mathbf{k}_1) = F(|\mathbf{k}_1|) = F(k_1)$ et $F(\mathbf{k}_3) = F(|\mathbf{k}_3|) = F(k_3)$, ce qui permet de supprimer deux dépendances angulaires.

$$\int S d\mathbf{k}_3 d\Omega_1 = 2\pi F(k_1, \mathbf{k}_2, k'_3) M^2 (|\mathbf{k} - \mathbf{k}_2|) \times \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \delta(E'_3 - E_3) \tag{B.4}$$

$$\text{Avec } E_3 = \frac{\hbar^2}{2m_3} \left(k^2 + G^2 + k_1^2 + k_2^2 + 2k_1 \cdot \tilde{k} \cos\theta_1 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}_2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} - 2\mathbf{G} \cdot \mathbf{k}_2 \right)$$

En choisissant : $\mathbf{k}'' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ et $\tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k}'' - \mathbf{k}_2$ et z_1 le long de $\tilde{\mathbf{k}}$ et en faisant le changement de variable : $X = \frac{\hbar^2 k_1 \tilde{k}}{m_3} \cos\theta_1$:

$$\int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \delta(E'_3 - E_3) = \frac{m_3}{\hbar^2 k_2 \tilde{k}} \int_{-\frac{k_1 \tilde{k}}{m_3}}^{\frac{k_1 \tilde{k}}{m_3}} dX \delta \left(E'_3 - \left(\frac{1}{2m_3} (k''^2 + k_1^2 + k_2^2 - 2\mathbf{k}''\mathbf{k}_2) + X \right) \right)$$

$\delta(-x) = \delta(x)$ donc :

$$I = \int_{-\frac{\hbar^2 k_1 \tilde{k}}{m_3}}^{\frac{\hbar^2 k_1 \tilde{k}}{m_3}} dX \delta \left(\left(\frac{1}{2m_2} \left(\frac{1}{2m_3} (k''^2 + k_1^2 + k_2^2 - 2\mathbf{k}''\mathbf{k}_2) \right) + X \right) - E'_3 \right)$$

Et $\int_a^b \delta(x - x_0) dx = \Theta(x_0 - a)\Theta(b - x_0)$ donc :

$$\begin{aligned} I = 1 &\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2 k_1 \tilde{k}}{m_3} \leq \left(\frac{1}{2m_3} (k''^2 + k_1^2 + k_2^2 - 2\mathbf{k}''\mathbf{k}_2) - E'_3 \right) \leq \frac{\hbar^2 k_1 \tilde{k}}{m_3} \\ I &= \Theta \left(\frac{1}{2m_3} (k''^2 + k_1^2 + k_2^2 - 2\mathbf{k}''\mathbf{k}_2 + 2\hbar^2 k_1 \tilde{k}) - E'_3 \right) \\ &\quad \times \Theta \left(E'_3 - \frac{1}{2m_3} (k''^2 + k_1^2 + k_2^2 - 2\mathbf{k}''\mathbf{k}_2 - 2\hbar^2 k_1 \tilde{k}) \right) \\ I &= \Theta \left(E \left(\tilde{k} + k_1 \right) - E'_3 \right) \times \Theta \left(E'_3 - E \left(\tilde{k} - k_1 \right) \right) \end{aligned}$$

On a donc :

$$\int S d\mathbf{k}_3 d\Omega_1 = 2\pi F(E, E_1, E_2, E'_3) M^2(\tilde{k}) \frac{m_3}{\hbar^2 k_1 \tilde{k}} \Theta \left(E'_3 - E \left(\tilde{k} - k_1 \right) \right) \quad (\text{B.5})$$

$$\times \Theta \left(E \left(\tilde{k} + k_1 \right) - E'_3 \right) \Big|_{E'_3 = E + E_1 - E_2 - \hbar\omega} \quad (\text{B.6})$$

On intègre maintenant sur $d\Omega_2$. Pour cela, on choisit z_2 tel que $\tilde{k} = \sqrt{k''^2 + k_2^2 - 2kk_2 \cos\theta_2}$. Alors : $\cos\theta_2 = \frac{\tilde{k}^2 - k''^2 - k_2^2}{2k''k_2}$.

On a alors : $\sin\theta_2 d\theta_2 = -\frac{d\tilde{k}^2}{2k''k_2}$ et donc :

$$\int S d\mathbf{k}_3 d\Omega_1 d\Omega_2 = (2\pi)^2 \times \frac{m_3}{2\hbar^2 k'' k_1 k_2} \int_{(k''-k_2)^2}^{(k''+k_2)^2} \frac{d\tilde{k}^2}{\tilde{k}} M^2(\tilde{k}) F(k_1, k_2, k'_3) \Theta\left(E(\tilde{k}-k_1) - E'_3\right) \quad (\text{B.7})$$

$$\times \Theta\left(E'_3 - E(\tilde{k}+k_1)\right) \Big|_{E'_3=E+E_1-E_2-l\hbar\omega} \quad (\text{B.8})$$

Le produit des deux Heaviside joue le rôle d'une fonction porte. Si on admet que l'énergie est une fonction monotone croissante de k , alors la première Heaviside ouvre la porte tandis que la deuxième la ferme. Donc, l'intégration démarre à la valeur maximale entre la borne inférieure de l'intégration et la valeur de \tilde{k} qui annule l'argument de la première Heaviside.

On peut faire un raisonnement sensiblement équivalent pour la borne supérieure.

$$\text{On obtient alors : } \int S d\mathbf{k}_3 d\Omega_1 d\Omega_2 = (2\pi)^2 \times \frac{m_3}{\hbar^2 k'' k_1 k_2} \int_{k_{low}}^{k_{up}} d\tilde{k} M^2(\tilde{k}) F(E, E_1, E_2, E'_3)$$

Avec :

$$E_3 = E + E_1 - E_2 - l\hbar\omega$$

$$k_{up} = \min(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| + k_2; k_1 + k'_3)$$

$$k_{low} = \max(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| - k_2; |k_1 - k'_3|)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \Big|_{e-e} &= \frac{1}{32\pi^3} \frac{e^4 m}{\epsilon_0^2 \hbar^3} \frac{1}{E_{TF} \sqrt{E}} \sum_l \overline{J_l^2\left(\frac{\hbar e \cdot \mathcal{E}_0}{m_e \omega^2}\right)} \int dE_1 dE_2 \\ &\quad \left[\frac{\sqrt{\tilde{E}}}{(\tilde{E} + E_{TF})} + \frac{1}{\sqrt{E_{TF}}} \tan^{-1}\left(\sqrt{\tilde{E}/E_{TF}}\right) \right]_{\tilde{E}_{low}}^{\tilde{E}_{up}} \\ &\quad \times [[1 - f(E)][1 - f(E_1)] f(E_2) f(E_3) + f(E) f(E_1) [1 - f(E_2)][1 - f(E_3)]] \end{aligned}$$

Annexe D

Fonction diélectrique dans les cristaux

Nous montrons ici comment les auteurs de [63] ont obtenu une expression pour la fonction diélectrique d'un cristal.

Pour obtenir la fonction diélectrique (et notamment de manière la contribution interbande), on peut utiliser l'approche de Lindhard du champ autocohérent pour le calcul de la fonction diélectrique. En utilisant simplement quelques considérations très générales telles que la relation entre la polarisation \mathbf{P} et champ électrique \mathcal{E} :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\mathcal{E} \quad (.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide. En utilisant la relation entre la polarisation et les fluctuations de densité d'électrons n :

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = en \quad (.2)$$

où e est la charge élémentaire de l'électron. Dans la jauge de Coulomb, on a le lien entre le champ électrique et le potentiel total V_{tot} s'écrit :

$$e\mathcal{E} = \nabla V_{tot} \quad (.3)$$

Ici, V_{tot} est le potentiel total issu du potentiel extérieur V_{ext} auquel s'ajoute la réponse du milieu qui l'écrante V_{ind} .

En travaillant dans l'espace de Fourier et on considérant que les gradients sont colinéaires avec la polarisation :

$$\tilde{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\tilde{\mathcal{E}} \quad (.4)$$

$$-iq\tilde{P} = e\tilde{n} \quad (.5)$$

$$e\tilde{\mathcal{E}} = -iq\tilde{V}_{tot} \quad (.6)$$

Ce qui mène à :

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) = 1 - \frac{e^2\tilde{n}}{\epsilon_0q^2\tilde{V}_{tot}} \quad (.7)$$

La subtilité de l'approche du champ autocohérent consiste dans le fait que l'interaction entre les particules est dissimulée dans cette expression. On peut maintenant calculer le potentiel induit par V_{tot} , qui contient déjà de manière implicite la réponse du milieu. On peut donc traiter les particules comme indépendantes pour calculer n , la densité de charges induite par le potentiel total V_{tot} en utilisant l'équation de Liouville pour chaque particule (indépendante) :

$$i\hbar\partial_t\rho = [H, \rho] \quad (.8)$$

avec $H = H_0 + V$, le hamiltonien de l'ensemble des particules. En utilisant une expression harmonique pour le potentiel $V = Ve^{-iqr}$, et H_0 le hamiltonien tel que $H_0|\mathbf{k}, l\rangle = E_{\mathbf{k},l}|\mathbf{k}, l\rangle$ et $|\mathbf{k}, l\rangle = u_l(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. On écrit ensuite l'opérateur densité sous la forme d'une densité non perturbée ρ_0 et d'une perturbation ρ_1 . On a alors :

$$\begin{aligned} \rho_0|\mathbf{k}l\rangle &= f_0^l(\mathbf{k})|\mathbf{k}, l\rangle \\ \Rightarrow \langle\mathbf{k}, l|Ve^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\rho_0|\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'\rangle &= f_0^{l'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})\int d\mathbf{r}u_l(\mathbf{k})^*e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}Ve^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}u_l(\mathbf{k}+\mathbf{q})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \\ &= Vf_0^{l'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})\int d\mathbf{r}u_l(\mathbf{k})^*u_l(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \\ &= Vf_0^{l'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})(\mathbf{k}, l|\mathbf{k}+\mathbf{q}, l') \end{aligned}$$

, où $f_0^l(\mathbf{k})$ est la probabilité de trouver un électron dans l'état \mathbf{k}, l quand le système n'est pas perturbé. Comme la perturbation est de la forme e^{-iqr} elle ne couple que des états de vecteur \mathbf{k} à des états de vecteur $\mathbf{k}+\mathbf{q}$. Un traitement perturbatif à l'ordre 1 mène alors à la relation suivante pour l'équation de Liouville en prenant les termes de couplage entre \mathbf{k} et $\mathbf{k}+\mathbf{q}$:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\langle\mathbf{k}, l|\rho_1|\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'\rangle &= \langle\mathbf{k}, l|[H_0, \rho_1]|\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'\rangle + \langle\mathbf{k}, l|[V, \rho_0]|\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'\rangle \\ &= (E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'})\langle\mathbf{k}, l|\rho_1|\mathbf{k}+\mathbf{q}, l\rangle + (f_0^l(\mathbf{k}) - f_0^{l'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}))V(\mathbf{k}, l|\mathbf{k}+\mathbf{q}, l') \quad (.9) \end{aligned}$$

Cette équation se résout partiellement en notant que chacun des éléments a un comportement harmonique de même fréquence que la perturbation, ce qui donne :

$$\langle \mathbf{k}, l | \tilde{\rho}_1 | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle = \frac{(f_0^l(\mathbf{k}) - f_0^{l'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \tilde{V}(\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l')}{\hbar\omega + E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'}} \quad (.10)$$

Et en écrivant que

$$\tilde{n} = \text{Tr} \{ \delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{x}) \tilde{\rho}_1 \} = \sum_{\mathbf{k}', l'} \langle \mathbf{k}', l' | \tilde{\rho}_1 | \mathbf{k}' + \mathbf{q}, l' \rangle (\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l') \quad (.11)$$

On obtient :

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \sum_{\mathbf{k}', l'} |(\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l')|^2 \frac{(f_0^l(\mathbf{k}) - f_0^{l'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\hbar\omega + E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'}} \quad (.12)$$

Ceci est l'expression générale de la fonction diélectrique de Lindhard qui dépend explicitement et de manière indépendante du vecteur d'onde et de la fréquence de la perturbation. Pour obtenir la limite dans les petites valeurs de q on a besoin d'une expression pour : $|(\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l')|^2$. Pour cela, on va considérer le hamiltonien d'interaction avec le champ électrique que l'on peut écrire ainsi : $H_{int} = \frac{ePA}{m_e}$ en utilisant l'impulsion généralisée dans laquelle et avec A le potentiel vecteur tel que $A = \frac{\mathcal{E}}{\omega}$ et on a vu que $\mathcal{E} = \frac{-iqV}{e}$. Ce qui mène finalement à écrire dans l'approximation des petites perturbations :

$$(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'} - E_{\mathbf{k},l}) (\mathbf{k}, l | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l') = \left(\mathbf{k}, l \left| \frac{-iqPV}{m_e\omega} \right| \mathbf{k}, l' \right)$$

On rappelle que V est l'amplitude de l'oscillation qui oscille à la pulsation ω , c'est à dire à l'énergie de cette perturbation. Si on s'intéresse à un quantum, alors $V = \hbar\omega$. On obtient alors :

A Limites asymptotiques de la fonction diélectrique de Lindhard

La fonction diélectrique de Lindhard est extrêmement coûteuse en terme de complexité des calculs. On ne l'utilise donc pas telle quelle, mais on présente ses limites asymptotiques dynamique (qui mène au résultat de Drude) ainsi que la limite statique qui permettra de calculer les fréquences de collisions détaillées au paragraphe B.

On peut limiter l'expression de la fonction diélectrique (équation A.37) aux contributions des seuls électrons de la bande de conduction dont on faire l'approximation qu'ils sont bien décrits par des ondes planes, si bien que l'expression devient en passant la somme à la limite continue :

$$\epsilon = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \frac{2}{8\pi^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{(f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\hbar\omega + E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \quad (\text{A.1})$$

Dont on peut montrer au prix de quelques manipulations que si la fonction de distribution est isotrope, alors dans l'approximation des bandes paraboliques, la fonction diélectrique s'écrit :

$$\epsilon(\omega, q) = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \int k^2 dk f_0(k) \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2 k q} [-\ln(Xkq \mp q^2/2 + m\omega/\hbar)]_{-1}^1 \quad (\text{A.2})$$

qui mène en faisant un développement limité à l'ordre 2 par rapport au vecteur \mathbf{q} à l'expression de la fonction diélectrique de Drude :

$$\epsilon = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 \pi^2 m \omega^2} \int k^2 dk = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f_{\mathbf{k}} = \epsilon_{Drude} \quad (\text{A.3})$$

Ce résultat de Drude est comparé au résultat de Lindhard pour plusieurs valeurs de q en figure D.1. On y voit que pour des longueurs d'onde supérieures à 100 nm le résultat de Drude est indissociable du résultat de Lindhard à moins du %.

La fonction diélectrique de Drude apparaît alors comme un écrantage dynamique quand le vecteur d'onde de la perturbation est petit par rapport au vecteur d'onde des électrons. On peut d'autre part, faire tendre la ω vers zéro afin d'obtenir une expression pour la fonction diélectrique statique. On a alors le dénominateur dans l'équation A.1 qui devient en considérant $q \ll k$: $\frac{\hbar^2}{2m_e}(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q})$, tandis que le numérateur devient en considérant toujours $q \ll k$: $\mathbf{q} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial f_0}{\partial E}$. On obtient alors la fonction diélectrique de Thomas-Fermi. En tenant compte de la contribution des électrons de valence ϵ_c^0 en $\omega \rightarrow 0$, $\mathbf{q} \rightarrow 0$ obtenue précédemment dans le paragraphe IA.5, on obtient :

$$\epsilon(q \rightarrow 0, \omega = 0) = \epsilon_c^0 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}, \text{ avec } k_{TF}^2 = -\frac{e^2}{\epsilon_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\partial f}{\partial E} \quad (\text{A.4})$$

où k_{TF} est un vecteur d'onde qui caractérise la longueur d'écrantage statique. Quand la température du gaz d'électron est significativement plus faible que l'énergie de Fermi, on obtient pour le vecteur d'onde de Thomas-Fermi : $\mathbf{q}_{TF}^2 = \frac{m_e e^2}{\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2} k_F$. Dans le reste du document, on définit $k_0 = k_{TF}/\epsilon_c^0$ de sorte que :

$$\epsilon(q \rightarrow 0, \omega = 0) = \epsilon_c^0 \left(1 + \frac{k_0^2}{q^2} \right) \quad (\text{A.5})$$

Il est intéressant de noter qu'appliquer le potentiel de Thomas-Fermi au potentiel coulombien, permet de retrouver le potentiel écranté de Yukawa développé pour la physique nucléaire, ou potentiel de Debye Hückel développé parallèlement dans l'étude des colloïdes.

Si la réponse du milieu est instantanée et non local et que le milieu est isotrope et homogène, la

réponse en un point \mathbf{r} à un champ dépend de l'état du milieu dans tout l'espace via une fonction $\epsilon X(\mathbf{r}) = \int \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{V}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'$. En appliquant la transformée de Fourier spatiale, on obtient $X(\mathbf{q}) = \epsilon(\mathbf{q})V(\mathbf{q})$.

On obtient alors que le potentiel coulombien écranté peut s'écrire :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_c^0 r} e^{-r/\lambda_D} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{e}{q^2\epsilon_0\epsilon(\mathbf{q})} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.6})$$

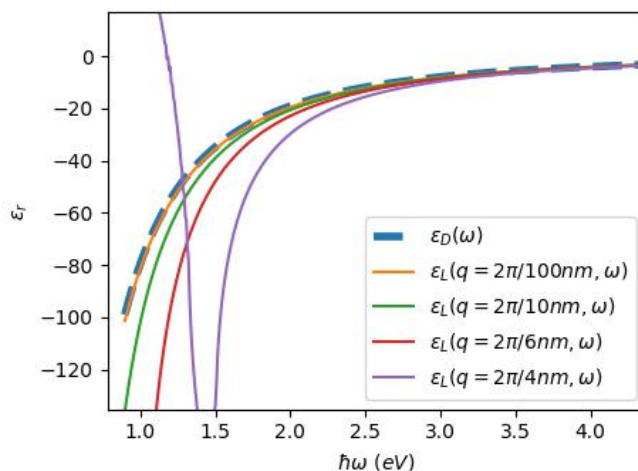


FIGURE D.1 – *Partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde de la perturbation. On a tracé en tirets bleus le résultat du modèle de Drude, et en traits pleins le résultat de la théorie de Lindhard pour différentes valeurs du vecteur d'onde obtenu par résolution numérique de l'équation A.37.*

Annexe E

Enveloppes temporelles d'impulsion

Nous présentons en figure E.1 les enveloppes temporelles qui peuvent être utilisées dans les calculs. On privilégie l'enveloppe en \cos^2 qui a l'avantage d'être rigoureusement bornée. En revanche, elle ne présente pas d'ailettes comme sech^2 qui est connu pour être une enveloppe temporelle appropriée pour les lasers comportant des optiques utilisant l'effet Kerr.

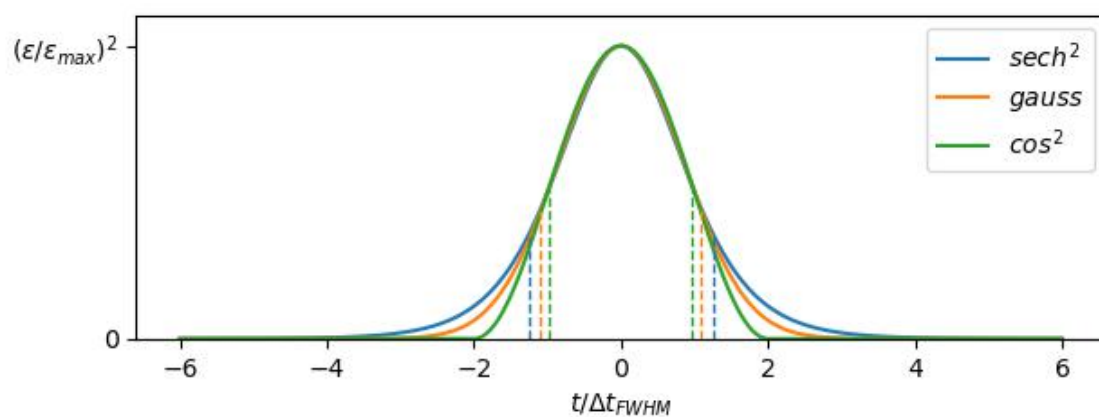


FIGURE E.1 – Différents types d'enveloppes temporelles normalisées pour le carré du champ électrique. On présente une enveloppe en $\text{sech}^2(t)$, une enveloppe gaussienne $\exp(-\frac{1}{2} \left(\frac{t}{\Delta t_{FWHM}} \sqrt{2 \ln(2)} \right)^2)$ et une enveloppe en $\cos^2 : \frac{1+\cos(\pi t/\Delta t_{FWHM})}{2} \Pi(2t/\Delta t_{FWHM})$. Les segments délimitent la zone centrale de l'enveloppe qui contient 80% de sa surface.

Annexe F

Schéma numérique : transport

A Terme d'advection : transport dans l'espace réel

A.1 Splitting de Strang

L'équation de Boltzmann pour les électrons, s'écrit en négligeant l'effet du champ magnétique :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = -f S^- + (1-f)S^+ \quad (\text{A.1})$$

où \mathbf{v} est la vitesse de groupe de l'électron, \mathcal{E} le champ électrique dans lequel se trouvent les électrons, e la charge de l'électron, \mathbf{k} le moment cristallin (ou vecteur d'onde de l'électron lorsqu'il peut être décrit par une onde plane) et \hbar la constante de Planck réduite. S^+ et S^- sont des fréquences de collisions associées à l'arrivée d'un électron dans l'état \mathbf{k} ou au départ d'un électron de cet état.

Chacun des trois termes ($\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{transport} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f$, $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{force} = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})$ et $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{collision} = -f S^- + (1-f)S^+$) doit respecter la conservation du nombre total d'électrons.

Nous employons la méthode du *splitting* de Strang[112], nous traitons le terme source de manière indépendante. En utilisant l'indice n pour désigner le pas de temps, la discrétisation de l'Eq. A.1 s'écrit en trois étapes :

$$\begin{aligned} f^{n+1/3} &= f^n + \left. \frac{\partial f^n}{\partial t} \right|_{transport} \Delta t^n \\ f^{n+2/3} &= f^{n+1/3} + \left. \frac{\partial f^{n+1/3}}{\partial t} \right|_{collision} \Delta t^n \\ f^{n+1} &= f^{n+2/3} + \left. \frac{\partial f^{n+2/3}}{\partial t} \right|_{force} \Delta t^n \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

cette technique permet de traiter séparément les opérateurs, en permettant que les propriétés de conservation vérifiées indépendamment sur chaque opérateur soient conservées quand on applique l'ensemble des opérateurs. Quand $\Delta t^n \rightarrow 0$, l'erreur de *splitting* devient négligeable. Afin de symétriser les opérateurs, l'ordre d'application des trois étapes est inversé à chaque pas de temps.

Dans la section A.2, nous montrons comment traiter $\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{transport} = 0$ en géométrie plane invariante par translation dans le plan. Dans la section A.3, nous montrons comment traiter $\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{transport} = 0$ en géométrie cylindrique invariante par rotation. Enfin, dans la section B, nous montrons comment traiter le terme $\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{force} = 0$.

A.2 Géométrie plane

Le terme de transport dans l'Eq. (A.1) peut s'écrire sous forme conservative :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div } \mathbf{F} = 0 \quad (\text{A.3})$$

où nous pouvons identifier le flux physique $\mathbf{F} = \mathbf{v}f$. En géométrie plane, le problème est mono-dimensionnel et l'opérateur divergence se réduit en coordonnées cartésiennes à $\text{div } \mathbf{F} = \frac{\partial F_z}{\partial x}$. Le maillage que nous utilisons est présenté en figure F.1. Chaque cellule (ou volume fini) est défini par ces deux interfaces situées en $z_{i-1/2}$ et $z_{i+1/2}$, ainsi que son centre z_i . La taille de la cellule est donc $\Delta z_i = z_{i+1/2} - z_{i-1/2}$. En intégrant Eq. (A.1) en temps et en espace (dans une cellule) nous l'exprimons sous forme faible :

$$\int_{t_n}^{t_n+\Delta t_n} dt \int_{z_{i-1/2}}^{z_{i+1/2}} dz \frac{\partial f}{\partial t} + \int_{t_n}^{t_n+\Delta t_n} dt \int_{z_{i-1/2}}^{z_{i+1/2}} dx \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.4})$$

ce qui mène à

$$(f_i^{n+1} - f_i^n)\Delta x_i + \int_{t_n}^{t_n+\Delta t_n} dt (F_{i+1/2} - F_{i-1/2}) = 0 \quad (\text{A.5})$$

où f_i^n est la valeur moyenne de f dans la cellule à l'instant t^n et $F_{i+1/2}$ est dit "flux numérique". Le flux numérique est le flux physique évalué à la solution à l'interface, venant du problème de Riemann. Ce schéma numérique es dû à Godunov[113][114]. Selon le signe de la vitesse (v^+ vers la droite et donc positif, v^- vers la gauche et donc négatif), nous obtenons le schéma numérique suivant :

$$f_i^{n+1} = f_i^n - \frac{v^- \Delta t^n}{\Delta x_i} (f_{i+1}^n - f_i^n) - \frac{v^+ \Delta t^n}{\Delta z_i} (f_i^n - f_{i-1}^n) \quad (\text{A.6})$$

La décomposition de v en v^+ et v^- est aussi connue comme la technique de *flux splitting*. Le schéma numérique (A.5) est stable sous la condition de Courant-Friederichs-Lewy[103] : $\Delta t \leq \min(\Delta z_i/|v^\pm|)$.

Dans notre travail, f est un vecteur (dans la base des polynômes de Legendre) et l'équation de transport issue de (A.1) s'écrit :

$$\partial_t(f) + v(A_{k,l}) \partial_z(f) = 0 \quad (\text{A.7})$$

où (f) est le vecteur qui contient les composantes de la fonction de distribution dans la base des polynômes de Legendre et $(A_{k,l})$ la matrice de transport diagonalisable :

$$A_{k,l} = P^{-1}\Lambda P = P^{-1}\Lambda^+P + P^{-1}\Lambda^-P \quad (\text{A.8})$$

où $\Lambda^+ = \max(0, \Lambda)$ est la matrice qui contient les valeurs propres positives et $\Lambda^- = \min(0, \Lambda)$ la matrice qui contient les valeurs propres négatives. Nous définissons alors $A_{k,l}^+ = P^{-1}\Lambda^+P$ et $A_{k,l}^- = P^{-1}\Lambda^-P$. Les coefficients $A_{k,l}$ de la matrice $(A_{k,l})$ sont détaillés dans le chapitre III : avec m et $n \geq 0$, nous avons obtenu pour les coefficients $A_{k,l}$:

$$\begin{aligned} A_{m,m+1} &= \frac{2m+1}{2} \frac{m+1}{m+2} \\ A_{m+1,m} &= \frac{m+1}{2m+1} \\ A_{|m-n| \neq 1} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

L'équation du transport se résout alors par extension de l'Eq. (A.5) :

$$(f)_i^{n+1} = (f)_i^n - v \left(A_{k,l}^- \frac{(f)_{i+1}^n - (f)_i^n}{z_{i+1/2} - z_{i-1/2}} + A_{k,l}^+ \frac{(f)_i^n - (f)_{i-1}^n}{z_{i+1/2} - z_{i-1/2}} \right) (t^{n+1} - t^n) \quad (\text{A.10})$$

Ce schéma est stable sous la condition de CFL [103] : en définissant $\lambda_{max} = \max(|\Lambda|)$ la valeur maximale des valeurs propres de la matrice de transport $A_{k,l}$, la condition CFL s'écrit ici : $\Delta t^n < \left| \min \left(\frac{\Delta x_i}{\lambda_{max} v} \right) \right|$.

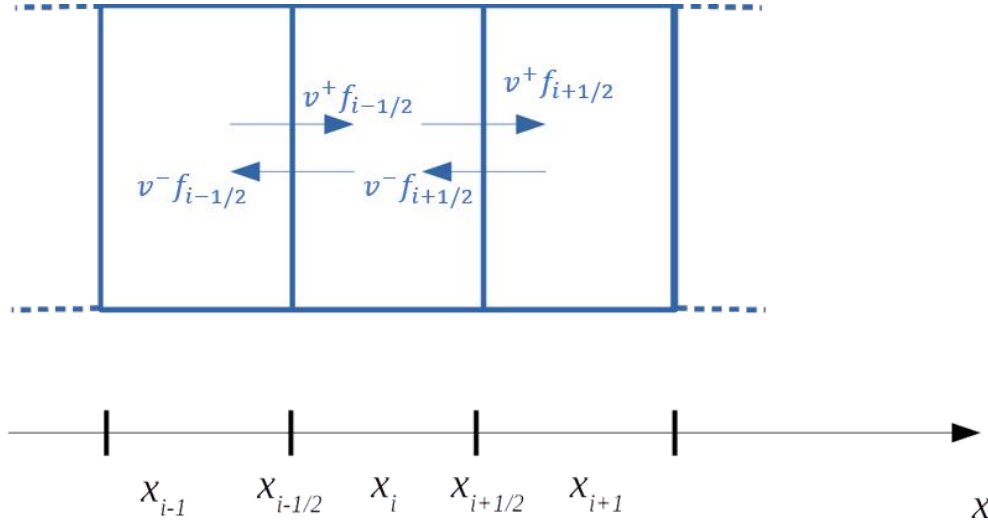


FIGURE F.1 – Illustration du maillage régulier dans lequel nous souhaitons résoudre une équation de transport

A.3 Géométrie cylindrique

Nous montrons comment nous obtenons le schéma numérique pour le transport en géométrie cylindrique. Le maillage est décrit par la figure F.2. Les mailles sont caractérisées par les coordonnées R et θ . Elles sont définies par leur centre R_i , l'interface à gauche $R_{i-1/2}$ et l'interface

à droite $R_{i+1/2}$. Nous définissons les bords de maille en $\Delta\theta/2$ et $-\Delta\theta/2$ afin que le maillage imite la forme de l'échantillon. Nous définissons la taille d'une maille dans la dimension radiale $\Delta R_i = R_{i+1/2} - R_{i-1/2}$ et le volume d'une maille $V_i = \Delta R_i R_i \Delta\theta$. Le système simulé étant considéré invariant par rotation suivant θ dans l'échantillon, seuls les flux physiques radiaux le long de \mathbf{e}_r sont considérés.

Dans cette géométrie, l'équation A.3 devient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{R} \frac{\partial RF}{\partial R} = 0 \quad (\text{A.11})$$

À nouveau, nous intégrons sur un pas de temps et sur la cellule i pour obtenir la forme faible :

$$\int_{t_n}^{t_n+\Delta t_n} dt \int_{\theta}^{\theta+\Delta\theta} d\theta \int_{R_{i-1/2}}^{R_{i-1/2}+\Delta R_i} dRR \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{R} \frac{\partial RF}{\partial R} \right) = 0 \quad (\text{A.12})$$

ce qui mène à :

$$V_i(f_i^{n+1} - f_i^n) + \Delta R_i \Delta\theta \int_{t_n}^{t_n+\Delta t_n} dt [R_{i+1/2} F_{i+1/2} - R_{i-1/2} F_{i-1/2}] = 0 \quad (\text{A.13})$$

à nouveau, nous utilisons le schéma de Godunov[113][114] pour évaluer les flux numériques $F_{i\pm 1/2} = v^\mp (f_{i+1/2\pm 1/2} - f_{i-1/2\pm 1/2})$ aux interfaces, et en utilisant un schéma explicite ($\int_{t_n}^{t_{n+1}=t_n+\Delta t_n} A(t) dt = A(t_n)(t_{n+1} - t_n)$), nous obtenons :

$$V_i(f_i^{n+1} - f_i^n) + \Delta R_i \Delta\theta [R_{i+1/2} F_{i+1/2} - R_{i-1/2} F_{i-1/2}] \Delta t_n = 0 \quad (\text{A.14})$$

En utilisant le *flux splitting* appliqué au problème matriciel qui nous intéresse, nous obtenons l'équivalent de la relation (A.10) en géométrie cylindrique :

$$f_i^{n+1} = f_i^n - \frac{v\Delta t_n R_{i+1/2}}{R_i \Delta R_i} A_{k,l}^- (f_{i+1} - f_i) - \frac{v\Delta t_n R_{i-1/2}}{R_i \Delta R_i} A_{k,l}^+ (f_i - f_{i-1}) \quad (\text{A.15})$$

Ce schéma est stable sous la condition de Courant-Friederichs-Lewy[103] : en définissant $\lambda_{max} = \max(|\Lambda|)$ la valeur maximale des valeurs propres de la matrice de transport $A_{k,l}$, la condition CFL s'écrit ici : $\Delta t^n < \left| \min \left(\Delta R_i \frac{R_i}{R_{i-1/2} \lambda_{max} v} \right) \right|$.

B Terme de force : transport dans l'espace des phases

B.1 *Splitting* de Strang

Pur traiter le terme de force, l'équation que nous voulons résoudre s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = 0 \quad (\text{B.1})$$

Nous travaillons ici dans l'espace des phases et le système de coordonnées sphériques est plus approprié pour le décrire. L'axe z est choisi comme étant l'axe portant le champ électrique :

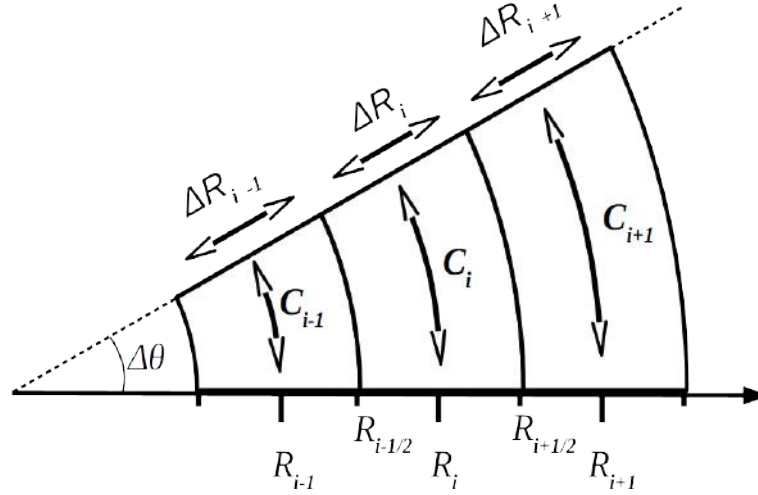


FIGURE F.2 – Illustration du maillage dont la largeur augmente linéairement dans lequel nous souhaitons résoudre une équation de transport. Le système est supposé invariant par rotation et donc indépendant de θ de sorte qu'on n'utilise qu'une seule maille en fonction de θ . La largeur angulaire des mailles $\Delta\theta$ est constante. En fonction de R , la maille i de largeur ΔR_i est centrée en R_i et l'interface entre la maille i et $i + 1$ (respectivement i et $i - 1$) se trouve en $R_{i+1/2} = R_i + \Delta R_i/2$ ($R_{i-1/2} = R_i - \Delta R_i/2$). La longueur de la corde sur le cercle de rayon R_i délimitée par les angles θ et $\theta + \Delta\theta$ est appelée $C_i = \Delta\theta R_i$.

$\mathcal{E} = \mathcal{E} \mathbf{e}_z$. L'opérateur ∇ s'écrit alors pour un système invariant par rotation autour de l'axe z :

$$\nabla_{\mathbf{k}} = \mathbf{e}_k \frac{\partial}{\partial k} + \mathbf{e}_{\theta_{\mathbf{k}}} \frac{\partial}{\partial \theta_{\mathbf{k}}} \quad (\text{B.2})$$

En utilisant le formalisme P_n dans lequel la fonction de distribution f est décomposée sur les polynômes de Legendre (harmoniques sphériques) et en utilisant les propriétés d'orthogonalité des polynômes de Legendre, f est un vecteur exprimé dans la base des polynômes de Legendre. L'Eq. B.1 s'écrit :

$$\frac{\partial(f_n)}{\partial t} + (A_{k,l}) \left(\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \frac{\partial(f_n)}{\partial k} \right) + (B_{m,n}) \frac{e(f_n)\mathcal{E}}{\hbar k} = 0 \quad (\text{B.3})$$

où $(A_{k,l})$ et $(B_{m,n})$ sont des matrices dont les coefficients sont détaillés dans le chapitre III avec m et $n \geq 0$, nous avons obtenu pour les coefficients $A_{k,l}$:

$$\begin{aligned} A_{m,m+1} &= \frac{2m+1}{2m+2} \\ A_{m+1,m} &= \frac{m+1}{2m+1} \\ A_{|m-n| \neq 1} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

et pour les coefficients $B_{m,n}$:

$$\begin{aligned} B_{m,m+1} &= \frac{u_m}{2m+3} \text{ avec } u_0 = 2 \text{ et } u_{m+1} = u_m + 2(m+1) \\ B_{m+1,m} &= \frac{v_m}{2m+1} \text{ avec } v_0 = 0 \text{ et } v_{m+1} = v_m + 2m - 1 B_{|m-n| \neq 1} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Le terme de dérivée angulaire a été traité de manière semi-analytique et se traduit par le terme $(B_{m,n})\frac{e}{\hbar k}\mathcal{E}$. Pour pouvoir appliquer le *splitting* de Strang[112], nous devons écrire le terme $(A_{k,l})\left(\frac{e}{\hbar}\frac{\mathcal{E}}{\partial k}\frac{\partial(f_n)}{\partial k}\right)$ avec la forme $\text{div}\mathbf{F}$, où div est l'opérateur divergence dans l'espace des phase en coordonnées sphériques afin d'obtenir une forme conservative. L'Eq. (B.3) devient alors :

$$\frac{\partial(f_n)}{\partial t} + (A_{k,l})\left(\frac{e}{\hbar k^2}\frac{\mathcal{E}}{\partial k}\frac{\partial(f_n)}{\partial k}\right) + (B_{m,n} - 2A_{k,l})\frac{e\mathcal{E}}{\hbar k}(f_n) = 0 \quad (\text{B.6})$$

Nous pouvons alors identifier un terme de type transport radial dans l'espace des phase :

$$\left.\frac{\partial(f_n)}{\partial t}\right|_{\text{Force, radial}} = -(A_{k,l})\left(\frac{e}{\hbar k^2}\frac{\mathcal{E}}{\partial k}\frac{\partial(f_n)}{\partial k}\right)$$

et le terme angulaire analogue à un terme source :

$$\left.\frac{\partial(f_n)}{\partial t}\right|_{\text{Force, angulaire}} = -(B_{m,n} - 2A_{k,l})\frac{e\mathcal{E}}{\hbar k}(f_n)$$

L'identification d'un terme source et d'un terme de type transport permet d'appliquer le *splitting* de Strang[112] et (de manière analogue à ce que nous avons obtenu dans le paragraphe A.1) la discrétisation de l'Eq. (B.3) s'écrit :

$$\begin{aligned} f^{n+1/2} &= f^n + \left.\frac{\partial(f_n)}{\partial t}\right|_{\text{Force, radial}} \Delta t^n \\ f^{n+1} &= f^{n+1/2} + \left.\frac{\partial(f_n)}{\partial t}\right|_{\text{Force, angulaire}} \Delta t^n \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

On montre que le terme source angulaire conserve le nombre de particules en calculant $\left.\frac{\partial\langle n_e \rangle}{\partial t}\right|_{\text{Force, angulaire}}$ en utilisant $D(E)$ la densité d'état définie dans le chapitre I et les expressions B.4 et B.5 :

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial\langle n_e \rangle}{\partial t}\right|_{\text{Force, angulaire}} &= \int_0^{\text{infy}} dE D(E) \left.\frac{\partial f_0}{\partial t}\right|_{\text{Force, angulaire}} \\ &= \int_0^{\text{infy}} dE D(E) (A_{0,n} - 2B_{0,n})(f_n) \\ &= \int_0^{\text{infy}} dE D(E) \left(\frac{2}{3} - 2 \times \frac{1}{3}\right) f_1 = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

le terme source $\left.\frac{\partial\langle n_e \rangle}{\partial t}\right|_{\text{Force, angulaire}}$ n'affecte donc pas la densité de particules et peut donc être traité séparément du terme de transport radial $\left.\frac{\partial(f_n)}{\partial t}\right|_{\text{Force, radial}}$ et le *splitting* de Strang peut être appliqué sans inquiétude vis à vis du respect des lois de conservation physiques. Nous mettons maintenant en place le schéma permettant de résoudre numériquement l'équation :

$$\frac{\partial(f_n)}{\partial t} + (A_{k,l})\left(\frac{e}{\hbar k^2}\frac{\mathcal{E}}{\partial k}\frac{\partial(f_n)}{\partial k}\right) = 0 \quad (\text{B.9})$$

B.2 Schéma de Godunov

Nous avons donc besoin d'un schéma numérique pour résoudre le terme de transport radial dans l'espace des phase dont la forme forte s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{k^2} \frac{\partial k^2 F}{\partial k} = 0 \quad (\text{B.10})$$

F est ici un flux physique dans l'espace des phases qui s'écrit $F = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} f$. Le maillage que nous utilisons s'apparente à celui présenté en géométrie cylindrique en figure F.2 mais est adapté à la géométrie sphérique. La coordonnée R est remplacée par la coordonnée k . La cellule est alors définie par son centre situé en k_i et ses deux interfaces situées en $k_{i\pm 1/2}$. La taille d'une maille s'écrit $\Delta \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_{i+1/2} - \mathbf{k}_{i-1/2}$. Le volume d'une maille s'écrit $k_i^2 \Delta k_i$. Pour obtenir la forme faible, nous suivons procédons de manière analogue au paragraphe précédent en intégrant sur un pas de temps et sur la cellule i :

$$\int_{t_n}^{t_n + \Delta t_n} dt \int_{k_{i-1/2}}^{k_{i-1/2} + \Delta k_i} dk k^2 \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{k^2} \frac{\partial k^2 F}{\partial k} \right) = 0 \quad (\text{B.11})$$

ce qui mène à la forme faible :

$$(f_i^{n+1} - f_i^n) k_i^2 + \int_{t_n}^{t_n + \Delta t_n} dt (k_{i+1/2}^2 F_{i+1/2} - k_{i-1/2}^2 F_{i-1/2}) = 0 \quad (\text{B.12})$$

et donc en utilisant la technique du *flux splitting* et qui a déjà été utilisée dans le paragraphe A.2, Eq. (B.12) devient :

$$f_i^{n+1} = f_i^n - \frac{v^- \Delta t_n}{\Delta k_i} \left(\frac{k_{i+1/2}}{k_i} \right)^2 (f_{i+1}^n - f_i^n) - \frac{v^+ \Delta t_n}{\Delta k_i} \left(\frac{k_{i-1/2}}{k_i} \right)^2 (f_i^n - f_{i-1}^n) \quad (\text{B.13})$$

et finalement, en utilisant que f est un vecteur écrit dans la base des polynômes de Legendre et que l'équation que nous souhaitons résoudre ici est issue de Eq. (B.9), en identifiant v^+ et v^- à partir de la diagonalisation de la matrice $(A_{k,l})$ de manière analogue à la procédure suivie dans le paragraphe A.2, nous obtenons le schéma suivant :

$$(f_i^{n+1}) = (f_i^n) - \frac{e\mathcal{E}\Delta t_n}{\hbar\Delta k_i} \left(\frac{k_{i+1/2}}{k_i} \right)^2 (A_{k,l}^-)((f_{i+1}) - (f_i)) - \frac{e\mathcal{E}\Delta t_n}{\hbar\Delta k_i} \left(\frac{k_{i-1/2}}{k_i} \right)^2 (A_{k,l}^+)((f_i) - (f_{i-1})) \quad (\text{B.14})$$

Ce schéma est stable sous la condition de CFL [103] : en définissant $\lambda_{max} = \max(|\Lambda|)$ la valeur maximale des valeurs propres de la matrice de transport $(A_{k,l})$, la condition CFL s'écrit ici :

$$\Delta t^n < \left| \min \left(\left(\frac{k_i}{k_{i-1/2}} \right)^2 \frac{\hbar\Delta k_i}{\lambda_{max} e\mathcal{E}} \right) \right|.$$

C Conditions aux limites

Que ce soit pour le transport en géométrie plane, pour le transport en géométrie cylindrique, ou même pour le terme de force, nous devons définir les conditions aux limites. Que les systèmes que nous étudions soient des systèmes fermés (film de métal) ou ouvert (le *taper* n'est pas modélisé en entier de sorte que la partie que nous modélisons est ouverte) nous les modélisons comme des systèmes fermés afin de vérifier les lois de conservation de l'énergie totale et du nombre de particules facilement. Nous montrons tout d'abord comment nous traitons les conditions aux limites pour le transport en géométrie plane. Nous donnerons les résultats pour les deux autres cas de transport traités dans cette thèse (transport en géométrie cylindrique et traitement du terme de force en géométrie sphérique) qui s'obtiennent de manière analogue.

C.1 Flux de particules à l'interface

Pour que le nombre de particules soit conservé, les flux nets de particules aux interfaces externes du maillage doivent être nuls. La figure F.3 montre la première maille en géométrie plane définie par son centre situé en z_1 , son interface en $z_{3/2}$ avec la deuxième maille en z_2 et l'interface externe en $z_{1/2}$ à travers laquelle le flux physique est nul.

En définissant \mathbf{N} le vecteur unitaire normal à l'interface ($\mathbf{N} = \mathbf{e}_z$ en géométrie plane et $\mathbf{N} = \mathbf{e}_r$ en géométrie cylindrique), en rappelant que $f(\mathbf{k}) = f(k, \theta) = \sum_m f_m(k) P_m(\cos \theta)$ où : (i) P_m désigne le polynôme de Legendre d'ordre m , (ii) θ désigne l'angle entre \mathbf{k} et l'axe principal du système (z en géométrie plane, r en géométrie cylindrique), (iii) que $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k} / m$ (approximation des bandes paraboliques pour les électrons), et (iv) que les coefficients f_m sont discrétisés par rapport à k , on obtient à l'interface 1/2 la condition suivante :

$$\int \mathbf{v} \cdot \mathbf{N} f_{1-1/2}(k, \theta) \sin \theta d\theta = 0 \Rightarrow f_{1,1/2}(k) = 0 \quad (\text{C.1})$$

où $f_{1,1/2}(k)$ désigne la projection de $f(\mathbf{k})$ sur $P_1(\cos \theta)$ évaluée à l'interface située en $z_{1/2}$ ($r_{1/2}$) en géométrie plane (sphérique). Pour calculer le flux numérique qui respecte cette condition, nous créons une maille fictive définie par son centre en z_0 et ses interfaces $z_{-1/2}$ et $z_{1/2}$ avec comme condition $\Delta z_0 = \Delta z_1$. Comme nous résolvons le problème de Riemann, pour que le flux numérique de particules en $z_{1/2}$ soit nul, il faut et il suffit que $f_{1,0} = -f_{1,1}$.

C.2 Condition de réflexion spéculaire

Nous choisissons une condition de réflexion spéculaire. La maille fictive 0 doit donc être l'image de la maille réelle 1 par symétrie par rapport au plan contenant l'interface $z_{1/2}$ et donc : $f_{m,0} = f_{m,1} \times (-1)^m$, ce que nous illustrons par la figure F.3 où l'ellipse bleue montre la fonction de distribution dans la première maille (1) et l'ellipse en pointillés rouge, la fonction de distribution symétrique par rapport à l'interface 1/2 dans la maille fictive (0).

En reprenant l'Eq. A.10 en géométrie plane, nous obtenons comme condition nécessaire pour

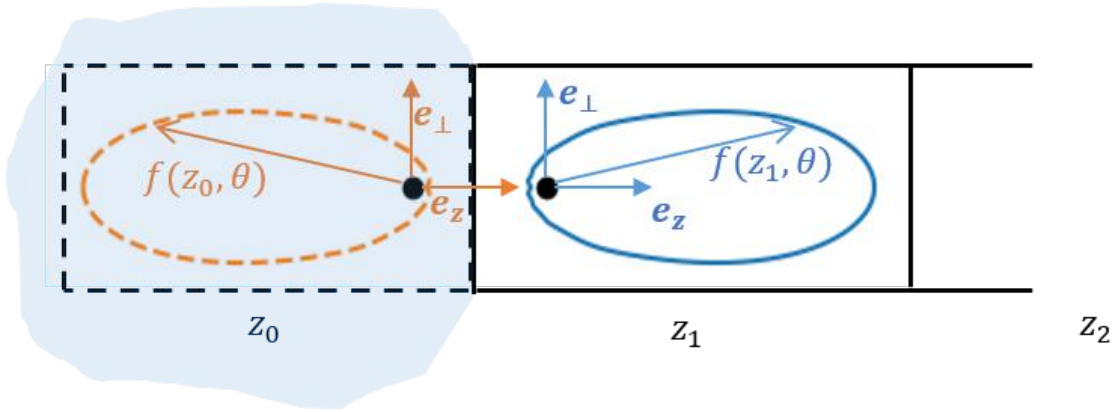


FIGURE F.3 – Conditions aux limites de réflexion spéculaire en géométrie plane. Le rectangle noir délimite la première maille centrée en z_1 . Cette maille possède une interface à droite à travers laquelle des particules peuvent être échangées avec la maille centrée en z_2 , mais le flux total traversant l'interface de gauche est nul. Pour calculer le flux, nous créons une maille fictive en z_0 (pointillés noirs) dans laquelle la fonction de distribution (ellipse en tirets oranges) est symétrique par rapport à la fonction de distribution de la maille 1 (ellipse bleue) permettant de traiter une réflexion spéculaire.

conserver le nombre total de particules :

$$(f)_1^{n+1} = (f)_1^n - v \left(A_{k,l}^- \frac{(f)_2^n - (f)_1^n}{\Delta z_1} + A_{k,l}^+ \frac{(f)_1^n - (f)_0^n}{\Delta z_1} \right) (t^{n+1} - t^n) \quad (\text{C.2})$$

En géométrie cylindrique, pour le *taper*, la condition de réflexion spéculaire mérite d'être discutée puisque la condition de réflexion dépend fortement de l'état de la pointe. Nous pensons que le rayon de courbure en bout de pointe n'est pas nul, de sorte que s'il est cylindrique convexe, concave ou plat, les conditions de réflexions seront différentes. Néanmoins, nous faisons l'approximation que la condition de réflexion spéculaire reste pertinente et n'affecte pas significativement les résultats des mesures qui sont sur des échelles spatio-temporelles du même ordre voir grande par rapport au libre parcours moyen des électrons. Nous obtenons alors pour la première maille :

$$f_1^{n+1} = f_1^n - \frac{v \Delta t_n R_{1+1/2}}{R_1 \Delta R_1} A_{k,l}^- (f_2 - f_1) - \frac{v \Delta t_n R_{1-1/2}}{R_1 \Delta R_1} A_{k,l}^+ (f_1 - f_0) \quad (\text{C.3})$$

D Maillage progressif

D.1 Construction du maillage

D'un point de vue numérique, le calcul des fréquences de collision présente une difficulté importante liée à la forme particulière de la fonction de distribution de Fermi-Dirac. On a besoin de résoudre à la fois la température électronique, et l'énergie de Fermi. On a donc mis en place un maillage progressif avec des largeurs de mailles qui s'agrandissent en s'éloignant du niveau de

Fermi.

En appelant i_F l'indice dont la maille contient le niveau de Fermi, on construit les mailles de la manière suivante :

$$\begin{aligned} dE_{i>i_F} &= \alpha dE_{i-1} \\ dE_{i<i_F} &= \alpha dE_{i+1} \end{aligned}$$

Il s'agit ensuite de définir le coefficient α en fonction du choix de dE_{min} et dE_{max} , les valeurs extrêmes des tailles de mailles que l'on choisit. En notant que la plage d'énergie va de $E = 0$ à $E = 2E_F$, on obtient avec les propriétés des suites géométriques :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{E_F - dE_{min}}{E_F - dE_{max}} \\ i_F &= \text{ceiling} \left(\ln \left(\frac{dE_{max}}{dE_{min}} \right) / \ln(\alpha) \right) \end{aligned}$$

D.2 Accès à la maille

La difficulté d'un maillage irrégulier est la difficulté d'accès à un l'indice correspondait à une énergie. On a besoin, connaissant l'énergie de connaître la valeur de la fonction de distribution. On crée donc une fonction pour cela :

$$\begin{aligned} &IF \ E \geq \text{noeuds}(i_F) \ \text{then} \\ &\quad i = \text{floor} \left(i_F + \frac{\ln(1 - (1 - \alpha)(E - \text{noeuds}(i_F)) / dE_{min})}{\ln(\alpha)} \right) \\ &ELSE \\ &\quad i = i_F - \text{floor} \left(\frac{\ln(1 - (1 - \alpha)(\text{noeuds}(i_F + 1) - E) / dE_{min})}{\ln(\alpha)} \right) \\ &END \ IF \end{aligned}$$

D.3 Maillage électron-phonon

Pour bien prendre en compte les couplage électron-phonon et calculer numériquement les fréquences de collisions electron phonon, il faudrait idéalement résoudre avec la même précision le maillage en énergie des phonons et des électrons. Or l'ordre de grandeur de l'énergie des phonons est de l'ordre du dixième d'électronvolts. Un maillage raisonnable consiste en une centaine de maille, si bien que si on use du même maillage pour les électrons dont le spectre s'étale sur 10 eV, on doit obtenir 100 000 mailles électroniques. Plutôt que d'utiliser ce maillage prohibitif lors du calculs des collisions électron-électrons, on utilise un maillage plus grossier pour les électrons et la fonction de distribution utilisée pour le calcul des fréquences de collisions sera le résultat d'une interpolation locale au deuxième ordre de la fonction de distribution, ce qui permet d'avoir la plus petite maille significativement plus grande que la température de Debye tout étant conservatif, à condition que le maillage soit suffisamment précis là où la fonction de distribution électronique varie rapidement, soit à proximité de l'énergie de Fermi. Ce qui est réalisé grâce au maillage progressif en énergie.

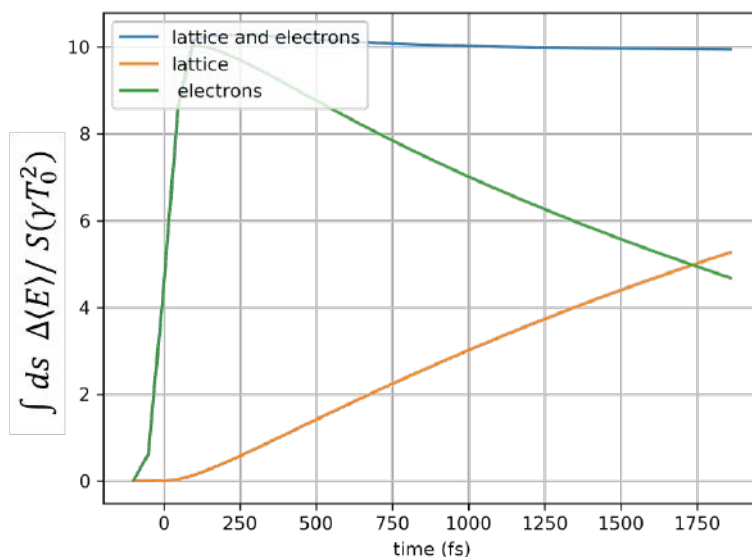


FIGURE F.4 – Évolution au cours du temps des densités d'énergie totale contenues dans le gaz d'électrons (courbe verte), dans les phonons (courbe orange) et l'énergie totale (courbe bleue) pour la simulation de la dynamique ultrarapide en configuration taper présentée dans le chapitre III.

E Conservation

Nous montrons en figure F.4 la variation d'énergie totale des gaz d'électrons et de phonons au cours du temps obtenu en faisant réaliser la présentée à la fin du chapitre II dans laquelle un maximum d'éléments et de phénomènes physiques ont été pris en compte. Nous avons normalisé l'énergie par rapport à γT_0^2 qui caractérise l'énergie thermique initiale du gaz d'électrons. On note l'augmentation rapide de l'énergie du gaz d'électrons consécutive à l'absorption du plasmon de pompe (200 fs), puis l'énergie relaxe vers le gaz de phonons. On note que l'énergie totale est conservée à $\pm 2\%$.

La courbe F.5 montre l'évolution relative de la densité d'électrons au cours du temps. Cette fluctuation est de l'ordre de 10^{-5} est jugée satisfaisante. La principale source d'erreur provient du calcul des collisions dans la zone froide de l'échantillon simulé. En effet, plus la température électronique est petite, plus $f(E)$ est abrupte, et plus les lois de conservation sont difficiles à maintenir.

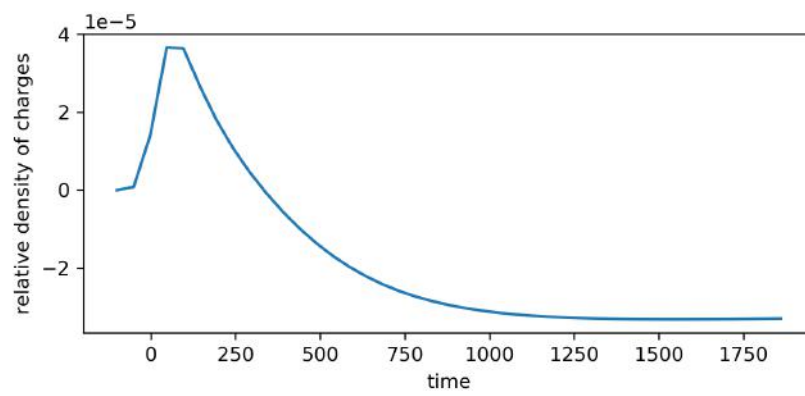


FIGURE F.5 – Évolution au cours du temps des densités relatives d'électrons pour la simulation de la dynamique ultrarapide en configuration taper présentée dans le chapitre III.

Annexe G

Électromagnétisme

Nous présentons ici une description élémentaire des principaux phénomènes physiques associés à l'électromagnétisme utiles pour comprendre la physique des expériences pompe-sonde sur des films épais, des plasmons de surface, des plasmons confinés. La plupart de ce qui est présenté ici peut être trouvé dans [62] et [20].

A Équation de Helmholtz

On a vu que la lumière dans la gamme optique ne pouvait généralement pas se propager dans un métal du fait de l'écrantage dynamique extrêmement rapide des électrons libres. En deçà de la fréquence plasma électronique, aucune onde ne peut se propager dans le métal. On montre ici comment obtenir la relation de dispersion pour un plasmon de surface, et quel est le mode du champ et quelles sont ses propriétés. En considérant des milieux homogènes et isotropes, on écrit les relations de Maxwell :

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \wedge \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \wedge \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}\tag{A.1}$$

ρ et \mathbf{j} désignent respectivement la densité de charge électrique et la densité volumique de courant. \mathbf{B} , \mathbf{H} et \mathbf{D} désignent respectivement le vecteur champ magnétique, le vecteur aimantation ($\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$, avec μ la perméabilité magnétique du milieu) et \mathbf{D} désigne l'excitation magnétique ($\mathbf{D} = \epsilon\mathcal{E}$ où ϵ représente la permittivité diélectrique du milieu et \mathcal{E} le champ électrique). Dans le cas général, la permittivité électrique et la perméabilité magnétique sont des tenseurs. On a des matériaux faiblement anisotropes pour lesquels on peut considérer que les propriétés électromagnétiques sont déterminées par des grandeurs scalaires. Dans un milieu sans charge surfacique ni courant, ρ et \mathbf{j} sont nuls. Alors, en utilisant $\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{u} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) - \nabla^2 \mathbf{u}$ On obtient les

équations de d'Alembert pour \mathcal{E} et \mathbf{H} :

$$\nabla^2 \mathcal{E} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} = \mathbf{0} \text{ et } \nabla^2 \mathbf{H} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = \mathbf{0} \quad (\text{A.2})$$

On voit ici apparaître la vitesse de phase d'une onde électromagnétique $v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}}$, qui est réelle si ϵ_r est positif mais imaginaire si ϵ_r est négatif. Dans ce cas là il n'y a pas de propagation possible, ce qui est cohérent avec ce qui a été décrit lors de la section sur la fonction diélectrique intrabande.

On cherche des modes qui se propagent et qui ont une périodicité temporelle, d'où des solutions de la forme $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{F}_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$

Les équations de d'Alembert deviennent alors les équations de Helmmoltz :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathcal{E} + k_0^2 \epsilon_{r,j} \mathcal{E} &= \mathbf{0} \\ \nabla^2 \mathbf{H} + k_0^2 \epsilon_{r,j} \mathbf{H} &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

avec $k_0 = \omega/c$, et j un indice précisant le milieu (métal ou diélectrique).

B Effet de peau

Il est intéressant de comparer la pénétration dans le métal pour le cas du plasmon de surface à la pénétration dans le métal dans le cas de l'effet de peau. L'effet de peau est le phénomène de pénétration d'un champ incident (oscillant à une pulsation angulaire inférieur à la fréquence plasma électronique) réfléchi sur un métal. Le champ incident pénètre dans le métal, et l'amplitude du champ décroît exponentiellement dans le métal. La figure G.1 présente schématiquement comment un champ incident est réfléchi par un métal. Le champ pénètre dans le métal sur une épaisseur significativement plus petite que sa longueur d'onde. Le courant d'électrons généré en surface génère une onde en opposition de phase avec l'onde incidente qui annule le champ transmis et génère une onde réfléchie. La longueur de pénétration peut être obtenue directement à partir de l'équation de Helmmoltz (eq. (A.3)), en considérant un champ incident perpendiculairement à l'interface. Alors, la solution du champ dans le métal s'écrit (on se place dans la configuration de la figure G.1 où x est défini positif vers le haut et où le métal se trouve en x négatif et où le champ incident arrive des x positifs). On définit en $x < 0$ un diélectrique et en $x > 0$ un métal. Chaque milieu est considéré semi infini, continu, homogène et isotrope.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(x < 0) &= \mathcal{E}_i e^{i(k_0 \sqrt{\epsilon_d} x - \omega t)} + \mathcal{E}_r e^{i(k_0 \sqrt{\epsilon_d} x - \omega t)} \\ \mathcal{E}(x > 0) &= \mathcal{E}_t e^{i(k_0 \sqrt{\epsilon_m} x - \omega t)} \end{aligned}$$

En considérant que la partie imaginaire de la fonction diélectrique est négligeable on peut obtenir sans grande difficulté les profils des champ. Pour le champ transmis, le profil de champ

décroît exponentiellement dans le métal :

$$\mathcal{E}(x > 0) = \mathcal{E}_t e^{-k_0 \sqrt{|\epsilon_m|} x} e^{-i\omega t} \quad (\text{B.1})$$

On définit alors l'épaisseur de peau λ_p comme la profondeur typique à laquelle pénètre le module carré du champ :

$$|\mathcal{E}(x > 0)|^2 = |\mathcal{E}_t|^2 e^{-2k_0 \sqrt{|\epsilon_m|} x}$$

Ce qui mène à

$$\lambda_s = 1/2k_0 \sqrt{|\epsilon_m|} = \lambda_0/4\pi \sqrt{|\epsilon_m|} \quad (\text{B.2})$$

L'épaisseur de peau en fonction de la longueur d'onde est tracée en figure G.2 en utilisant la fonction diélectrique du métal obtenue expérimentalement par [67].

Comme la fonction diélectrique du métal est négative, on obtient que le champ décroît exponentiellement dans métal. Notons maintenant qu'on peut montrer avec les relations de Maxwell que la composante transverse du champ est continue de part et d'autre d'une interface ce qui mène à : $\mathcal{E}_i + \mathcal{E}_r = \mathcal{E}_t$

$$\mathcal{E}(x) = \mathcal{E}_0 e^{-i\sqrt{\epsilon_m} k_0 x} = \mathcal{E}_0 e^{-i\sqrt{\epsilon_m} k_0 x} = \mathcal{E}_0 e^{\sqrt{|\epsilon_m|} k_0 x}.$$

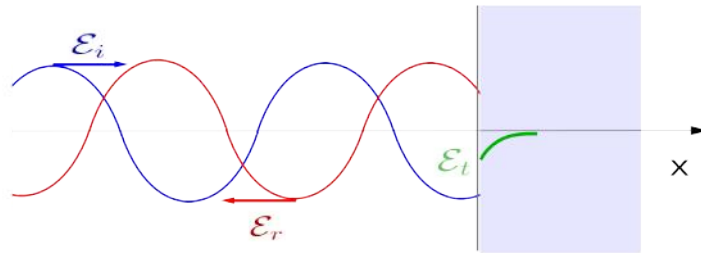


FIGURE G.1 – représentation schématique de l'effet de peau : un champ électromagnétique (\mathcal{E}_i) arrive dans un diélectrique sur un métal en incidence normale. Une onde est réfléchie (\mathcal{E}_r) tandis qu'une partie pénètre dans le métal (\mathcal{E}_t). Dans l'hypothèse où l'absorption est négligeable, la pénétration dans le métal est associée uniquement à un déphasage du champ réfléchi par rapport au champ incident. Ce déphasage est dû au temps que mettent les électrons à osciller avec le champ. Finalement, si toute l'énergie est réfléchie (pas d'absorption et/ou permittivité réelle), l'amplitude des champs incident et réfléchi est la même mais le déphasage induit une différence de valeur du champ en $x = 0$. Pour assurer la continuité du champ, il y a nécessairement un champ induit dans le métal.

C Plasmon de surface

On s'intéresse à la propagation au voisinage d'une interface entre deux demi-espaces dans le plan yz dans la direction z (figure ??). Par conséquent le système est invariant par translation en

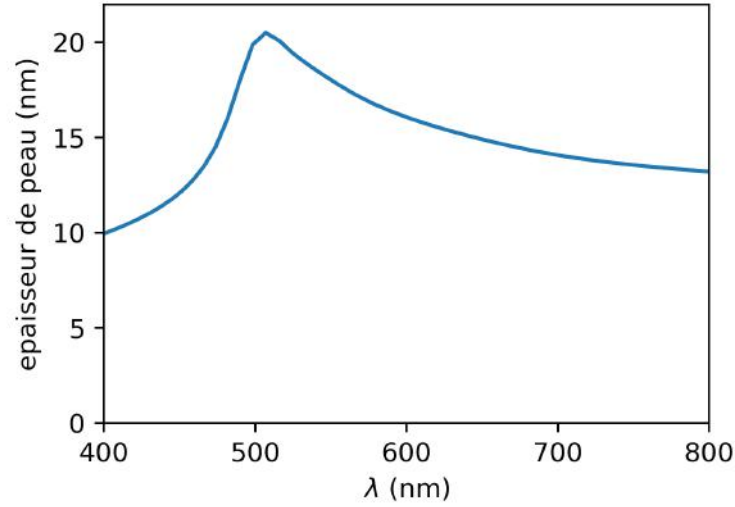


FIGURE G.2 – Longueur de pénétration du champ λ_s dans le métal calculée à partir de l'expression (B.2), et des expressions (A.44), (A.31) et (A.47) pour l'or

y. Comme l'onde se propage selon z , le champ électrique peut s'écrire : $\mathcal{E}(x, y, z) = \mathcal{E}(x)\exp(i\beta z)$
Les équations de Helmholtz deviennent :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial x^2} + (k_0^2 \epsilon_{r,j} - \beta^2) \mathcal{E} = 0 \text{ et } \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial x^2} + (k_0^2 \epsilon_{r,j} - \beta^2) \mathbf{H} = 0 \quad (\text{C.1})$$

On définit γ_i tel que :

$$\gamma_i^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_{r,j} \quad (\text{C.2})$$

on verra qu'il correspond à un vecteur d'onde transverse tandis que γ correspond au vecteur d'onde longitudinal. La nature réelle d'un vecteur d'onde implique une propagation du mode tandis que sa nature imaginaire correspond à son confinement.

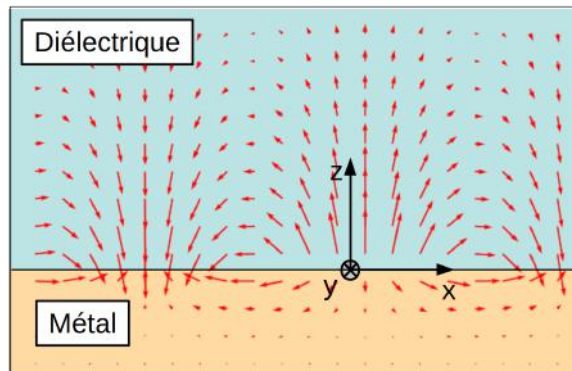


FIGURE G.3 – Champ électrique d'un plasmon de surface se propageant à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique.

En projetant les équations de Maxwell Faraday et Maxwell Ampère sur les trois axes et en remplaçant $\frac{\partial}{\partial t}$ par $-i\omega$, $\frac{\partial}{\partial z}$ par $i\beta$ et $\frac{\partial}{\partial y}$ par 0, on obtient deux systèmes d'équations décrivant la propagation d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux matériaux d'indices différents. On s'intéresse à deux polarisations possibles : Transverse Électrique ($\mathcal{E}_{y,z} = 0$ et $\mathcal{E}_x \neq 0$), et Transverse Magnétique ($M_{y,z} = 0$ et $M_x \neq 0$)

TM :

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_x &= \frac{\beta}{\omega\epsilon_{r,j}} H_y \\ \mathcal{E}_z &= i \frac{1}{\omega\epsilon_{r,j}} \frac{\partial H_y}{\partial x} \\ \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} - \gamma_j^2 H_y &= 0\end{aligned}\quad (C.3)$$

TE :

$$\begin{aligned}H_x &= -\frac{\beta}{\omega\mu_0} \mathcal{E}_y \\ H_z &= -i \frac{1}{\omega\mu_0} \frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial x} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{E}_y}{\partial x^2} - \gamma_j^2 \mathcal{E}_y &= 0\end{aligned}\quad (C.4)$$

En utilisant les relations de passage :

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_{12} \wedge (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) &= \mathbf{0} \\ \mathbf{n}_{12} \wedge (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) &= \mathbf{j} = \mathbf{0}\end{aligned}\quad (C.5)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_{12} \cdot (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) &= \rho = 0 \\ \mathbf{n}_{12} \cdot (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) &= 0\end{aligned}\quad (C.6)$$

où \mathbf{n}_{12} est le vecteur unitaire orthogonal à l'interface entre les milieux 1 et 2 orienté du milieu 1 vers 2. Ces relations permettent de relier les équations de propagation de part et d'autre de l'interface, et d'obtenir comme condition de propagation pour TM : $A_{metal} = A_{dielectrique} \rightarrow \frac{\gamma_{metal}}{\epsilon_{metal}} = \frac{\gamma_{dielectrique}}{\epsilon_{dielectrique}}$ et pour TE : $A_{metal} = 0$.

En conclusion : mode TE impossible, mode TM possible pour peu que :

$$\boxed{\beta = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \text{ et } \gamma_j = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_{r,j}} \Rightarrow \gamma_j = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} - \epsilon_{r,j}}}\quad (C.7)$$

Notons que $\epsilon_d \geq 1$ et $\epsilon_m < 0$, alors si $\epsilon_m + \epsilon_d < -\epsilon_d$: $\epsilon_d < \frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} < -\epsilon_m$, on obtient alors que γ_j est réel et donc que le champ décroît exponentiellement dans le métal et dans le diélectrique sur une longueur caractéristique $\frac{1}{\gamma_j}$. Il est intéressant de comparer le coefficient d'atténuation du champ électrique du plasmon de surface dans le métal avec celui de l'effet de peau. Pour l'effet de peau, on a obtenu éq (B.1) $k_0 \sqrt{|\epsilon_m|}$, tandis qu'on obtient pour le plasmon de surface : $k_0 \sqrt{|\epsilon_m - \frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}|} = k_0 \sqrt{|\epsilon_m| + \frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}$. On a donc dans le cas du plasmon de surface, une pénétration dans le métal inférieure à la pénétration associée à l'effet de peau. En pratique, comme la norme de ϵ_r est souvent un ordre de grandeur plus élevée que ϵ_d , la pénétration du plasmon est très proche de la pénétration de l'effet de peau. Nous allons voir que lors du confinement du plasmon, ces considérations changent.

On obtient les valeurs suivantes pour le champ électrique : Dans le métal :

$$\mathcal{E}_z = -i A_m \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} \gamma_m e^{i\beta z} e^{\gamma_m x} \quad \mathcal{E}_y = -A_d \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} \gamma_m e^{i\beta z} e^{\gamma_m x} \quad H_x = A_m e^{i\beta z} e^{\gamma_m x} \quad (C.8)$$

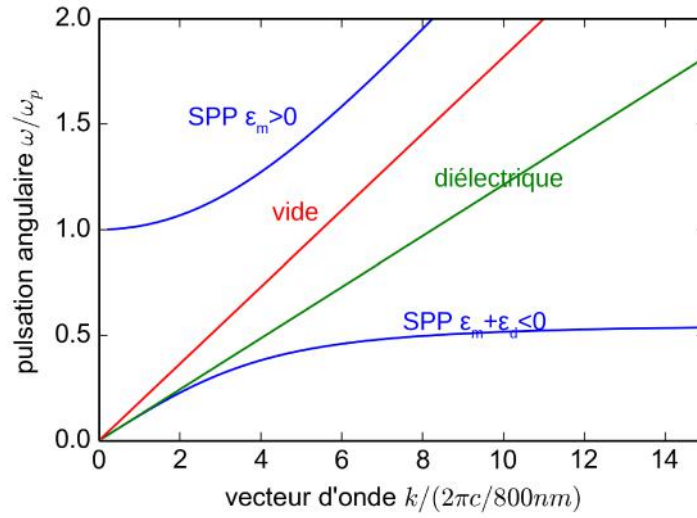


FIGURE G.4 – Relation de dispersion du plasmon de surface à l'interface entre un métal dont la fréquence plasma est 8.5 eV et un diélectrique dont l'indice de réfraction est $n_d = \sqrt{\epsilon_d} = 1.5$. La courbe bleue montre la relation de dispersion pour un métal dont la structure de bande n'est pas considérée. On a utilisé la relation de dispersion (C.7), dans laquelle on a injecté la permittivité de Drude présentée en relation (A.31).

Dans le diélectrique :

$$\mathcal{E}_z = iA_d \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} \gamma_d e^{i\beta z} e^{-\gamma_d x} \quad \mathcal{E}_y = -A_d \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} \gamma_m e^{i\beta z} e^{-\gamma_d x} \quad H_x = A_d e^{i\beta z} e^{-\gamma_d x} \quad (C.9)$$

Le profil de champ électrique pour un plasmon se propageant vers les x positifs est montré en figure G.3. La figure G.4 montre la relation de dispersion d'un plasmon. On voit que quand la pulsation angulaire et le vecteur d'onde longitudinal tendent vers zéro, la relation de dispersion est linéaire et suit la relation de dispersion libre dans le diélectrique. On voit que la relation de dispersion ne croise jamais la relation de dispersion dans le vide. Il n'est donc pas aisé de coupler le champ du vide au champ plasmon. On voit aussi que la pente de la relation de dispersion du plasmon est toujours inférieure à la pente de la relation de dispersion dans le vide. Y compris pour la bande supérieure du plasmon surface, ce qui confirme que la vitesse de groupe d'un plasmon reste inférieure à la vitesse de la lumière dans le vide.

C.1 Théorème de réciprocité de Lorenz

Le théorème de réciprocité de Lorenz[62] permet d'étudier et de comprendre la propagation de la lumière, et notamment de la lumière guidée. En partant des équations de Maxwell harmoniques dans le temps pour deux modes désignés par les indices 1 et 2, issus des densités de courant situées respectivement en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 :

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathcal{E}_1 &= i\omega_1\mu_0\mu_1\mathbf{H}_1 \quad \text{et} \quad \nabla \times \mathbf{H}_1 = -i\omega_1\epsilon_0\epsilon_1\mathcal{E}_1 + \mathbf{J}_1\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \\ \nabla \times \mathcal{E}_2 &= i\omega_2\mu_0\mu_2\mathbf{H}_2 \quad \text{et} \quad \nabla \times \mathbf{H}_2 = -i\omega_2\epsilon_0\epsilon_2\mathcal{E}_2 + \mathbf{J}_2\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)\end{aligned}$$

En utilisant la relation $\nabla \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \mathbf{b} \cdot (\nabla \times \mathbf{a}) - \mathbf{a} \cdot (\nabla \times \mathbf{b})$ avec a pour E_1 et b pour H_2 d'une part et a pour E_2 et b pour H_1 d'autre part on obtient d'une part en appliquant le théorème de Green-Ostrogradsky :

$$\begin{aligned}\iint_{\Sigma} \nabla \cdot (\mathcal{E}_2 \times \mathcal{H}_1) d\Omega &= \iint_{\Sigma} (\mathcal{E}_2 \times \mathbf{H}_1) d\Sigma \\ &= i \iiint_{\Omega} [\omega_1(\epsilon_0\mathcal{E}_2 \cdot \epsilon_1\mathcal{E}_1 - \mu_0\mathbf{H}_2 \cdot \mu_1\mathbf{H}_1)] d\Omega - \mathbf{J}_1 \cdot \mathcal{E}_2(\mathbf{r}_1)\end{aligned}$$

Si le matériau est isotrope, on obtient alors le théorème de réciprocité de Lorentz dans sa version + et - :

$$\begin{aligned}\iint_{\Sigma} (\mathcal{E}_2 \times \mathbf{H}_1 \pm \mathcal{E}_1 \times \mathbf{H}_2) d\Sigma \\ = i \iiint_{\Omega} [\epsilon_0(\omega_1\mathcal{E}_2 \cdot \epsilon_1\mathcal{E}_1 \pm \omega_2\mathcal{E}_1 \cdot \epsilon_2\mathcal{E}_2) + \mu_0(\omega_2\mathbf{H}_2 \cdot \mu_2\mathbf{H}_1 \pm \omega_1\mathbf{H}_1 \cdot \mu_1\mathbf{H}_2)] d\Omega \\ - [\mathbf{J}_1 \cdot \mathcal{E}_2(\mathbf{r}_1) \pm \mathbf{J}_2 \cdot \mathcal{E}_1(\mathbf{r}_2)]\end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

C.2 vecteur de Poynting

En reprenant la version + du théorème de réciprocité de Lorentz et en prenant pour le champ 2 le conjugué du champ 1 :

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathcal{E}_1 &= i\omega_1\mu_0\mu_1\mathbf{H}_1 \quad \text{et} \quad \nabla \times \mathbf{H}_1 = -i\omega_1\epsilon_0\epsilon_1\mathcal{E}_1 + \mathbf{J}_1\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \\ \nabla \times \mathcal{E}_1^* &= i\omega_1\mu_0(-\mu_1^*)\mathbf{H}_1^* \quad \text{et} \quad \nabla \times \mathbf{H}_1^* = -i\omega_1\epsilon_0(-\epsilon_1^*)\mathcal{E}_1^* + \mathbf{J}_1^*\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)\end{aligned}$$

on obtient le théorème de Poynting[62] (les sources sont hors du volume et $\epsilon_2 = -\epsilon_1^*$, de même pour μ) :

$$\frac{1}{2} \iint_{\Sigma} \text{Re}(\mathcal{E} \times \mathcal{H}^*) d\Sigma = -\frac{\omega}{2} \iiint_{\Omega} [\epsilon_0\mathcal{E}^* \cdot \text{Im}(\epsilon)\mathcal{E} + \mu_0\mathbf{H}^* \cdot \text{Im}(\mu)\mathbf{H}] d\Omega \quad (\text{C.11})$$

C.3 vitesse de groupe

Prenons maintenant la version - du théorème de Lorenz mais avec deux ondes contrapropagatives de fréquences différentes : $|\Psi_1\rangle = |\mathbf{e}_1, \mathbf{h}_1\rangle e^{i\beta(\omega_1)z}$. Supposons qu'il n'y a pas de pertes radiatives, et intégrons la partie droite de z_1 à z_2 . Les ondes sont planes et seules la phase dépendent de z : $|\Psi_2\rangle = |\mathbf{e}_2, \mathbf{h}_2\rangle e^{-i\beta(\omega_2)z}$

$$\begin{aligned} & \left. \iint_{\Sigma} (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{h}_1 - \mathbf{e}_1 \times \mathbf{h}_2) \cdot \hat{\mathbf{z}} dx dy \right|_{z_1} e^{i(\beta_1 - \beta_2)z_1} - \left. \iint_{\Sigma} (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{h}_1 - \mathbf{e}_1 \times \mathbf{h}_2) \cdot \hat{\mathbf{z}} dx dy \right|_{z_2} e^{i(\beta_1 - \beta_2)z_2} = \\ & \iint_{z_1}^{z_2} \iint_{\Sigma} [\epsilon_0 \mathbf{e}_2 \cdot (\omega_1 \epsilon_1 - \omega_2 \epsilon_2) \mathbf{e}_1 - \mu_0 \mathbf{h}_2 \cdot (\omega_1 \mu_1 - \omega_2 \mu_2) \mathbf{h}_1] e^{i(\beta_1 - \beta_2)z} dx dy dz \\ & \frac{[e^{i(\beta_1 - \beta_2)z_2} - e^{i(\beta_1 - \beta_2)z_1}]}{\beta_1 - \beta_2} \iint_{\Sigma} (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{h}_1 - \mathbf{e}_1 \times \mathbf{h}_2) \cdot \hat{\mathbf{z}} dx dy = \\ & \frac{[e^{i(\beta_1 - \beta_2)z_2} - e^{i(\beta_1 - \beta_2)z_1}]}{\beta_1 - \beta_2} \iint_{\Sigma} [\epsilon_0 \mathbf{e}_2 \cdot (\omega_1 \epsilon_1 - \omega_2 \epsilon_2) \mathbf{e}_1 - \mu_0 \mathbf{h}_2 \cdot (\omega_1 \mu_1 - \omega_2 \mu_2) \mathbf{h}_1] dx dy \end{aligned}$$

Le champ électrique perpendiculaire, le champ magnétique perpendiculaire et le vecteur d'onde forment une base directe de vecteurs orthogonaux. Ainsi, quand ω_2 tend vers ω_1 , comme les deux ondes sont contra-propagatives les nombres d'onde sont de signe opposé alors si les champs électriques perpendiculaires sont de même signe (signe opposé), alors les champs magnétiques perpendiculaires sont de signes opposés (même signe).

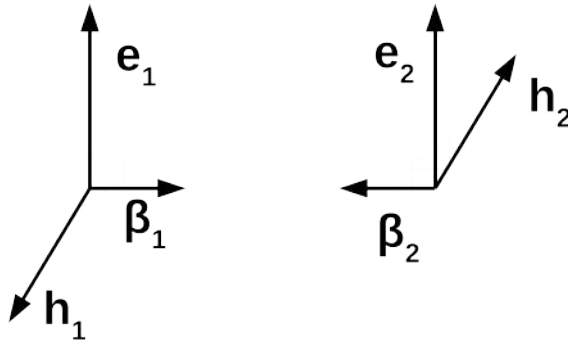


FIGURE G.5 – Deux modes se propageant dans des directions opposées, les vecteurs unitaire \mathbf{e} et \mathbf{h} et β forment une base orthogonale directe, si bien que $\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{h}_2 = -1$

Par conséquent, quand ω_1 tend vers ω_2 , si $e_{2\perp} = e_{1\perp}$: $e_{2\parallel} = -e_{1\parallel}$, $h_{2\perp} = -h_{1\perp}$ et $h_{2\parallel} = h_{1\parallel}$. Ce qui nous amène en différenciant à :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \beta} \iint_{\Sigma} \left[\epsilon_0 \mathbf{e}_{\perp} \cdot \frac{\partial(\omega \epsilon)}{\partial \omega} \mathbf{e}_{\perp} - \epsilon_0 \mathbf{e}_z \cdot \frac{\partial(\omega \epsilon)}{\partial \omega} \mathbf{e}_z + \mu_0 \mathbf{h}_{\perp} \cdot \frac{\partial(\omega \mu)}{\partial \omega} \mathbf{e}_{\perp} - \mu_0 \mathbf{h}_z \cdot \frac{\partial(\omega \mu)}{\partial \omega} \mathbf{h}_z \right] dx dy = \iint_{\Sigma} (\mathbf{e}_{\perp} \times \mathbf{h}_{\perp}) \cdot \hat{\mathbf{z}} dx dy =$$

Dans le cas d'un milieu faiblement dispersif, on obtient :

$$\boxed{\iint_{\Sigma} \operatorname{Re}(\mathbf{e}_{\perp} \times \mathbf{h}_{\perp}^*) \cdot \hat{\mathbf{z}} dx dy = \frac{d\omega}{d\beta} \iint_{\Sigma} \frac{1}{2} [\epsilon_0 \mathbf{e} \cdot \epsilon \mathbf{e}^* + \mu_0 \mathbf{h} \cdot \mu \mathbf{h}^*] dx dy} \quad (\text{C.12})$$

On voit ici apparaître dans le terme de droite la densité d'énergie électromagnétique ainsi que la vitesse de propagation de l'énergie égale à $\frac{\partial \omega}{\partial k} = v_g$ que l'on appellera vitesse de groupe, par opposition à la vitesse de phase : $v_{\phi} = \frac{\omega}{k}$. On notera que si la vitesse de phase peut être supérieure à la célérité, la vitesse de groupe ne doit pas dépasser la vitesse de la lumière dans le vide.

C.4 Application au cas des MIM, lois d'échelles

Les guides d'onde de type Métal Isolant Métal (MIM) tels celui présenté figure G.6 sont des guides d'onde que l'on trouve souvent dans la littérature, soit sous forme de guide d'onde, soit sous forme de résonateurs. Des détails sur ces structures peuvent être trouvés dans [115] [116][117][26]. On peut effectuer la même étude que pour le plasmon de surface effectuée plus tôt, mais pour

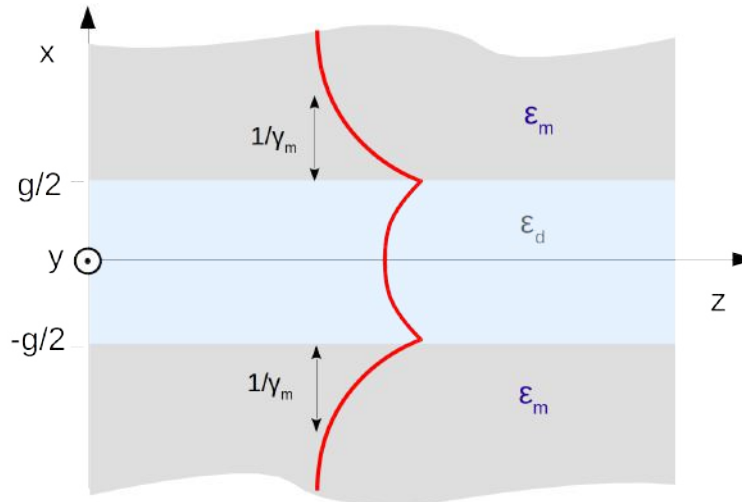


FIGURE G.6 – schéma représentant un mode plasmonique dans une hétérostructure symétrique de type métal/isolant/métal. On a représenté schématiquement la composante H_y du mode. Les parties grises représentent des milieux métalliques semi infinis de permittivité ϵ_m tandis que la zone bleue représente un diélectrique de permittivité ϵ_d et d'épaisseur g . Le champ pénètre dans le métal sur une épaisseur $1/\gamma_m$ et se propage dans la direction z .

une structure symétrique pour laquelle le diélectrique n'est pas semi-infini mais pris entre deux couches semi infinies de métal dont les propriétés optiques sont identiques. Cette configuration est représentée en G.6. Le milieu est toujours invariant par translation dans la direction \hat{y} tandis que l'épaisseur du diélectrique est appelée g . Alors, on a si \hat{z} est la direction de propagation, les plans des interfaces sont orthogonaux à \hat{x} une solution des équations de Helmmoltz qui satisfait à la symétrie du système ainsi que les relations de passage est :

pour $|x| < g/2$:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_z = iA_d \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_d} \gamma_d e^{i\beta z} (e^{\gamma_d(x-g/2)} - e^{-\gamma_d(x+g/2)}) \\ \mathcal{E}_x = A_d \frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_d} e^{i\beta z} (e^{\gamma_d(x-g/2)} + e^{-\gamma_d(x+g/2)}) \\ H_y = A_d e^{i\beta z} (e^{\gamma_d(x-g/2)} + e^{-\gamma_d(x+g/2)}) \end{cases} \quad (\text{C.13})$$

pour $x > g/2$:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_z = -iA_m \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} \gamma_m e^{i\beta z} e^{-\gamma_m(x-g/2)} \\ \mathcal{E}_x = A_m \frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} e^{i\beta z} e^{-\gamma_m(x-g/2)} \\ H_y = A_m e^{i\beta z} e^{-\gamma_m(x-g/2)} \end{cases} \quad (\text{C.14})$$

Pour $x < g/2$ on aurait pu choisir deux profils de mode pour H_y on pouvait choisir le mode appelé symétrique dans lequel le champ est symétrique par rapport au plan de symétrie $x = 0$, ou le mode antisymétrique pour lequel le champ H_y est pair en fonction de x . Il s'agit de la définition usuelle lorsqu'on parle d'un mode plasmonique, bien qu'on considère en physique des interactions fondamentales que le champ électrique est un vecteur tandis que le champ magnétique est un pseudo vecteur. Ainsi, le champ électrique respecte la symétrie des sources tandis que le champ magnétique est antisymétrique par rapport aux sources et donc perpendiculaire au plan de symétrie. Ainsi, la symétrie pourrait être déterminée par le champ électrique plutôt que par le champ magnétique.

On a choisit la configuration où H_y est symétrique, on va voir que cette configuration permet d'avoir des résultats intéressants lorsque l'épaisseur du métal devient plus faible la pénétration du plasmon dans le métal.

Notons que nous avons accès aux allures des modes, mais que nous avons encore 5 inconnues : γ_m , γ_d , β , A_m et A_d . On va utiliser quatre relations que dont deux relations de passage ainsi que la relation entre β et γ_i afin de réduire à une inconnue qui sera l'amplitude du mode.

C.5 Vitesse de groupe en fonction du de l'épaisseur d'isolant

En utilisant la continuité à l'interface métal diélectrique de E_z et H_y , on obtient la relation relation transcendante du plasmon confiné dans un guide d'ondes de type métal/isolant/métal :

$$-\frac{\gamma_d}{\epsilon_d} (1 - e^{-\gamma_d g}) = (1 + e^{-\gamma_d g}) \frac{\gamma_m}{\epsilon_m} \quad (\text{C.15})$$

En injectant la relation (C.2), et en résolvant numériquement l'équation, on obtient la relation entre β et g , à partir de laquelle on peut obtenir la vitesse de groupe, la vitesse de phase et toutes les propriétés du plasmon. Les relations de dispersion du plasmon ont été tracées pour différentes valeurs de g en figure G.7 en pointillés. On voit que le vecteur d'onde augmente doucement lorsque g passe de 60 nm à 20 nm, puis subitement à 1 nm. Il est instructif de résoudre analytiquement cette équation pour le cas où γg est petit par rapport à 1 lorsque g tend vers 0. L'hypothèse $\gamma_i g$ tend vers 0, sera vérifiée *a posteriori*. Dans le cas des petites valeurs de $\gamma_i g$, l'équation (C.15) devient :

$$-\frac{\gamma_d}{\epsilon_d} \gamma_d g = 2 \frac{\gamma_m}{\epsilon_m} \quad (\text{C.16})$$

En utilisant la relation (C.2) :

$$(\beta^2 - \epsilon_d k_0^2) g = 2 \sqrt{\beta^2 - \epsilon_m k_0^2} \frac{\epsilon_d}{|\epsilon_m|}$$

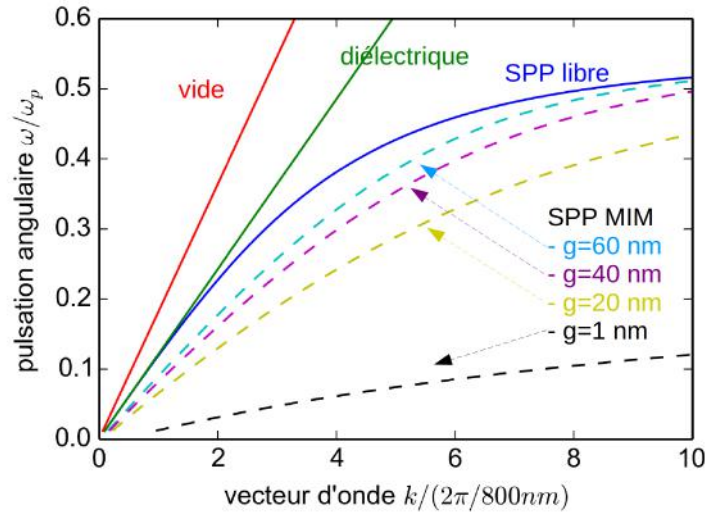


FIGURE G.7 – En traits pleins les courbes de dispersion de la lumière dans le vide (rouge), dans un diélectrique de permittivité $\epsilon_d = 2.25$ et d'un plasmon de surface (bleu) à l'interface entre un métal dont la permittivité est calculée à l'aide de la relation (A.31), dont la fréquence plasma est $\omega_p = 8.5$ eV (analogue à la figure G.4). En pointillés, les relations de dispersion pour des plasmons de surface dans un guide d'onde de type MIM tel que présenté en figure G.4 pour des épaisseurs de diélectrique allant de 60 à 1 nm en résolvant numériquement l'équation (C.15). Les permittivités utilisées sont les mêmes que pour les plasmon libre.

Ce qui donne un polynôme d'ordre deux de β^2 que l'on peut résoudre quand g tend vers 0 et

qui donne finalement :

$$\lim_{g \rightarrow 0} \beta = \frac{-2\epsilon_d}{\epsilon_m} \frac{1}{g}$$

On obtient alors que la norme du vecteur d'onde parallèle à la direction de propagation augmente de manière inversement proportionnelle au gap, et donc, que la longueur d'onde longitudinale diminue linéairement avec la taille du gap (attention, la pulsation du plasmon est inchangée). On obtient donc que β diverge quand le gap tend vers zéro, ce qui implique, au regard de la relation (C.2) que quand g tend vers zéro, $\beta \gg \epsilon_i k_0$, ce qui implique que quand g tend vers zéro, $\beta \approx \gamma_i \approx \gamma_m \propto 1/g$. Autrement dit, quand le plasmon est confiné, la pénétration du plasmon dans le métal diminue linéairement avec g .

On vérifie aussi comme $\beta \approx \gamma_m \approx \gamma_d$ que $c \gamma_i g = -\frac{2\epsilon_d}{\epsilon_m}$ est plus petit que le dixième puisqu'en général $-\epsilon_m \approx 10 \epsilon_d$. On vérifie ici l'hypothèse qui nous a permis de faire le développement analytique permettant d'obtenir la loi d'échelle du vecteur d'onde avec le gap. Cette relation nous permet aussi d'estimer une épaisseur de gap critique g_c à partir de laquelle les effets de confinement deviennent important :

$$g_c = \frac{-\epsilon_d}{\pi \epsilon_m} \lambda_0 / \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (\text{C.17})$$

Ce qui donne environ 15 nm pour les valeurs de permittivité utilisées pour tracer les figures G.4 et G.7. Cette valeur est cohérente avec les résultats de calculs où on voit une évolution brutale de la relation de dispersion lorsque le gap devient inférieur à 20 nm en figure G.7 On peut ensuite calculer comment évolue la vitesse de groupe du mode plasmonique en fonction du gap, on obtient alors en utilisant le résultat de l'équation (C.12)

$$\begin{aligned} n_g = cv_g^{-1} &= c \frac{d\beta}{d\omega} = c \frac{dn_{eff} k_0}{d\omega} = cn_{eff} \frac{dk_0}{d\omega} + ck_0 \frac{dn_{eff}}{d\omega} = \left(n_{eff} - \lambda \frac{dn_{eff}}{d\lambda} \right) \\ &= n_{eff} \left(2 + \frac{\partial \epsilon_m}{\partial \lambda} \frac{\lambda}{\epsilon_m} \right) \end{aligned}$$

On note ici que les deux vitesses de groupe et vitesse de phase décroissent en $1/g$.

Il est intéressant de noter que la même analyse peut être menée pour l'autre mode pour lequel le champ magnétique transverse est impair par rapport à x , et qu'on obtient alors la condition pour un comportement de confinement est $\gamma_m g = -2\epsilon_m/\epsilon_d$ qui n'est jamais petit par rapport à 1. On ne peut donc pas avoir de confinement pour ce mode.

On va maintenant chercher à déterminer comment évoluent les amplitudes de champ avec la taille du gap.

C.6 Les différentes énergies

On va essayer de voir comment évolue A_m avec g calculant la l'amplitude du mode pour un flux total du vecteur de Poynting normalisé à 1 et en appliquant la relation (C.12) :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Pi dx = v_g \int dx (\epsilon (|\mathcal{E}_x|^2 + |\mathcal{E}_z|^2) + \mu (|H_y|^2)) = Cste \quad (C.18)$$

On rappelle que $g \gamma \ll 1$

I) dans le diélectrique :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_x^2 &= \frac{A_m^2 \beta^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_d^2 (\gamma_d g)^2} (e^{2\gamma_d(x-g/2)} + e^{-2\gamma_d(x+g/2)} - 2e^{-\gamma_d g}) \simeq 0 \\ \mathcal{E}_z^2 &= \frac{A_m^2 \gamma_d^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_d^2 (\gamma_d g)^2} (e^{2\gamma_d(x-g/2)} + e^{-2\gamma_d(x+g/2)} + 2e^{-\gamma_d g}) \simeq 4 \frac{A_m^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_d^2 g^2} \\ H_y^2 &\simeq 0 \text{ de meme que pour } E_x^2 \end{aligned} \quad (C.19)$$

II) dans le métal

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_x^2 &= \frac{A_m^2 \beta^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_m^2} e^{-2\gamma_m(x-g/2)} \\ \mathcal{E}_z^2 &= \frac{A_m^2 \gamma_m^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_m^2} e^{-2\gamma_m(x-g/2)} \\ H_y^2 &= A_m^2 e^{-2\gamma_m} \end{aligned} \quad (C.20)$$

On peut noter que comme $\beta g \ll 1$, le champ électrique est plus fort dans le diélectrique que dans le métal. On note surtout que comme β est supposé augmenter linéairement avec le confinement, pour g petit, $\beta = \gamma$ alors, les composantes longitudinale et transverse du champ électrique sont identiques. On note aussi que le champ magnétique augmente linéairement avec A_m , tandis que le champ électrique augmente linéairement en A_m/g . Le champ magnétique devient donc négligeable dans le bilan d'énergie pour g petit.

On intègre donc le flux :

$$\begin{aligned} \int \Pi dx &= v_g \left(\int_0^{g/2} 4 \frac{A_m^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_d^2 g^2} dx + \int_{g/2}^{\infty} 2 \frac{A_m^2 \beta^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_m^2} e^{-2\gamma_m(x-g/2)} dx \right) \\ &= v_g \left(2g \frac{A_m^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_d^2 g^2} + \frac{A_m^2 \beta^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_m^2} / \gamma_m \right) \\ &= v_g \left(2 \frac{A_m^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_d^2 g} + \frac{A_m^2 \beta}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_m^2} \right) \\ &= v_g \frac{A_m^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_d^2} \left(\frac{2}{g} + \beta \right) \\ &\simeq v_g \frac{A_m^2}{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_d^2} \left(\frac{1}{g} (2 + \alpha) \right) \end{aligned} \quad (C.21)$$

avec α le coefficient de proportionnalité entre β et $1/g$ qui est petit par rapport à 1.

Comme v_g évolue comme g et β en $1/g$, A_m est constant.

C.7 Coefficient d'atténuation

Le coefficient d'absorption linéaire d'un plasmon se propageant dans la direction z dans un guide d'onde invariant par translation le long de y dont la puissance totale est normalisée à 1 W/m (dans la direction y) s'écrit :

$$\alpha = \int dx \frac{\omega \text{Im}(\epsilon(x)) \epsilon_0 \mathcal{E}^2(x)}{2} \quad (\text{C.22})$$

En utilisant le profil de champ détaillé dans C.19 et C.20 pour les cas de fort confinement, et en considérant que $\text{Im}(\epsilon(x)) \neq 0$ uniquement dans le métal, on obtient :

$$\alpha = \frac{A_m^2 \beta^2 + \gamma_m^2}{\gamma_m \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_m^2} \quad (\text{C.23})$$

Nous avons vu que $A_m \propto cst$ et que quand $g \ll \lambda$ $\beta = \gamma \propto 1/g$. Ainsi, en $g \ll \lambda$: $\alpha \propto 1/g$.

Bibliographie

- [1] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736) :493–494, 1960.
- [2] R. L. Fork, B. I. Greene, and C. V. Shank. Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking. *Applied Physics Letters*, 38(9) :671–672, 1981.
- [3] G. L. Eesley. Observation of nonequilibrium electron heating in copper. *Phys. Rev. Lett.*, 51 :2140, 1983.
- [4] A. J. Sabbah. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics. *Phys. Rev. B*, 66 :165217, 2002.
- [5] A. J. Minnich, J. A. Johnson, A. J. Schmidt, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, K. A. Nelson, and G. Chen. Thermal conductivity spectroscopy technique to measure phonon mean free paths. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :095901, 2011.
- [6] R. Cheaito. Thermal conductivity measurements via time-domain thermoreflectance for the characterization of radiation induced damage. *J. Mater. Res.*, 30 :1403, 2015.
- [7] Mark I. Stockman. Nanofocusing of optical energy in tapered plasmonic waveguides. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :137404, Sep 2004.
- [8] Byoung-ho Lee, Il-Min Lee, Seyoon Kim, Dong-Ho Oh, and Lambertus Hesselink. Review on subwavelength confinement of light with plasmonics. *Journal of Modern Optics*, 57(16) :1479–1497, 2010.
- [9] Jacob Khurgin. How to deal with loss in plasmonic and metamaterials. *Nature Nanotechnology*, 10, january 2015.
- [10] Guillaume Baffou and Romain Quidant. Thermo-plasmonics : using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser & Photonics Reviews*, 7(2) :171–187, 2013.
- [11] H. A. Atwater and A Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9 :205–213, 2010.
- [12] Hamidreza Chalabi and Mark L. Brongersma. Harvest season for hot electrons. *Nature Nanotechnology*, 8(4) :229–230, 2013.
- [13] Koichi Awazu, Makoto Fujimaki, Carsten Rockstuhl, Junji Tominaga, Hirotaka Murakami, Yoshimichi Ohki, Naoya Yoshida, and Toshiya Watanabe. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 130(5) :1676–1680, 2008. PMID : 18189392.

-
- [14] César Clavero. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nature Photonics*, 8(2) :95–103, 2014.
- [15] Bhavya Sharma, M. Fernanda Cardinal, Samuel L. Kleinman, Nathan G. Greeneltch, Renee R. Frontiera, Martin G. Blaber, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne. High-performance sers substrates : Advances and challenges. *MRS Bulletin*, 38(8) :615–624, 2013.
- [16] Yi Yang, Di Zhu, Wei Yan, Akshay Agrawal, Mengjie Zheng, John D. Joannopoulos, Philippe Lalanne, Thomas Christensen, Karl Berggren, and Marin Soljačić. A general theoretical and experimental framework for nanoscale electromagnetism. In *Frontiers in optics + Laser Science APS/DLS*, page FTu6A.1. Optical Society of America, 2019.
- [17] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen. Femtosecond electronic heat transport dynamic in thin gold films. *Phys. Rev. L*, 59(17) :1962–1965, 1987.
- [18] Shaunak Mukherjee, Florian Libisch, Nicolas Large, Oara Neumann, Lisa V. Brown, Jin Cheng, J. Britt Lassiter, Emily A. Carter, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Hot electrons do the impossible : plasmon-induced dissociation of h₂ on au. *Nano Letters*, 13(1) :240–247, 2013. PMID : 23194158.
- [19] Chao Zhan, Xue-Jiao Chen, Jun Yi, Jian-Feng Li, De-Yin Wu, and Zhong-Qun Tian. From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions. *Nature Reviews Chemistry*, 2(9) :216–230, 2018.
- [20] SA Maier. *Plasmonics : fundamentals and applications*, page 245. 01 2007.
- [21] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330 :377–445, 1908.
- [22] Xiaofeng Fan, Weitao Zheng, and David J. Singh. Light scattering and surface plasmons on small spherical particles. *Light : Science & Applications*, 3(6) :e179–e179, 2014.
- [23] Jyoti Katyal and Ravi Soni. Field enhancement around al nanostructures in the duv–visible region. *Plasmonics*, 10, 06 2015.
- [24] Gaëtan Lévêque. *Confinement et exaltation de la lumière dans des nanostructures métalliques : simulations numériques et applications*. PhD thesis, Université de Lille, 2017.
- [25] E. Kretschmann. Decay of non radiative surface plasmons into light on rough silver films. comparison of experimental and theoretical results. *Optics Communications*, 6(2) :185 – 187, 1972.
- [26] J. A. Dionne, L. A. Sweatlock, H. A. Atwater, and A. Polman. Plasmon slot waveguides : Towards chip-scale propagation with subwavelength-scale localization. *Phys. Rev. B*, 73 :035407, Jan 2006.
- [27] E 'Verhagen, A Polman, and L' Kuipers. 'nanofocusing in laterally tapered plasmonic waveguides'. *'optics express'*, '16' :'45', '2008'.
- [28] Olga Lozan. *Surface plasmons and hot electrons imaging with femtosecond pump probe thermoreflectance*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2016.
-

-
- [29] R. Rosei. Temperature modulation of the optical transitions involving the fermi surface in ag : Theory. *Phys. Rev. B*, 10 :474–483, Jul 1974.
- [30] David H. Olson, Jeffrey L. Braun, and Patrick E. Hopkins. Spatially resolved thermo-reflectance techniques for thermal conductivity measurements from the nanoscale to the mesoscale. *Journal of Applied Physics*, 126(15) :150901, 2019.
- [31] Olga Lozan, Buntha Ea-Kim, Jean-Michel Rampnoux, Prineha Narang, Stefan Dilhaire, and Philippe Lalanne. Increased rise time of electron temperature during adiabatic plasmon focusing. *Nature Communications*, 8(1), 2017.
- [32] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, 50 :15337–15348, Nov 1994.
- [33] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(21) :2143031–21430311, 2002.
- [34] B. Y. Mueller, I. Klett, and B. Rethfeld. Laser excited metals under non-equilibrium conditions. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1464, pages 609–619, 2012.
- [35] A. Kaiser, E. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61(17) :11437–11450, 2000.
- [36] Dumke. Free carrier absorption. *d*, 124(6) :1813–1817, 1961.
- [37] J. P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, and R. Stoian. Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals : effects of electron-electron contribution to collisional absorption. *Phys. Rev. E*, 77 :036409, Mar 2008.
- [38] Lucas V. Besteiro and Alexander O. Govorov. Amplified generation of hot electrons and quantum surface effects in nanoparticle dimers with plasmonic hot spots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(34) :19329–19339, 2016.
- [39] Ana M. Brown, Ravishankar Sundararaman, Prineha Narang, William A. Goddard, and Harry A. Atwater. Ab initio phonon coupling and optical response of hot electrons in plasmonic metals. *Phys. Rev. B*, 94 :075120, Aug 2016.
- [40] A. V. Lugouskoy and I. Bray. Ultrafast electron dynamics in metal under laser irradiation. *Phys. Rev. B*, 60 :3279–3288, 1998.
- [41] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achenmann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61(24) :16956–16966, 2000.
- [42] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer. Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :2200–2203, Sep 2000.
- [43] C. Voisin, D. Christofilos, P. A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, and M. Broyer. Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 69 :195416, May 2004.
-

-
- [44] L. Pietanza, G. Colonna, S. Longo, and M. Capilleli. Non equilibrium electron and phonon dynamics in metal under femtosecond laser pulses. *Eur. Phys. D*, 45 :369–389, 2007.
- [45] N. W. Ashcroft and N. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [46] Y. V. Petrov. Energy exchange between the lattice and electrons in a metal under femtosecond laser irradiation. *Laser and particle Beams*, 23 :283–289, 2005.
- [47] Carlo Cattaneo. Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant le paradoxe d'une propagation instantanée. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 247 :431–433, 1958.
- [48] P Vernotte. La véritable équation de la chaleur. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 247 :2103–2105, 1958.
- [49] Norris Pamela M. Hopkins, Patrick E. Contribution of ballistic electron transport to energy transfer during electron-phonon nonequilibrium in thin metal films. *J. of Heat Transfer*, 131 :043208, April 2009.
- [50] K. V. Poletkin, G. G. Gurzadyan, J. Shang, and V. Kulish. Ultrafast heat transfer on nanoscale in thin gold films. *Applied Physics B*, 107(1) :137–143, Apr 2012.
- [51] Kirill V. Poletkin, Gagik G. Gurzadyan, Jingzhi Shang, and Vladimir Kulish. Thermal properties of thin films studied by ultrafast laser spectroscopy : Theory and experiment. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 77 :17 – 21, 2014.
- [52] Arvind Pattamatta and Cyrus K. Madnia. A comparative study of two-temperature and boltzmann transport models for electron-phonon nonequilibrium. *Numerical Heat Transfer Part A-applications - NUMER HEAT TRANSFER PT A-APPL*, 55 :611–633, 03 2009.
- [53] Tadashi Ogitsu, Yuan Ping, Alfredo Correa, Byoung ick Cho, Phil Heimann, Eric Schwegler, J. Cao, and Gilbert W. Collins. Ballistic electron transport in non-equilibrium warm dense gold. *High Energy Density Physics*, 8(3) :303 – 306, 2012.
- [54] Anastassiya Suslova and Ahmed Hassanein. Numerical simulation of ballistic electron dynamics and heat transport in metallic targets exposed to ultrashort laser pulse. *Journal of Applied Physics*, 124 :065108, August 2018.
- [55] O B. Evdokimov and A P. Yalovets. Calculation of electron transport in a slab. *Nucl. Sci. Eng.*, 55, 09 1974.
- [56] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(7), 2008.
- [57] E. Bévilion, J. P. Colombier, V. Recoules, and R. Stoian. Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 89 :115117, Mar 2014.
- [58] Ana M. Brown, Ravishankar Sundararaman, Prineha Narang, William A. Goddard, and Harry A. Atwater. Ab initio phonon coupling and optical response of hot electrons in plasmonic metals. *Phys. Rev. B*, 94 :075120, Aug 2016.
- [59] David R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. Boca Raton, Florida, 84 edition, 2003.
-

-
- [60] Paul A. Tipler. *Physics for scientists and engineers, 4th Ed.* W.H. Freeman and Co Ltd, 1999.
- [61] J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, and E. Matthias. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics*, 251(1) :237 – 258, 2000.
- [62] John David Jackson. *Classical electrodynamics.* Wiley, New York, NY, 3rd ed. edition, 1999.
- [63] H. Ehrenreich and M. H. Cohen. Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.*, 115 :786–790, Aug 1959.
- [64] R. Rosei, F. Antonangeli, and U.M. Grassano. d bands position and width in gold from very low temperature thermomodulation measurements. *Surface Science*, 37 :689 – 699, 1973.
- [65] T. Rangel, D. Kecik, P. E. Trevisanutto, G.-M. Rignanese, H. Van Swygenhoven, and V. Olevano. Band structure of gold from many-body perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 86 :125125, Sep 2012.
- [66] Tatjana Stoll. *Ultrafast electronic, acoustic and thermal properties of metal nanoparticles and clusters*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2014.
- [67] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6 :4370–4379, Dec 1972.
- [68] G. Della Valle, M. Conforti, S. Longhi, G. Cerullo, and D. Brida. Real-time optical mapping of the dynamics of nonthermal electrons in thin gold films. *Phys. Rev. B*, 86 :155139, Oct 2012.
- [69] Margherita Zavelani-Rossi, Dario Polli, Serguei Kochtcheev, Anne-Laure Baudrion, Jérémie Béal, Vikas Kumar, Egle Molotokaite, Marco Marangoni, Stefano Longhi, Giulio Cerullo, Pierre-Michel Adam, and Giuseppe Della Valle. Transient optical response of a single gold nanoantenna : the role of plasmon detuning. *ACS Photonics*, 2(4) :521–529, 2015.
- [70] Shaista Babar and J. H. Weaver. Optical constants of cu, ag, and au revisited. *Appl. Opt.*, 54(3) :477–481, Jan 2015.
- [71] T. Favaloro, J.-H. Bahk, and A. Shakouri. Characterization of the temperature dependence of the thermoreflectance coefficient for conductive thin films. *Review of Scientific Instruments*, 86(2) :024903, 2015.
- [72] P Daguzan. *Dynamique ultrarapide des porteurs photoexcités dans les solides à grande bande interdite.* PhD thesis, Université Paris VI, 1996.
- [73] B. K. Ridley. *quantum processe in Semiconductors.* Oxford Science Publications, 1999.
- [74] C. Cohen-Tannoudji, B Diu, and F Laloë. *Mécanique Quantique.* Hermann, Paris, 1973.
- [75] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suárez, and W. E. Bron. Direct measurements of the transport of nonequilibrium electrons in gold films with different crystal structures. *Phys. Rev. B*, 48 :15488–15491, Nov 1993.
-

- [76] Rogier H. M. Groeneveld, Rudolf Sprik, and Ad Lagendijk. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in ag and au. *Phys. Rev. B*, 51 :11433–11445, May 1995.
- [77] John L. Hostetler, Andrew N. Smith, Daniel M. Czajkowsky, and Pamela M. Norris. Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in au, cr, and al. *Appl. Opt.*, 38(16) :3614–3620, Jun 1999.
- [78] A. M. Brown, S. Sundararaman, P Narang, W. A. Goddard, and H. Atwater. Non radiative plasmon decay and hot carrier dynamics : effects of phonons, surfaces, and geometry. *ACS Nano*, 2015.
- [79] M.I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatorov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 4 :173, 1957.
- [80] P. Nozieres. *Theory of quantum liquids*. CRC Press, 2018.
- [81] P. J. van Hall. Ultrafast processes in ag and au : a monte carlo study. *Phys. Rev. B*, 63 :104301, Feb 2001.
- [82] D. W. Snoke, W. W. Rühle, Y. . Lu, and E. Bauser. Evolution of a nonthermal electron energy distribution in gaas. *Physical Review B*, 45(19) :10979–10989, 1992.
- [83] J. F. Seely and E. G. Harris. Heating of a plasma by multiphoton inverse bremsstrahlung. *Physical Review A*, 7(3) :1064–1067, 1973.
- [84] W. V. Houston. Acceleration of electrons in a crystal lattice. *Phys. Rev.*, 57 :184–186, Feb 1940.
- [85] Gregory V. Hartland, Lucas V. Besteiro, Paul Johns, and Alexander O. Govorov. What’s so hot about electrons in metal nanoparticles? *ACS Energy Letters*, 2(7) :1641–1653, Jul 2017.
- [86] Lowell H. Holway and D. W. Fradin. Electron avalanche breakdown by laser radiation in insulating crystals. *Journal of Applied Physics*, 46(1) :279–291, 1975.
- [87] Jörg Krüger, Daniela Dufft, Robert Koter, and Andreas Hertwig. Femtosecond laser-induced damage of gold films. *Applied Surface Science*, 253(19) :7815 – 7819, 2007. Photon-Assisted Synthesis and Processing of Functional Materials.
- [88] Robert L. Olmon, Brian Slovick, Timothy W. Johnson, David Shelton, Sang-Hyun Oh, Glenn D. Boreman, and Markus B. Raschke. Optical dielectric function of gold. *Phys. Rev. B*, 86 :235147, Dec 2012.
- [89] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée, and C. Flytzanis. Nonequilibrium electron interactions in metal films. *Physical Review L*, 81(4), 1998.
- [90] P. Nozières and David Pines. *The theory of quantum liquids*. Perseus Books, Cambridge, Mass., 1999.
- [91] M. Trigo, J. Chen, V. H. Vishwanath, Y. M. Sheu, T. Graber, R. Henning, and D. A. Reis. Imaging nonequilibrium atomic vibrations with x-ray diffuse scattering. *Physical review. B, Condensed matter and materials physics*, 82(23) :235205–235209, Dec 2010. 21580798[pmid].

-
- [92] Gaetan Calbris. *Dynamique thermique et vibrationnelle de nanoparticules d'or et Au@SiO₂ en régime femtoseconde : effet de la nanostructuration*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2010.
- [93] B. Harbecke. Coherent and incoherent reflection and transmission of multilayer structures. *Applied Physics B*, 39(3) :165–170, Mar 1986.
- [94] F. Inanc and A.F. Rohach. A modular spherical harmonics approach to the neutron transport equation. *Annals of Nuclear Energy*, 16(7) :327 – 335, 1989.
- [95] M. Feiz and A.F. Rohach. Development of a legendre polynomial nodal model for the multigroup transport theory pn approximation. *Annals of Nuclear Energy*, 15(8) :389 – 396, 1988.
- [96] Feyzi Inanc. A coarse mesh nodal method for one-dimensional spatial kinetics calculations. *Annals of Nuclear Energy*, 24(4) :257 – 265, 1997.
- [97] Ahmad Pirouzmand and Kamal Hadad. Cellular neural network to the spherical harmonics approximation of neutron transport equation in x–y geometry. part i : Modeling and verification for time-independent solution. *Annals of Nuclear Energy*, 38(6) :1288 – 1299, 2011.
- [98] T. Wyatt Johnston. Cartesian tensor scalar product and spherical harmonic expansions in boltzmann's equation. *Phys. Rev.*, 120 :1103–1111, Nov 1960.
- [99] J. P. Matte and J. Virmont. Electron heat transport down steep temperature gradients. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :1936–1939, Dec 1982.
- [100] Kunal Mitra and Sunil Kumar. Development and comparison of models for light-pulse transport through scattering–absorbing media. *Appl. Opt.*, 38(1) :188–196, Jan 1999.
- [101] Jaeger J. C. Carslaw, H. S. *Conduction of heat in solids*. Oxford University Press, 1980.
- [102] Lyman Spitzer and Richard Härm. Transport phenomena in a completely ionized gas. *Phys. Rev.*, 89 :977–981, Mar 1953.
- [103] R. Courant, K. Friedrichs, and H. Lewy. On the partial difference equations of mathematical physics. *IBM J. Res. Dev.*, 11(2) :215–234, March 1967.
- [104] Pierre Berini. Plasmon-polariton waves guided by thin lossy metal films of finite width : Bound modes of symmetric structures. *Phys. Rev. B*, 61 :10484–10503, Apr 2000.
- [105] Philippe Lalanne, Stéphane Coudert, Guillaume Duchateau, Stefan Dilhaire, and Kevin Vynck. Structural slow waves : Parallels between photonic crystals and plasmonic waveguides. *ACS Photonics*, 6(1) :4–17, Jan 2019.
- [106] Baerbel Rethfeld, Dmitriy S Ivanov, Martin E Garcia, and Sergei I Anisimov. Modelling ultrafast laser ablation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(19) :193001, 2017.
- [107] <http://www.coherent.com/downloads/mira900brochure.pdf>.
- [108] http://www.coherent.com/downloads/opa9400_ds.pdf.
- [109] http://search.newport.com/?q=*&x2=sku&q2xml350.
- [110]
-

- [111] <http://www.newport.com/fast-steering-mirrors/847119/1033/info.aspx>.
- [112] Gilbert. Strang. On the construction and comparison of difference schemes. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 5(3) :506–517, 1968.
- [113] Sergei K. Godunov and I. Bohachevsky. Finite difference method for numerical computation of discontinuous solutions of the equations of fluid dynamics. *Matematicheskii Sbornik*, 47(89)(3) :271–306, 1959.
- [114] Randall J. LeVeque. *Finite volume methods for hyperbolic problems*. Cambridge Texts in Applied Mathematics. Cambridge University Press, 2002.
- [115] E. N. Economou. Surface plasmons in thin films. *Phys. Rev.*, 182 :539–554, Jun 1969.
- [116] Yoichi Kurokawa and Hideki T. Miyazaki. Metal-insulator-metal plasmon nanocavities : analysis of optical properties. *Phys. Rev. B*, 75 :035411, Jan 2007.
- [117] Hideki T. Miyazaki and Yoichi Kurokawa. Controlled plasmon resonance in closed metal/insulator/metal nanocavities. *Applied Physics Letters*, 89(21) :211126, 2006.

Modélisation de la dynamique électron-photon-phonon dans des nano-structures métalliques confinantes

Nous présentons un travail théorique en forte adéquation avec des résultats d'expériences qui a pour but de mieux comprendre la nature des processus de génération et de relaxation ultra-rapides de porteurs chauds dans les métaux. Nous avons développé un code basé sur la résolution de l'équation de Boltzmann pour les électrons et les phonons, qui prend en compte, la diffusion des électrons par les phonons et l'absorption de photons assistée par phonons. Nous montrons l'importance des processus de diffusion Umklapp dans les processus d'absorption tant via les collisions électron-électron que les collisions électron-phonon. La non linéarité du signal de thermoréfectance avec l'énergie déposée nous permet de relier de manière quantitative les signaux de thermoréfectance à la modélisation. À l'aide d'une approche de type Pn, nous résolvons numériquement l'équation de Boltzmann à une dimension spatiale pour les électrons, ce qui nous permet de traiter le transport ultra-rapide sur des dimensions spatiales allant du régime balistique (10 nm) à des dimensions de plusieurs centaines de nanomètres tout en mettant en évidence l'effet des porteurs chauds photo-induits sur la dynamique du transport ultrarapide. Ce travail de modélisation nous permet de modéliser les résultats expérimentaux obtenus au LOMA ainsi que des résultats expérimentaux de la littérature.

Mots clés : nanophotonique, plasmonique, dynamique électronique, intercation métal-lumière, transport ultrarapide

Modeling plasmon-electron-phonon in confining metallic nano-structures

In the present work, we present a theoretical study aiming at understanding ultra-fast generation, relaxation and transport processes of hot carriers in metals. We have developed a numerical code solving the Boltzmann equation for both phonons and electrons which enables to model these ultrafast out of equilibrium processes. The importance of Umklapp processes in absorption mechanisms for electron-electron and electron-phonon scattering is shown. By using the Rosei model, experimental observable are extracted from microscopic calculations as the thermorefectance signal. Numerical results are compared to experimental data. In general a good agreement is obtained. By coupling the present approach to experimental data, absolute thermorefectance measurements can be carried out.

Finally, Boltzmann equation for electrons with one spatial dimensions and three dimensions in momentum space is numerically solved. This enables to model ultrafast transport from ballistic spatial (10 nm) and temporal time scale (10 fs), beyond Fourier transport where the temperature is no longer defined, to macroscopic scales. The importance of describing the ultrafast transport of hot carriers is highlighted. The numerical predictions have been compared successfully with experimental results obtained in LOMA and in the litterature.

Keywords : nanophotonic, plasmonic, electron dynamic, light-metal interaction, ultrafast transport

**CELIA Bordeaux Centre Laser Intenses et Applications (Celia)-UMR 5107
Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA)-UMR 5798**
