



ÉTUDE FEMTOSECONDE DE LA DYNAMIQUE ÉLECTRONIQUE ET VIBRATIONNELLE DANS DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Christophe Voisin

► To cite this version:

Christophe Voisin. ÉTUDE FEMTOSECONDE DE LA DYNAMIQUE ÉLECTRONIQUE ET VIBRATIONNELLE DANS DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2001. Français. NNT : . tel-00175114

HAL Id: tel-00175114

<https://theses.hal.science/tel-00175114>

Submitted on 28 Sep 2007

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'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY
EN SCIENCES PHYSIQUES
Spécialité Lasers et matière

Christophe VOISIN

ÉTUDE FEMTOSECONDE DE LA DYNAMIQUE ÉLECTRONIQUE ET VIBRATIONNELLE DANS DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Soutenue le 5 janvier 2001 devant le jury composé de :

M. Michel BROYER

Rapporteur

M. Christian DELSART

Président

M. Christos FLYTZANIS

M^{me} Danièle HULIN

Rapporteur

M. Fabrice VALLÉE

Directeur de thèse

Thèse effectuée au Laboratoire d'Optique Quantique

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	3
INTRODUCTION	8
CHAPITRE I.....	12
PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DES METAUX NOBLES.....	12
<i>Introduction.....</i>	<i>12</i>
I- Propriétés générales des métaux nobles.....	12
1. Structure de bandes.....	13
2. Vibrations du réseau : phonons.....	16
II- Propriétés optiques des métaux massifs.....	18
1. Modèle de Drude (électrons de conduction).....	19
2. Description quantique de l'absorption.....	21
a. Absorption assistée par les phonons.....	21
b. Absorption assistée par un deuxième électron.....	23
c. Taux de diffusion optique global pour les porteurs libres.....	24
d. Contribution interbande.....	24
III- Propriétés optiques des métaux confinés.....	29
1. Résonance plasmon de surface.....	29
a. Confinement diélectrique.....	29
b. Caractéristiques de la résonance plasmon de surface.....	31
2. Confinement électronique dans une sphère métallique.....	33
a. Constante diélectrique intrabande : approche classique.....	34
b. Constante diélectrique intrabande : approche quantique.....	34
c. Contribution interbande.....	36
IV- Modélisation des systèmes hors d'équilibre.....	37
1. L'équation de Boltzmann.....	38
2. Mise hors équilibre.....	38
3. Interactions entre électrons.....	40
a. Bilan de diffusion.....	40
b. Évaluation de l'élément de matrice d'interaction.....	41
c. Estimation du taux de diffusion par collisions électron/électron.....	45
4. Taux de diffusion par collisions électron/phonon.....	49
5. Simulations numériques.....	52
6. Propriétés optiques et changement de distribution électronique.....	53
a. Modèle de Rosei.....	54
b. Le modèle parabolique.....	58

Conclusion	59
CHAPITRE II.....	62
DISPOSITIF EXPERIMENTAL	62
<i>Introduction.....</i>	62
I- <i>Principe d'un dispositif pompe/sonde.....</i>	62
1. Dispositif pompe/sonde à deux couleurs	62
2. Détection synchrone différentielle	64
II- <i>La source d'impulsions femtosecondes.....</i>	65
1. L'oscillateur Titane/Saphir.....	65
a. Cavité et milieu amplificateur.....	65
b. Blocage de modes.....	66
c. Dispersion de vitesse de groupe.....	68
d. Caractérisation des impulsions.....	70
2. Obtention et caractérisation des harmoniques d'ordre 2 et 3.....	72
a. Impulsions femtosecondes dans le bleu.....	74
b. Sonde dans l'ultra-violet	75
c. Limitations aux processus non linéaires	76
d. Résultats expérimentaux.....	79
III- <i>Présentation des échantillons utilisés</i>	81
1. Voies de synthèse des nanocristaux métalliques utilisés.....	81
2. Propriétés optiques linéaires	83
a. �chantillons obtenus par voie thermique.....	84
b. �chantillons obtenus par co-déposition	85
c. �chantillons obtenus par voie chimique	86
IV- <i>Mesures optiques et constantes diélectriques.....</i>	89
CHAPITRE III.....	90
DYNAMIQUE DU GAZ D'ELECTRONS DANS UN METAL : INTERACTIONS ELECTRON/ELECTRON	90
<i>Introduction.....</i>	90
I- <i>Principe de l'étude</i>	91
1. Excitation femtoseconde du gaz d'électrons.....	91
2. Suivi optique de la thermalisation interne.....	93
II- <i>Cas des milieux massifs</i>	94
1. Constantes diélectriques et propriétés optiques d'un film mince.....	94
2. Amplitude d'excitation.....	96
3. �tude expérimentale.....	97
4. Comparaison avec les simulations numériques.....	101
5. Régime de forte perturbation.....	103
III- <i>Cas des nanocristaux</i>	105
1. Relation entre constantes diélectriques et propriétés optiques.....	105
a. Nanoparticules d'argent	107
b. Nanoparticules d'or.....	108
2. Mise hors équilibre du milieu	109

3.	De la nature de la résonance plasmon de surface	112
4.	Résultats expérimentaux dans le cas de l'argent	114
a.	Principe général de l'étude	114
b.	Comparaison des résultats en fonction de la taille.....	119
5.	Interprétation et modélisation	121
6.	Comparaison avec les résultats obtenus pour des nanoparticules d'or.....	125
a.	Constantes diélectriques et changement de transmission.....	125
b.	Résultats expérimentaux.....	127
	Conclusion	130
CHAPITRE IV		132
DYNAMIQUE DE L'INTERACTION ELECTRON/PHONON		132
	<i>Introduction.....</i>	<i>132</i>
I-	<i>Étude optique femtoseconde de la dynamique électron/phonon.....</i>	<i>132</i>
1.	Changement de constante diélectrique hors résonance	132
2.	Cas des films métalliques.....	136
a.	Film d'argent.....	136
b.	Film d'or	139
II-	<i>Effet du confinement sur l'interaction électron/phonon.....</i>	<i>141</i>
1.	Étude expérimentale dans des nanoparticules d'argent.....	141
a.	Étude optique de la thermalisation électrons/réseau.....	141
b.	Mise en évidence de l'effet.....	142
c.	Influence de la matrice	144
2.	Interprétation	148
3.	Étude dans des nanoparticules d'or	149
a.	Transitions interbandes et résonance plasmon de surface	149
b.	Résultats expérimentaux.....	151
III-	<i>Autres métaux et alliages</i>	<i>152</i>
1.	Alliage or/argent.....	152
2.	Particules de nickel et bimétalliques argent/nickel	153
	<i>Conclusion.....</i>	<i>155</i>
CHAPITRE V.....		157
OSCILLATIONS ACOUSTIQUES DES NANOPARTICULES METALLIQUES : INTERACTION PARTICULE/MATRICE		157
	<i>Introduction.....</i>	<i>157</i>
I-	<i>Modes de déformation d'une sphère élastique.....</i>	<i>157</i>
1.	Éléments de théorie d'élasticité	158
a.	Tenseur des déformations.....	158
b.	Tenseur des contraintes.....	158
2.	Modes de vibration d'une sphère élastique dans une matrice infinie.....	160
a.	Conditions aux limites.....	160
b.	Solutions de l'équation de Navier	160
c.	Amortissement des oscillations.....	163
II-	<i>Étude résolue en temps du mode de respiration de nanoparticules d'argent.....</i>	<i>165</i>

1.	Observation du mode de vibration	165
2.	Modes de vibration des nanoparticules : pulsation	167
3.	Mécanisme d'excitation cohérent.....	170
a.	Modélisation.....	171
b.	Comparaison avec les résultats expérimentaux	173
c.	Relation entre la grandeur vibratoire $x(t)$ et le changement de transmission	176
4.	Modes de vibration des nanoparticules : amortissement des oscillations	176
5.	Particules en suspension colloïdale ou déposées en surface.....	179
III-	<i>Étude des vibrations acoustiques pour un échantillon de nanoparticules soumis à des hautes pressions</i>	184
1.	Principe d'une cellule à haute pression.....	184
2.	Mesure de la pression qui règne dans la cellule	186
3.	Résultats expérimentaux.....	188
a.	Influence de la pression sur la fréquence des oscillations.....	189
b.	Influence de la pression sur l'amortissement des oscillations	190
4.	Interprétation.....	191
a.	Régime de faible pressions.....	191
b.	Régime de hautes pressions.....	192
	Conclusion	196
	CONCLUSION	198

INTRODUCTION

La plupart des propriétés physiques d'un solide homogène peuvent être associées à des longueurs caractéristiques, comme par exemple les longueurs de Debye et de Fermi pour les propriétés des ions ou des électrons, le libre parcours moyen, la longueur d'écrantage ou de délocalisation de charge ... , qui toutes, traduisent les contraintes intrinsèques que la structure ou la composition du matériau imposent aux charges. Lorsque la taille de l'objet est bien plus grande que ces longueurs, les conditions aux limites à sa surface jouent un rôle négligeable. Ses propriétés sont alors quasiment identiques à celles du matériau massif et peuvent être décrites avec une approche physique du solide (milieu infini et périodicité pour un cristal).

Il est aujourd'hui possible de faire croître des matériaux artificiels (nanoparticules dans une matrice, déposées ou libres, fils ou puits quantiques ...) dont la taille est largement inférieure à certaines de ces longueurs caractéristiques. Les propriétés associées (optique^[1], magnétiques^[2], catalytiques^{[3],[4],[5]} ...) sont alors fortement altérées par le confinement et dépendent de la taille et de la forme du milieu confiné. De façon générale, la modifications des caractéristiques du matériau par le confinement et l'augmentation du couplage avec l'environnement lorsque la taille décroît (en particulier la modification des échanges d'énergie ou de charges à l'interface), sont à la base des propriétés spécifiques des matériaux composites. Le large intérêt que ces systèmes suscitent correspond à la fois à des raisons technologiques et fondamentales^[6].

Du point de vue applications, la possibilité de modifier les propriétés de systèmes métalliques ou semi-conducteurs nanostructurés, voire de les contrôler pour répondre à des fonctions spécifiques rend ces nouveaux matériaux très importants et prometteurs pour de nombreux domaines de l'électronique (microcomposants, capteurs solaires^[7], stockage de données^{[2],[8]} ...), des télécommunications (nano-optique^[9], optique linéaire^[10] et non linéaire^[11], ...), de la biologie (marquage moléculaire^[12]) ou de la chimie (catalyse^{[3],[4]}).

Du point de vue fondamental, les nanoparticules ou agrégats, dont le nombre d'atomes varie de quelques unités à plusieurs dizaines de milliers sont les objets permettant l'étude du passage des propriétés moléculaires à celles des solides. La modélisation de ces systèmes peut se baser sur une approche atomique qui prend en compte individuellement les interactions

entre un nombre croissant d'atomes (dynamique moléculaire) ou sur une approche de type « petit solide » dans laquelle les effets du confinement sont introduits comme perturbations des résultats de la physique du solide. C'est cette deuxième approche que nous utiliserons ici.

Nous nous intéresserons à la dynamique électronique de milieux composites, formés de nanoparticules de métaux nobles dans une matrice diélectrique. Connus depuis des siècles pour leurs couleurs vives (fabrication des vitraux), ces milieux ont été étudiés du point de vue physique pour la première fois par M. Faraday au XIX^{ème} siècle^[13]. Ils sont caractérisés par une très forte modification des propriétés optiques linéaires et non linéaires^{[14],[15],[16]}, due aux confinements diélectriques ($l \approx \lambda_{opt}$), et, dans une moindre mesure, aux confinements quantique électronique ($l \approx 1/k_F$) et vibratoire ($l \approx 1/k_D$) du métal. La conséquence la plus importante du confinement dans le cas des nanoparticules métalliques est l'apparition d'une résonance supplémentaire dans la zone d'absorption par les électrons de conduction, dite résonance plasmon de surface (RPS), qui correspond, dans une description classique, à un mouvement d'oscillations résonantes de la densité électronique en présence de l'onde électromagnétique. Ses propriétés (position, largeur, forme), ainsi que sa dynamique sont fortement liées aux caractéristiques électroniques de la particule et à la réponse dynamique des électrons de conduction. Le cas de l'argent est tout particulièrement intéressant car cette résonance est alors bien séparée des autres résonances optiques. Il est donc possible d'étudier sélectivement, d'une part la dynamique ultra rapide de la résonance plasmon de surface et d'autre part, celle d'autres processus électroniques (interactions électron/électron par exemple) via les autres transitions optiques (interbandes). Les nanoparticules d'argent seront donc utilisées comme des systèmes modèles pour étudier l'influence du confinement sur les mécanismes fondamentaux d'interaction électron/électron, électrons/réseau ionique et particule/environnement. Ces effets seront également étudiés pour des nanoparticules d'or.

Le développement des lasers femtoseconde permet de mener des investigations sélectives et résolues en temps de ces différents phénomènes. Dans ces expériences, une impulsion optique permet d'injecter sélectivement l'énergie dans le gaz d'électrons, en un temps plus court que les durées caractéristiques des divers processus de relaxation. Cette énergie est redistribuée au sein du gaz d'électrons par diffusion électron/électron sur une échelle de temps de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes. Ces collisions conduisent à l'établissement d'une température interne au gaz d'électrons (Chapitre III). Pendant et après cette thermalisa-

tion interne, de l'énergie est transférée vers le réseau par diffusion électron/phonon conduisant à une thermalisation électrons/réseau en quelques picosecondes (Chapitre IV). Sur une échelle de temps plus longue (quelques dizaines de picosecondes), les excitations impulsioneelles réalisées ici, conduisent à l'apparition de vibrations acoustiques des nanoparticules, cohérentes sur l'ensemble de la zone excitée, dues aux modes acoustiques confinés (Chapitre V). L'interaction de la particule métallique avec son environnement se traduit par un amortissement de ces vibrations et par une thermalisation « classique » lente en plusieurs centaines de picosecondes.

Quelques considérations théoriques nécessaires pour modéliser les propriétés électroniques et optiques des métaux nobles, sont présentées dans le Chapitre I. Contrairement au cas des nanocristaux de semi-conducteurs, la discrétisation des niveaux d'énergie dans les nanoparticules métalliques, conséquence du confinement quantique, n'a pas de conséquences drastiques sur les propriétés optiques et électroniques (pour les tailles étudiées ici, $R \geq 1,5 \text{ nm}$)^{[16],[17]}. En effet, les propriétés des milieux métalliques sont essentiellement déterminées par les niveaux électroniques proches du niveau de Fermi, c'est-à-dire dans une zone où la densité de modes est très élevée, rendant possible la définition d'un continuum d'états similaire aux métaux massifs^[16]. Les effets du confinement seront donc pris en compte en introduisant de faibles modifications des propriétés du matériau massif par les interfaces. Nous développerons également dans ce chapitre un modèle d'évolution et de relaxation d'une distribution électronique hors équilibre, basé sur l'équation de Boltzmann. Celui-ci nous permettra de simuler numériquement nos résultats expérimentaux. Dans le Chapitre II nous donnerons une description de notre dispositif expérimental pompe/sonde femtoseconde basé sur un oscillateur titane/saphir doublé ou triplé en fréquence. Nous décrirons également les échantillons d'or et d'argent utilisés, obtenus par diverses techniques de croissance. Dans le Chapitre III, nous décrirons et interpréterons nos expériences résolues en temps relatives à l'interaction électron/électron et à la thermalisation électronique interne dans les métaux massifs. Dans des nanoparticules, nous verrons l'influence du confinement sur ces interactions. Nous y détaillerons aussi le rôle essentiel dans les métaux joué par les phénomènes d'écrantage électrostatique. L'étude femtoseconde de l'interaction électron/phonon, et l'influence de la taille, de l'environnement et de l'ampleur de la perturbation sur les résultats seront discutés dans le Chapitre IV. Dans le Chapitre V sera décrite la quantification des modes acoustiques dans les petites particules, et l'observation en temps réel du mode radial fondamental. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence de l'environnement et

de la qualité de l'interface particule/matrice sur les processus de relaxation de ce mode, ainsi qu'à un dispositif à haute pression permettant de modifier la qualité de cette interface.

PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DES METAUX NOBLES

Introduction

Le travail réalisé dans cette thèse concerne l'étude, par des méthodes optiques, des mécanismes fondamentaux des interactions électroniques dans des métaux nobles, en particulier l'or et l'argent. Comme pour tout matériau cristallin, on décompose l'étude des métaux nobles en deux grands sous-ensembles : l'étude des propriétés du réseau et celle des électrons (qui peuvent bien sûr dépendre de celles du réseau). Ces dernières sont de toute première importance, car elles régissent en grande partie de nombreuses propriétés physiques et en particulier les caractéristiques optiques. Elles ont été longuement étudiées en régime permanent pour les métaux nobles massifs^{[21],[22]} et confinés^[15] ; de nombreuses études restent à faire en régime non stationnaire. C'est cet aspect que nous avons privilégié car il permet l'étude sélective des interactions électroniques. Après une présentation générale des propriétés optiques et électroniques des métaux nobles, nous discuterons la mise hors d'équilibre du gaz d'électrons libres par absorption d'une impulsion femtoseconde, puis nous présenterons un modèle de retour à l'équilibre basé sur la résolution de l'équation de Boltzmann prenant en compte les interactions entre les électrons et entre les électrons et le réseau. Enfin nous relierons cette dynamique à celle des propriétés optiques du matériau.

I- Propriétés générales des métaux nobles

L'or, l'argent et le cuivre sont des métaux nobles constitués d'atomes ayant la même structure électronique : leurs orbitales d sont remplies et ils possèdent chacun un électron sur une orbitale de type s qui, délocalisés dans le réseau cristallin, formeront les électrons de conduction. Ce réseau cristallin est de type cubique à faces centrées (cfc). Ces caractéristiques générales sont rappelées dans le *Tableau I-1*.

1. Structure de bandes

Ces trois métaux possèdent des structures de bandes similaires, comprenant un ensemble de cinq bandes de valence peu dispersées (dites bandes d car essentiellement formées des niveaux électroniques provenant des orbitales d des atomes) et d'une bande $s-p$ à moitié pleine dite bande de conduction (*Figure I-1*). Cette dernière est quasi parabolique, ce qui justifie le terme couramment employé d'électrons libres pour les électrons de conduction.

La relation de dispersion des électrons de conduction s'écrit donc :

$$E(\vec{k}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.1)$$

Cette expression représente l'écart d'énergie entre le fond de la bande de conduction et un état de vecteur d'onde $\vec{k}$. Pour prendre en compte la dispersion réelle de l'énergie dans le cristal, m ne représente pas la masse réelle d'un électron mais sa masse effective (*Tableau I-2*) définie à partir de la courbure de bande par :

$$m_{eff} = \hbar^2 / (\partial^2 E / \partial k^2) \quad (1.2)$$

Concrètement, nous utiliserons la masse effective déduite de l'étude de la constante diélectrique dans l'infrarouge, qui est principalement déterminée par les transitions optiques à l'intérieur de la bande de conduction^[18]. La courbe de dispersion obtenue avec ce modèle d'électrons quasi-libres reproduit assez bien la structure de bandes réelle (pour la bande de conduction) (cf. *Figure I-2*).

Métal	Structure Atomique	a (Å)	q_{IX} ($\times 10^8 \text{ cm}^{-1}$)	n_c ($\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)
Ag	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	4.08	1.54	5.86
Au	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	4.07	1.54	5.90
Cu	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	3.61	1.74	8.47

Tableau I-1 : Caractéristiques générales des métaux nobles : structure atomique ; pas réticulaire, bord de la première zone de Brillouin dans la direction IX et densité d'électrons de conduction.

La densité d'états autour de l'énergie E dans la bande de conduction est :

$$\frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.3)$$

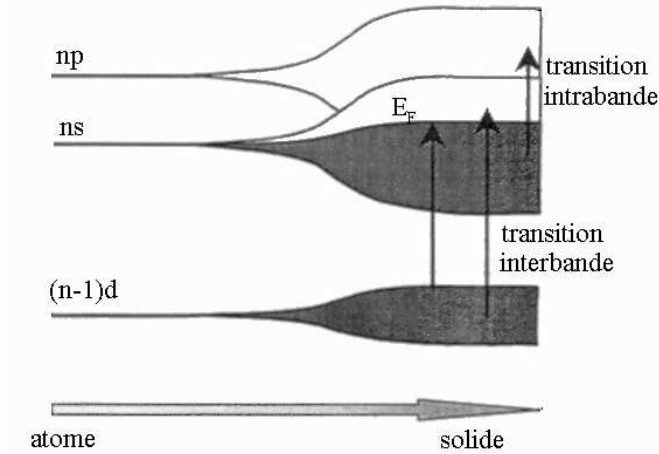


Figure I-1 : Évolution de la structure électronique atomique vers la structure électronique du solide pour les métaux nobles. Dans le cas de l'argent et de l'or, on observe un recouvrement de la bande d de valence et de la bande de conduction.

L'énergie de Fermi E_F est la plus grande des énergies des états occupés à température nulle.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_c)^{2/3} \quad (1.4)$$

En première approximation, on peut supposer que la surface correspondante dans le réseau réciproque est une sphère de rayon k_F . Cette approximation est très bonne en dehors des points L, où la surface de Fermi coïncide alors avec la surface de Brillouin (Figure I-3 (c)).

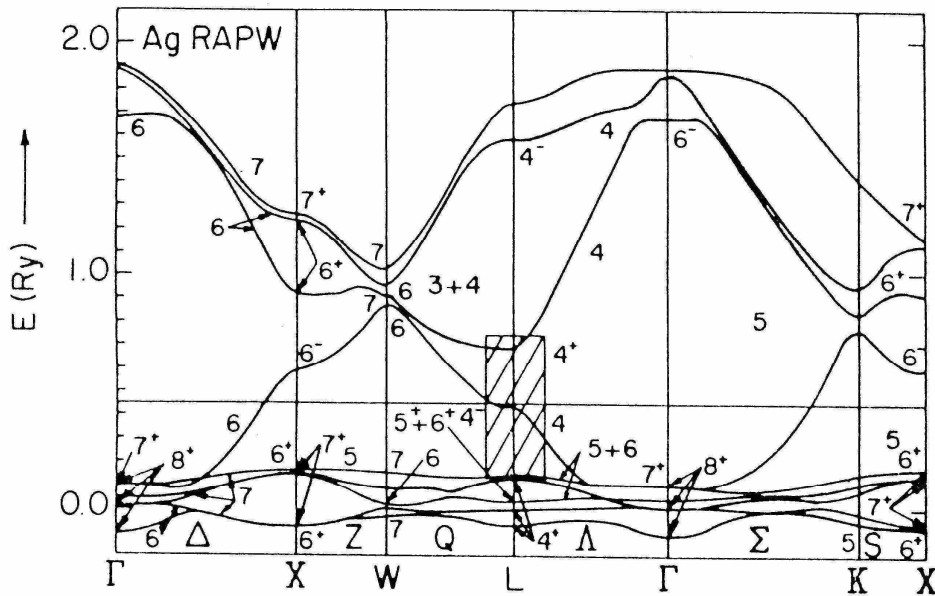


Figure I-2 : Structure de bandes calculée de l'argent^[19] ; la zone hachurée, autour du point L, correspond au seuil des transitions interbandes ; elle sera détaillée dans la suite du chapitre. La droite horizontale correspond au niveau de Fermi.

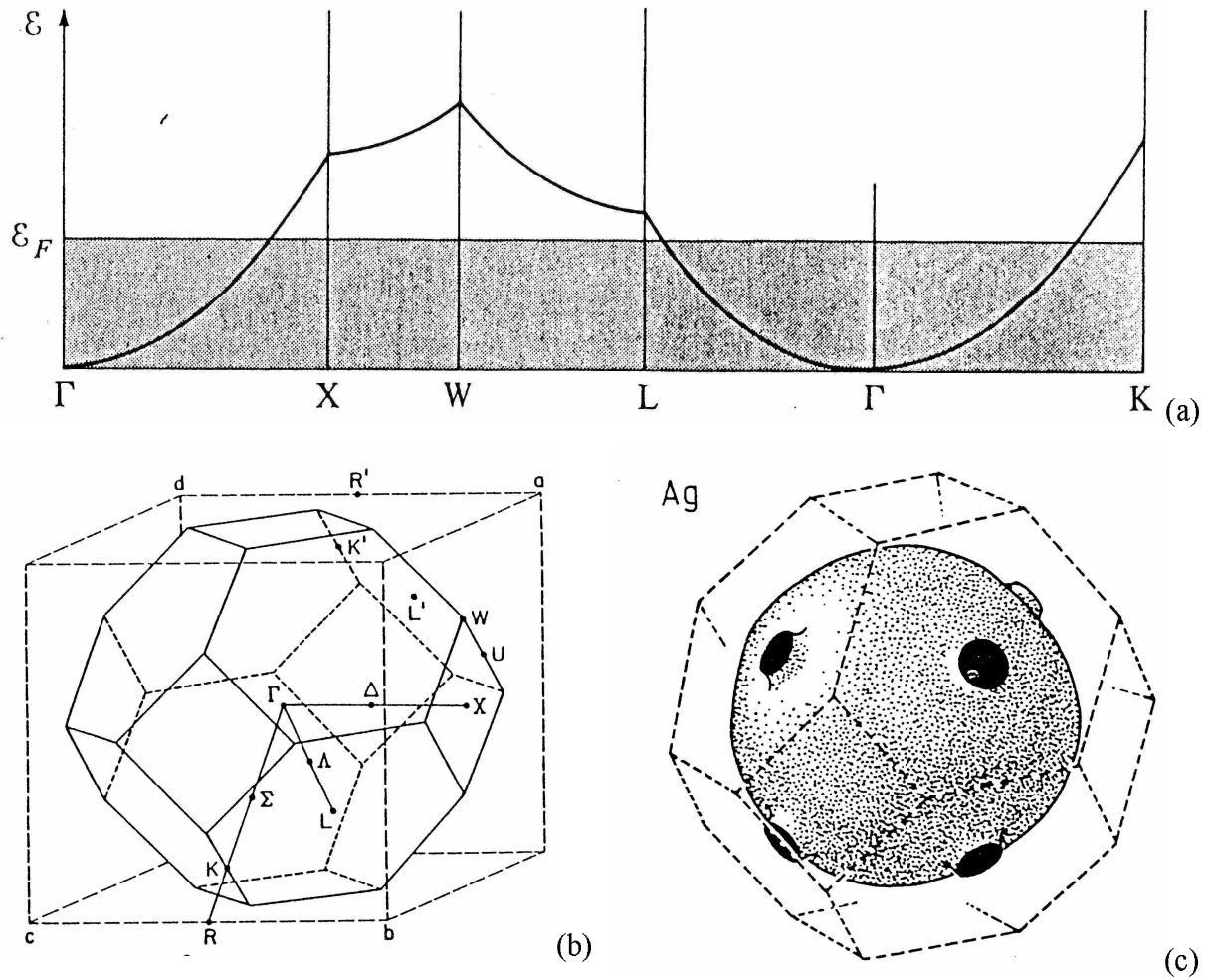


Figure I-3 : (a) Structure de la bande de conduction simplifiée (modèle des électrons quasi-libres) et projetée sur différentes directions ; (b) allure de la première zone de Brillouin ; (c) allure de la surface de Fermi dans la première zone de Brillouin.

La probabilité d'occupation, à la température T , d'un état d'énergie E , est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f_T(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (1.5)$$

où on a assimilé le potentiel chimique à l'énergie de Fermi, ceci étant valable tant que $T \ll T_F (\approx 63800K)$, ce qui est toujours le cas.

La capacité thermique du gaz d'électrons de conduction s'écrit, par définition :

$$C_e = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{+\infty} \epsilon \rho(\epsilon) \frac{\partial f_T(\epsilon)}{\partial T} d\epsilon \quad (1.6)$$

En remarquant que $\frac{\partial(NE_F)}{\partial T} = 0 = \int_0^{+\infty} E_F \rho(\varepsilon) \frac{\partial f_T(\varepsilon)}{\partial T} d\varepsilon$, on réécrit :

$$C_e = \int_0^{+\infty} (\varepsilon - E_F) \rho(\varepsilon) \frac{\partial f_T(\varepsilon)}{\partial T} d\varepsilon \quad (1.7)$$

La dérivée de $f_T(\varepsilon)$ est très piquée autour de E_F , d'où :

$$C_e \approx \rho(E_F) \int_0^{+\infty} (\varepsilon - E_F) \frac{\partial f_T(\varepsilon)}{\partial T} d\varepsilon \quad (1.8)$$

Cette dernière intégrale se calcule analytiquement dans la limite $k_B T \ll E_F$; on trouve :

$$C_e(T) = \frac{\pi^2 N k_B}{2 T_F} T \quad (1.9)$$

Métal	m/m_0	E_F (eV)	v_F ($\times 10^8$ cm/s)	k_F ($\times 10^8$ cm $^{-1}$)	T_F (K)
Ag	1	5,49	1,39	1,20	63800
Au	1	5,53	1,40	1,21	64200
Cu	1,5	4,67	1,05	1,36	54400

Tableau I-2 : Masse effective (définie par rapport à la masse réelle), énergie, vitesse, vecteur d'onde et température de Fermi pour les métaux nobles.

2. Vibrations du réseau : phonons

Les métaux nobles ont des structures cristallines à un seul atome par maille élémentaire ; les modes de vibration sont donc tous de type acoustique, c'est-à-dire ayant une fréquence nulle pour un vecteur d'onde nul. Trois branches existent pour chaque vecteur d'onde : deux branches transverses (notés $T_{1,2}$; la vibration se propage perpendiculairement au mouvement des atomes) et une branche longitudinale (noté L_1 ; direction de propagation et de déplacement des atomes colinéaires). Toutes les vibrations peuvent être décrites en limitant les vecteurs d'onde à la première zone de Brillouin ; il y a donc N modes propres par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal.

La relation de dispersion des phonons est difficile à calculer du fait des interactions entre atomes non consécutifs et des non linéarités dans les potentiels liant ces atomes. Trois modèles simplifiés existent pour décrire cette relation de dispersion :

- Dans le modèle sinusoïdal, seules les interactions linéaires entre plus proches voisins sont prises en compte ; on obtient :

$$\omega_q = \omega_M \left| \sin \frac{q}{2a} \right| \quad (1.10)$$

où a est le pas du réseau dans la direction de propagation $\vec{q}$.

- Le modèle linéaire (ou modèle de Debye) est une approximation du modèle précédent pour les faibles vecteurs d'onde :

$$\omega_q = v_S q \quad (1.11)$$

Cette relation permet de définir la vitesse du son dans la direction de propagation $\vec{q}$ pour la branche (longitudinale ou transverse) considérée. Dans ce modèle, on ajoute souvent une hypothèse d'isotropie ; il est alors nécessaire de limiter les vecteurs d'ondes autorisés de façon à ce que seuls N modes existent ; le plus grand vecteur d'onde accessible est appelé vecteur d'onde de Debye :

$$q_D = (6\pi^2 n)^{1/3} = \sqrt[3]{2} k_F \quad (1.12)$$

La deuxième égalité ne s'applique qu'aux atomes monovalents comme ceux des métaux nobles. Cette définition permet de calculer la fréquence maximale des phonons $\omega_D = v_S q_D$ et par suite la température de Debye, telle que $\hbar \omega_D = k_B T_D$. Au delà de cette température, on peut considérer que tous les modes de phonons sont excités (statistique de Bose-Einstein). Pour l'or et l'argent, elle vaut 170 K et 215 K respectivement. La capacité thermique du réseau est alors donnée par la loi de Dulong et Petit (valable, pour ces deux métaux à température ambiante) :

$$C_L = 3Nk_B \quad (1.13)$$

- Le troisième modèle, dit d'Einstein, correspond à des modes optiques et suppose que tous les phonons ont la même fréquence ω . Appliqué à des modes acoustiques, il donne tout de même de bons résultats et permet en particulier de retrouver la loi de Dulong et Petit.

D'un point de vue expérimental enfin, les relations de dispersion des phonons peuvent être mesurées par diffusion inélastique de neutrons (ceux-ci interagissant essentiellement avec les

noyaux des atomes). Dans le cas de l'argent, le spectre est donné sur la *Figure I-4*, pour les différentes branches et pour différentes directions de propagation.

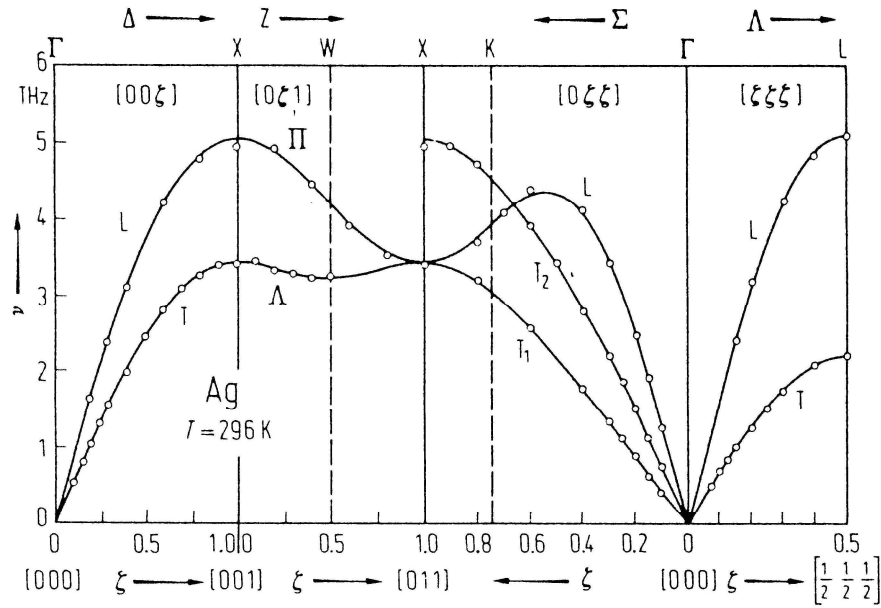


Figure I-4 : Courbe de dispersion des phonons dans l'argent mesurée par méthode de diffusion inélastique de neutrons^[20].

A l'équilibre thermique à une température T_0 , le nombre d'occupation des phonons est donné par la fonction de Bose-Einstein :

$$N_0(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\vec{q}}/k_B T_0} - 1} \quad (1.14)$$

II-Propriétés optiques des métaux massifs

Une onde plane monochromatique de pulsation ω , incidente sur un milieu métallique, induit une polarisation caractérisée grâce à la constante diélectrique complexe, qui se réduit à une fonction scalaire de la pulsation si on néglige l'anisotropie $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La propagation de l'onde est alors régie par l'équation :

$$\vec{\Delta}E + \frac{\omega^2}{C_0^2} \epsilon(\omega) \vec{E} = \vec{0} \quad (1.15)$$

La solution est de type :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[i\omega \left(\frac{\tilde{n}}{C_0} z - t \right) \right] \text{ avec } \tilde{n}^2 = (n + i\kappa)^2 = \epsilon(\omega) \quad (1.16)$$

Elle permet de définir l'indice complexe $\tilde{n}$ du milieu. Le coefficient d'absorption, relatif à l'intensité vaut alors : $\alpha = 2 \frac{\omega}{C_0} \kappa(\omega)$.

Dans les métaux, on distingue deux types d'interactions lumière/matière ; l'un d'eux, dit interbande, concerne les transitions électroniques induites par l'absorption d'un photon entre deux bandes d'énergie, généralement entre la bande de valence et la bande de conduction, l'autre dit intrabande, concerne les transitions électroniques qui ont lieu à l'intérieur même de la bande de conduction. Cette dernière contribution est souvent décrite par le modèle de Drude, les électrons de conduction ayant un comportement d'électrons quasi-libres.

1. Modèle de Drude (électrons de conduction)

On modélise de façon phénoménologique les interactions électrons/électrons et électrons/phonons responsables de la résistivité du métal par une force de frottement fluide de temps caractéristique τ , que l'on exprimera plus souvent en énergie ($\hbar\gamma = \hbar / \tau$). Le mouvement classique d'un électron de masse effective m soumis au champ électrique $\vec{E}$ est alors donné par l'équation de Newton :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{m}{\tau} \vec{v} - e\vec{E}(t) \quad (1.17)$$

En régime stationnaire, la polarisation induite à la fréquence ω s'écrit :

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} = -ne\vec{r} \text{ et permet de définir la constante diélectrique relative } \epsilon(\omega)$$

soit
$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.18)$$

avec $\omega_p^2 = ne^2 / \epsilon_0 m$, fréquence plasma du métal.

Dans le domaine optique, on a $\omega \gg \gamma$, d'où : $\epsilon_1 \approx -\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ et $\epsilon_2 \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma$. Dans l'infrarouge,

l'énergie du photon est très inférieure au seuil des transitions interbandes dans les métaux nobles (*Tableau I-3*) et la contribution interbande de la constante diélectrique est négligeable. La mesure de sa partie réelle ϵ_1 permet donc de déduire ω_p et par suite, la valeur de la masse effective des électrons (cf. § I-1). On retrouve aussi dans le cadre de cette approximation que l'absorption $\alpha = \omega \epsilon_0 \epsilon_2$ est proportionnelle à γ , c'est-à-dire à l'amortissement du mouvement électronique.

Le modèle de Drude, bien que reposant sur une approche classique (a priori peu adaptée au cas des électrons dans un solide) avec une introduction phénoménologique des collisions électroniques, est connu pour donner des résultats tout à fait satisfaisants. La *Figure I-5* permet de comparer ceux-ci avec les valeurs expérimentales dans le cas de l'argent.

Métal	$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\Omega_{ib}$ (eV)	ϵ_0^{ib}
Ag	8,98	3,9	3,7
Au	9,01	2,4	6,7
Cu	8,82	2,1	5,8

Tableau I-3 : Paramètres caractéristiques de la structure de bandes (fréquence plasma, seuil des transitions interbandes et constante diélectrique interbande à fréquence nulle) pour trois métaux nobles.

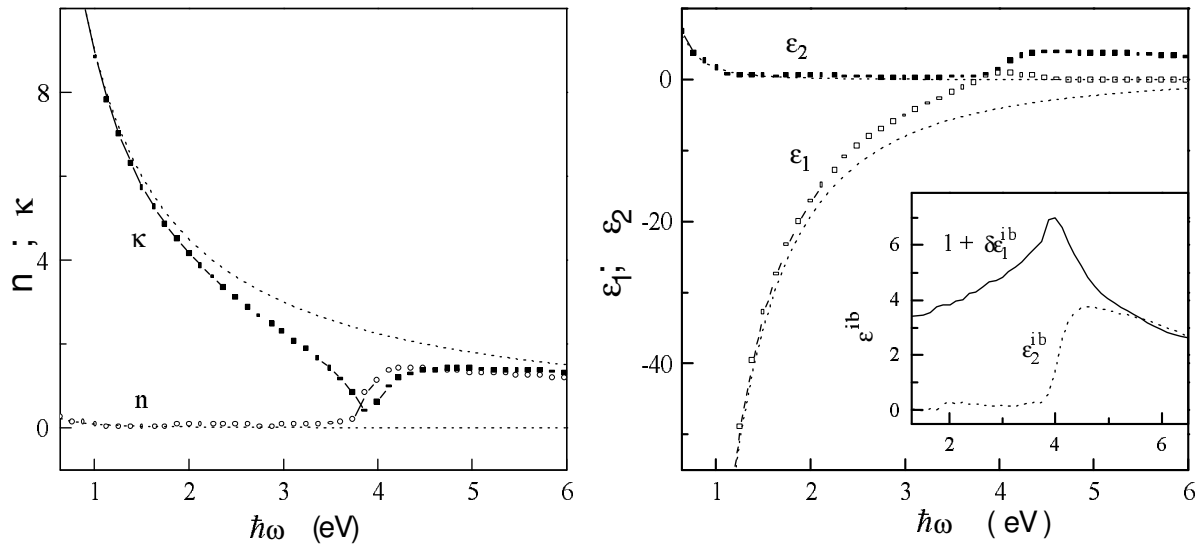


Figure I-5 : Parties réelle et imaginaire de l'indice complexe (n et κ) et de la constante diélectrique (ϵ_1 et ϵ_2) mesurées dans l'argent^[21]. Les pointillés correspondent à la contribution intrabande estimée par le modèle de Drude. L'insert représente la partie interbande déduite de ces mesures^[22].

De façon générale, τ dépend de la fréquence ω et il est alors important de distinguer le temps de collision optique $\tau(\omega)$ et le temps de collision statique $\tau(0)$ qui régit les propriétés du métal en régime continu (conductivité par exemple). Le premier correspond à des collisions à trois particules (nécessaires pour assurer à la fois la conservation de l'impulsion et de l'énergie) : un photon, un électron et un phonon par exemple, et le second à des collisions à deux corps : électron/électron ou électron/phonon. Les ordres de grandeur de ces deux constantes de temps sont assez proches à température ambiante, mais leurs dépendances en fonc-

tion de la température électronique T_e sont très différentes. En effet, pour une énergie de photon $\hbar\omega$ grande devant l'énergie thermique $k_B T_e$, le taux de collisions optique sera peu sensible à la distribution électronique autour du niveau de Fermi ; à l'inverse, les collisions à deux corps sont, à cause des effets de blocage de Pauli, localisées autour du niveau de Fermi et donc très sensibles à la température électronique. Dans les deux cas cependant, c'est l'interaction électrons/phonons (ou électrons/surfaces pour les milieux confinés) qui est prépondérante. Les dépendances en fonction de la température du réseau (ou de la température du système thermalisé) de ces deux types d'interactions sont très proches car déterminées par la population des phonons.

2. Description quantique de l'absorption

La description classique (modèle de Drude) de l'absorption intrabande fait intervenir un temps de relaxation $\tau(\omega)$ phénoménologique dont la valeur n'est pas prévue par ce modèle. De même, la contribution interbande de l'absorption n'est pas prise en compte. La description microscopique quantique de l'absorption de la lumière permet d'introduire et de modéliser ces deux points.

La conservation simultanée de l'énergie et de l'impulsion lors de l'absorption d'un photon impose, d'un point de vue microscopique, que ce processus fasse intervenir trois corps. En plus du photon, les deux particules matérielles peuvent être deux électrons ou un électron et un phonon. C'est ce deuxième processus qui est prépondérant à température ambiante.

a. Absorption assistée par les phonons

Les différents mécanismes d'absorption d'un photon par un électron libre (bande de conduction supposée parabolique) assistés par un phonon sont illustrés sur la *Figure I-6*. Les cas 1 et 2 correspondent à l'absorption d'un photon (création d'un état virtuel) suivie de l'absorption (respectivement l'émission) d'un phonon. Les cas 3 et 4 font d'abord intervenir le processus lié au phonon, puis l'absorption du photon. Enfin, les cas 5 à 8 sont les symétriques des précédents pour l'émission d'un photon. Le vecteur d'onde du photon est bien plus faible que celui des électrons ($\lambda_{opt} \approx 0,5 \mu m$ alors que la longueur d'onde de De Broglie de l'électron est de quelques angströms) et sera négligé dans le processus (transitions verticales). L'absorption α , par l'ensemble des porteurs libres, d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ s'écrit :

$$\alpha = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dz} = \frac{n}{CN} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} \pm \vec{q}}^{(2)} = \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \gamma_{e-ph} \quad (1.19)$$

où $\vec{k}$ représente le vecteur d'onde de l'électron, $\vec{q}$ celui du phonon, n la densité d'électrons libre et N le nombre de photons dans le faisceau. $W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} \pm \vec{q}}^{(2)}$ est la probabilité de transition entre l'état de vecteur d'onde $\vec{k}$ et l'état de vecteur d'onde $\vec{k} \pm \vec{q}$ en passant par un état virtuel intermédiaire, donnée par la règle d'or de Fermi au second ordre.

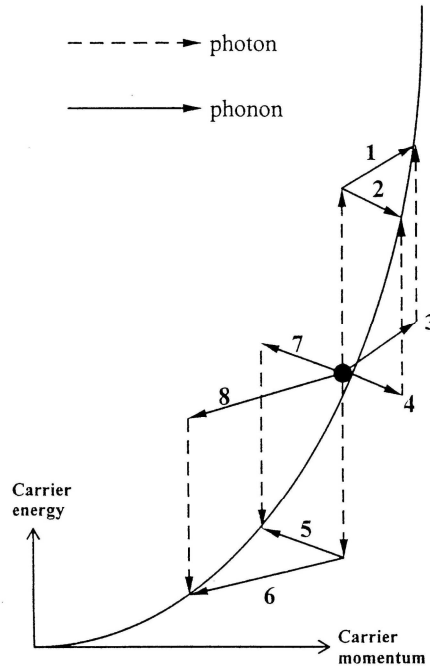


Figure I-6 : Absorption d'un photon par un électron de la bande de conduction, assistée par un phonon.

Les états initial et final sont couplés par un hamiltonien de perturbation somme de l'hamiltonien d'interaction lumière/matière $H_\omega = \vec{A} \cdot \vec{p}$ et de l'hamiltonien d'interaction électron/phonon. Ce dernier peut s'exprimer dans l'approximation du potentiel de déformation Ξ qui relie le changement d'énergie du fond de la bande de conduction à une déformation unitaire du réseau. En effet, lors d'une vibration réticulaire (phonon), le potentiel périodique du réseau est modifié et la structure de bandes est altérée. C'est l'origine de l'interaction électron/phonon. L'approximation du potentiel de déformation, valable près du centre de la zone de Brillouin, est très grossière dans le cas des métaux, mais permet cependant une bonne estimation de γ_{e-ph} en utilisant une valeur effective de Ξ .

Finalement, après intégration sur tous les états de la première zone de Brillouin, et en supposant une bande de conduction parabolique, on obtient^[23] pour $\gamma_{e-ph}(\omega)$:

$$\gamma_{e-ph}(\omega) = \frac{G_{ph}}{\hbar\omega} \int_0^{+\infty} \sqrt{E(E+\hbar\omega)} f(E) [1-f(E+\hbar\omega)] dE \quad (1.20)$$

$$\text{avec } G_{ph} = \frac{m_e^2 k_F^4 \Xi^2}{3\pi^3 \hbar^4 \rho n_c} \int_0^\pi \sin \theta (1 - \cos \theta)^2 \frac{(1 + 2N_q)}{\omega_q} \bigg|_{q=\sqrt{2(1-\cos\theta)}k_F} d\theta$$

Dans le cas où la température est grande devant la température de Debye, la constante G_{ph} est quasiment proportionnelle à la température du réseau T_L car $N_q \approx \frac{k_B T_L}{\hbar \omega_q}$.

b. Absorption assistée par un deuxième électron

Les collisions à trois corps, un photon et deux électrons contribuent aussi aux processus d'absorption intrabande, mais de façon beaucoup plus faible. L'impulsion des photons étant négligeable par rapport à celle des électrons, la transition optique est verticale et le rôle du deuxième électron est de fournir l'impulsion manquante pour que la loi de dispersion parabolique puisse être vérifiée. Cependant, les collisions électron/électron normales se font sans changement de l'impulsion totale du gaz d'électrons ce qui les rend inefficaces pour l'absorption d'un photon. Seules contribuent les collisions dites *umklapp*, c'est-à-dire celles où le vecteur d'onde est conservé à un vecteur du réseau réciproque près^[26]. L'étude détaillée de ces processus d'absorption à deux électrons a été effectuée par Gurzhi et ses collaborateurs et conduit au taux de diffusion suivant^{[24], [25]} :

$$\gamma_{ee}(\omega, T_e) = \gamma_{ee}^0 \left[1 + \left(\frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T_e} \right)^2 \right] \quad (1.21)$$

$$\text{avec } \gamma_{ee}^0 = \omega_p \left(\frac{k_B T_e}{\hbar \omega_p} \right)^2$$

La dépendance en température expérimentale de γ_{ee}^0 est bien reproduite par l'expression calculée. On peut réécrire : $\gamma_{ee} = a + bT_e^2$ avec $a = \frac{\omega_p}{4\pi^2} \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^2$ et $b = \omega_p \left(\frac{k_B}{\hbar \omega_p} \right)^2$. On retrouve alors que pour les fréquences optiques ($\hbar\omega \gg k_B T_e$), la partie dépendant de la température

est faible, alors que pour les faibles fréquences on trouve $\gamma_{ee} \propto T_e^2$ (cf. §.II-1)^[26] Les valeurs expérimentales absolues de γ_{ee} sont cependant différentes de celles calculées et sont mieux reproduites si on remplace l'estimation théorique de γ_{ee}^0 par le taux de diffusion électron/électron en régime continu obtenu expérimentalement par des mesures de résistivité^[27].

c. Taux de diffusion optique global pour les porteurs libres

Le taux de diffusion global est la somme des deux contributions électrons/phonons et électrons/électrons calculées précédemment. Il dépend de la fréquence de l'onde électromagnétique incidente et des températures du réseau et du gaz d'électrons.

Dans une situation totalement thermalisée ($T_e = T_L$), ce temps peut être estimé grâce à des mesures optiques dans des films minces. Par exemple, pour l'argent et pour une radiation dans le bleu ($\hbar\omega = 3$ eV), on trouve^[28] $\tau = 17$ fs $\Leftrightarrow \hbar\gamma = 40$ meV. À partir de mesures précises de résistivité en fonction de la température, on peut extraire la contribution purement électronique. On trouve $\hbar\gamma_{ee} \approx 4$ meV^{[27],[29],[30]}. Ainsi, à température ambiante, la contribution électron/électron représente à peine 10% du taux de collision optique total. Cette faible valeur est liée à ce que seuls les processus *umklapp* interviennent dans la contribution due aux collisions électron/électron.

d. Contribution interbande

Le modèle de Drude ainsi que les modèles quantiques développés dans les paragraphes précédents ne prennent en compte que les électrons libres. Dans les métaux, comme dans d'autres solides, la majorité des électrons restent liés à leur atome d'origine et sont décrits par des bandes énergétiques remplies. Si le photon incident possède une énergie suffisante pour faire passer l'électron d'une bande pleine à une bande partiellement vide (en général de la bande de valence à la bande de conduction), alors l'absorption interbande est possible. L'énergie de seuil dans le cas de l'argent par exemple, se situe dans le domaine de l'ultraviolet. De façon générale, elle est proche du visible pour l'ensemble des métaux nobles (*Tableau I-3*). Ce type d'absorption ne peut se décrire que par une théorie quantique. Cependant, même dans le cas où l'énergie du photon n'est pas suffisante pour induire des transitions, la partie réelle de la constante diélectrique interbande est affectée par ces transitions virtuelles (relations de Kramers-Krönig). La théorie de Lindhard^{[31],[32]} (en fait partiellement due à Bardeen^[33]) de la constante diélectrique permet de décrire ces processus. Nous allons en exposer les grandes lignes ici.

Nous décrivons l'onde électromagnétique incidente par une onde plane faiblement amortie de pulsation ω et de vecteur d'onde $\vec{q}$. Le changement d'énergie potentielle que cette onde induit pour les électrons sera traité par une méthode perturbative ; il s'écrit :

$$\delta U(\vec{r}, t) = U e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} e^{-\alpha t} + c.c. \quad (1.22)$$

Un état propre de la bande n de vecteur d'onde $\vec{k}$ dans le système non perturbé est noté $|\vec{k}, n\rangle$. Il est représenté dans l'espace réel par une fonction d'onde de Bloch dont l'expression générale est : $|\vec{k}, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\vec{k}, n}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$. Sous l'effet de la perturbation, la base des états propres est modifiée, et les nouveaux états propres s'écrivent au premier ordre :

$$|\psi_{\vec{k}, n}\rangle = |\vec{k}, n\rangle + \sum_{n'} b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) |\vec{k} + \vec{q}, n'\rangle \quad (1.23)$$

On évalue le coefficient $b_{\vec{k}+\vec{q}}(t)$ en appliquant la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre^[34] :

$$b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) = \frac{1}{i\hbar} e^{-iE_{\vec{k}+\vec{q}, n'} t / \hbar} \int e^{i(E_{\vec{k}+\vec{q}, n'} - E_{\vec{k}, n}) t / \hbar} \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | \delta U(t) | \vec{k}, n \rangle dt \quad (1.24)$$

soit

$$b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) = \frac{\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | \delta U(t) | \vec{k}, n \rangle}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k}+\vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} e^{-iE_{\vec{k}, n} t / \hbar} \quad (1.25)$$

Cette modification des fonctions d'ondes des électrons induit une modification de la répartition des charges dans le solide, et, en supposant que les charges positives dues aux ions sont réparties uniformément (modèle du *jellium*), on déduit :

$$\begin{aligned} \delta\rho(\vec{r}, t) &= e \sum_{\vec{k}, n} f(\vec{k}, n) \cdot \left[|\psi_{\vec{k}, n}(\vec{r}, t)|^2 - 1 \right] \\ &= \frac{e}{V} \sum_{\vec{k}, n, n'} f(\vec{k}, n) \left\{ \left[u_{\vec{k}, n}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} + b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}^*(t) u_{\vec{k}+\vec{q}, n'}^* e^{-i(\vec{k}+\vec{q}) \cdot \vec{r}} \right] \right. \\ &\quad \left. \cdot \left[u_{\vec{k}, n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) u_{\vec{k}+\vec{q}, n} e^{i(\vec{k}+\vec{q}) \cdot \vec{r}} \right] - 1 \right\} \\ &\approx \frac{e}{V} \sum_{\vec{k}, n, n'} f(\vec{k}, n) \left\{ u_{\vec{k}+\vec{q}, n'}^* u_{\vec{k}, n} b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} + u_{\vec{k}+\vec{q}, n}^* u_{\vec{k}, n} b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}^*(t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right\} \end{aligned} \quad (1.26)$$

où l'on a négligé les termes du second ordre.

Pour obtenir la variation de densité de charge, on utilise l'expression (1.25) en n'omettant pas la partie conjuguée qui permettra d'assurer que $\delta\rho$ est réelle. On trouve :

$$\delta\rho = eU \sum_{\vec{k}, n, n'} f(\vec{k}, n) \left[\frac{\left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} + \frac{\left| \langle \vec{k} - \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} - \vec{q}, n'} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} + c.c.$$

En effectuant le changement de variable $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}$ dans le second terme, on peut écrire :

$$\delta\rho = eU \sum_{\vec{k}, n, n'} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} + c.c. \quad (1.27)$$

où la sommation s'effectue sur tous les états $\vec{k}$ occupés ou non.

Le raisonnement ne peut s'arrêter à ce stade, car les inhomogénéités de charges calculées précédemment vont à leur tour donner naissance à un potentiel électrique $\delta\Phi$ susceptible d'agir sur le système. La relation entre densité de charge et potentiel est donnée par l'équation de Poisson :

$$\Delta(\delta\Phi) = -\frac{\delta\rho}{\epsilon_0} \quad (1.28)$$

On fait l'hypothèse que les variations de potentiel auront les mêmes dépendances spatiales et temporelles que les variations de densité de charge, c'est-à-dire qu'on peut écrire :

$$\delta\Phi = \Phi e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} + c.c. \quad (1.29)$$

En introduisant le résultat (1.27), on déduit alors :

$$-q^2 \Phi = -\frac{eU}{\epsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n'} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.30)$$

Ce potentiel va, à nouveau induire une réorganisation des charges et ainsi de suite. Pour obtenir la solution dite « auto-consistante » il faut supposer que le potentiel δU utilisé dès le début est en fait la somme du potentiel extérieur appliqué δV et du potentiel induit par les charges.

$$\delta U(\vec{r}, t) = \delta V(\vec{r}, t) + e\delta\Phi(\vec{r}, t)$$

L'équation auto-consistante se met alors sous la forme :

$$U = V + \left\{ U \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n'} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar \omega - i\hbar \alpha} \right\} U$$

ce qui permet de définir une constante diélectrique relative $\epsilon(\omega, \vec{q})$:

$$U(\omega, \vec{q}) = \frac{V(\omega, \vec{q})}{\epsilon(\omega, \vec{q})} \quad (1.31)$$

Soit :

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n'} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar \omega - i\hbar \alpha} \quad (1.32)$$

Cette expression générale de la constante diélectrique d'un solide est connue sous le nom de formule de Lindhard. La contribution interbande à la constante diélectrique s'obtient en imposant que les bandes de départ et d'arrivée soit distinctes, et en prenant la limite $\alpha = 0$ grâce à

la relation $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \text{Im} \left(\frac{1}{x + i\alpha} \right) = -\pi \delta(x)$.

$$\delta \epsilon^{ib}(\omega, \vec{q}) = - \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n' \neq n} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar \omega - i\hbar \alpha} \quad (1.33)$$

Remarques :

- Le problème de l'introduction phénoménologique de l'amortissement α pour tenir compte de la largeur naturelle des transitions a été discuté par Mermin^[35], Quinn^[36] et Kim^[37] et leurs collaborateurs.
- Le raisonnement fait jusqu'ici permet tout aussi bien de donner la contribution intrabande, ($n = n'$) ; on trouve :

$$\epsilon^{intra}(\omega, \vec{q}) = 1 - \frac{e^2}{q^2 V \epsilon_0} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k}) - f(\vec{k} + \vec{q})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k} + \vec{q}} + \hbar \omega - i\hbar \alpha} \quad (1.34)$$

La partie réelle de cette expression peut se ramener à une expression similaire à celle du modèle de Drude dans la limite $\omega \gg \gamma$, c'est-à-dire pour une fréquence optique sous le seuil des transitions interbandes, mais grande devant le taux d'amortissement. On réécrit alors (1.34) sous la forme :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{intra}(\omega, \vec{q}) = & 1 - \frac{e^2}{q^2 V \varepsilon_0} \left[\sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega} - \frac{f(\vec{k})}{E_{\vec{k}-\vec{q}} - E_{\vec{k}} + \hbar\omega} \right] \\ & 1 - \frac{e^2}{q^2 V \varepsilon_0} \left[\sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k}) [E_{\vec{k}-\vec{q}} + E_{\vec{k}+\vec{q}} - 2E_{\vec{k}}]}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega)(E_{\vec{k}-\vec{q}} - E_{\vec{k}} + \hbar\omega)} \right] \end{aligned} \quad (1.35)$$

et, dans la mesure où $\hbar\omega$ est bien plus grand que toutes les différences d'énergie mises en jeu (le vecteur d'onde q du photon est quasi nul à l'échelle de la zone de Brillouin), on déduit :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{intra}(\omega, \vec{q}) = & 1 - \frac{e^2}{q^2 V \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k})}{(\hbar\omega)^2} \left(q^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) \\ = & 1 - \frac{\hbar^2 n e^2}{\hbar^2 \omega^2 m \varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \end{aligned} \quad (1.36)$$

Cette expression est bien similaire à l'expression obtenue dans le modèle de Drude. On ne peut cependant pas retrouver la partie imaginaire, car dans les deux modèles l'amortissement est introduit de façon phénoménologique^{[18],[35]}.

Dans la mesure où le vecteur d'onde du photon est en général négligeable par rapport à celui des électrons, on utilise souvent la limite $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$ des formules (1.33) et (1.34). La dépendance en fréquence est en revanche fondamentale.

Dans les métaux nobles, les transitions interbandes de plus basse énergie sont dominées par les transitions de la bande de valence d de plus haute énergie vers la bande de conduction (*Figure I-2*). Les énergies de seuil correspondantes sont données dans le *Tableau I-3* et correspondent aux premières transitions possibles entre les bandes d et les états électroniques inoccupés au voisinage du niveau de Fermi. Ce seuil, et l'absorption au voisinage de celui-ci sont donc déterminés par la distribution électronique et seront modélisés au § III-6.

D'un point de vue expérimental, la contribution interbande s'obtient par soustraction de la partie intrabande estimée par le modèle de Drude (*Figure I-5*). Pour les hautes fréquences (domaine visible et au delà) cette méthode donne de bons résultats car la partie intrabande reste faible ($\propto \omega^{-2}$ et ω^{-3} pour les parties réelle et imaginaire respectivement). Dans l'infrarouge en revanche, cette méthode est plus discutable et l'extrapolation de ε_1 au cas statique ($\omega = 0$) en particulier, ne peut se faire par cette méthode. Il est alors préférable de mesurer avec précision l'absorption pour tout le spectre, d'en déduire ε_2^{ib} et de calculer

$\epsilon_1^{ib}(\omega)$ grâce aux relations de Kramers-Krönig^{[22],[38]}. C'est cette méthode qui a été utilisée pour obtenir les valeurs de $\epsilon_1^{ib}(0)$ dans le *Tableau I-3*.

III- Propriétés optiques des métaux confinés

Les propriétés optiques des systèmes composites, formés de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice, possèdent des caractéristiques reflétant les effets de confinement qui affectent le métal. Le confinement diélectrique est responsable de l'apparition d'une résonance caractéristique au sein du gaz d'électrons libres (absorption intrabande), appelée résonance plasmon de surface. Le confinement quantique induit des modifications de certaines propriétés de cette résonance plasmon et a priori, de la structure de bandes du métal. Contrairement aux semi-conducteurs, ces effets sont relativement faibles pour les tailles considérées ici (rayons supérieurs à 1 nm) et seront traités comme des corrections du modèle massif.

1. Résonance plasmon de surface

a. Confinement diélectrique

Les échantillons utilisés pour ce travail sont composés de nanoparticules métalliques sphériques d'argent ou d'or plongées dans une matrice diélectrique, transparente aux longueurs d'onde étudiées, de constante diélectrique réelle ϵ_m . Le rayon des nanoparticules est supposé très petit devant la longueur d'onde optique (approximation statique, $R \ll \lambda$). La quantité de métal présente dans ces matériaux composites est caractérisée par la fraction volumique p telle que : $p = V_{\text{métal}}/V_{\text{tot}}$. Elle est typiquement comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} . La dilution est donc suffisante pour que l'on puisse supposer les particules indépendantes du point de vue des interactions électromagnétiques.

L'interaction d'une onde électromagnétique avec un tel milieu est décrite de façon générale par la théorie de Mie^[39]. Cependant, pour des sphères suffisamment petites ($R \leq 50\text{nm}$), ce qui correspond aux systèmes que nous avons étudiés, on peut ne garder que les termes dipolaires électriques dans l'expression du champ électrique diffusé par les particules, c'est-à-dire négliger les inhomogénéités de champ à l'intérieur d'une particule. On se ramène alors à un problème beaucoup plus simple, de type électrostatique, de polarisation d'une sphère métallique dans un champ uniforme. Le champ total dans la matrice est la somme du champ incident et du champ diffusé par les particules. Le milieu composite est alors traité de façon globale, en introduisant une constante diélectrique effective. C'est la théorie de Maxwell-Garnett^[40].

On suppose que la particule métallique est soumise au champ électrique local, somme du champ appliqué et du champ dû aux autres sphères, donné par la formule de Lorentz :

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}_S}{3\epsilon_m\epsilon_0} \quad (1.37)$$

où $\vec{P}_S$ est la polarisation du milieu due aux sphères.

En appliquant les relations de continuité pour le vecteur déplacement électrique à la frontière entre la sphère métallique et le diélectrique, on déduit que le dipôle induit dans cette sphère par le champ local s'écrit :

$$\vec{p} = 4\pi\alpha^3\epsilon_0\epsilon_m\left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\right)\vec{E}_l \quad (1.38)$$

où ϵ est la constante diélectrique complexe du métal dans la nanoparticule.

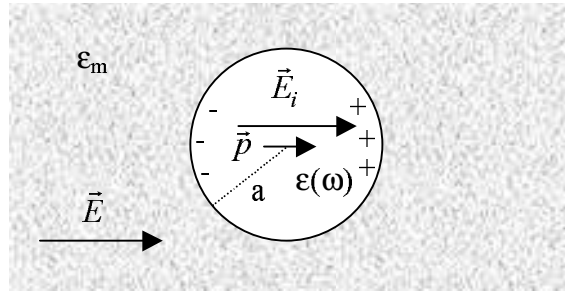


Figure I-7 : Schéma de principe de calcul du champ diffusé par une particule métallique sphérique de rayon a dans la théorie de Maxwell-Garnett.

La polarisation totale du milieu composite, somme de la polarisation due aux particules métalliques et de celle due à la matrice diélectrique s'écrit alors :

$$\vec{P} = \vec{P}_S + \vec{P}_0 = p \cdot \frac{\vec{P}}{\frac{4}{3}\pi\alpha^3} + \epsilon_0(\epsilon_m - 1)\vec{E} \quad (1.39)$$

La constante diélectrique effective $\tilde{\epsilon}$, définie par : $\epsilon_0\tilde{\epsilon}\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}$, s'écrit alors au premier ordre en p :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_m + 3p\epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.40)$$

Il est à noter que l'approximation du premier ordre revient en fait à supposer que le champ local et le champ macroscopique sont quasiment égaux.

Dans un développement limité à l'ordre le plus bas en p , les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective s'écrivent finalement :

$$\begin{cases} \tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_m \\ \tilde{\epsilon}_2 = 9p\epsilon_m^2 \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \end{cases} \quad (1.41)$$

La partie réelle correspond donc à la constante diélectrique de la matrice seule, tandis que la partie imaginaire est proportionnelle à celle du métal et à la fraction volumique.

On peut en déduire le coefficient d'absorption global du milieu composite :

$$\alpha(\omega) = \frac{9pn_m^3}{C} \frac{\omega\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (1.42)$$

Comme nous l'avons vu au § II-1, la partie réelle de la constante diélectrique d'un métal est négative ; il est donc possible que le dénominateur de l'expression (1.42) passe par un minimum pour une certaine fréquence Ω_R lorsque la condition (1.43) est réalisée.

$$\epsilon_1(\Omega_R) + 2\epsilon_m = 0 \quad (1.43)$$

(Cette condition de résonance suppose que la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est peu dispersée.)

L'absorption augmente fortement dans ce cas ; c'est la résonance plasmon de surface (RPS).

La résonance plasmon de surface correspond à un effet purement diélectrique et ne fait pas intervenir une éventuelle quantification des états électroniques. Cependant, la constante diélectrique ϵ qui apparaît ici est celle du métal dans la nanoparticule et peut donc être modifiée par rapport au métal massif par le confinement quantique. Avant d'aborder ce point, nous allons discuter quelques propriétés générales de la RPS.

b. Caractéristiques de la résonance plasmon de surface

La résonance plasmon correspond à une très forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la particule. Du point de vue classique, ce champ induit une oscillation du nuage électronique. La fréquence Ω_R correspond à la fréquence propre d'oscillation du système. L'existence de cette résonance est due aux conditions aux limites imposées aux champs sur les surfaces d'où son nom. Elle se distingue en cela de la résonance plasma du matériau massif. Cette résonance ne concerne pas que les électrons de conduction, mais aussi les électrons liés (cf. (1.43)) de part leur contribution à $\epsilon_1(\Omega_R)$, terme interbande de la constante diélectrique.

que (cf. *Tableau I-3*). D'un point de vue physique, ceci correspond au fait que l'oscillation de la densité de charges concerne à la fois les électrons libres et les électrons de valence.

En utilisant l'approximation de Drude pour la partie intrabande de la constante diélectrique ($\epsilon_1 \approx \epsilon_1^{ib} - \omega_p^2 / \omega^2$), on déduit de (1.43) une formule implicite de la position de la RPS :

$$\Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\epsilon_m}} \quad (1.44)$$

Ainsi, pour des métaux similaires du point de vue des électrons de conduction comme l'or et l'argent, et pour une même matrice, la RPS est déplacée autour de 2 eV par la contribution des électrons liés pour le premier et autour de 3 eV pour le second (cf. Chapitre II).

Dans le cas de l'argent, nous verrons que cette résonance est alors très nettement séparée de l'absorption interbande (seuil autour de 4 eV) et apparaît comme une exaltation de l'absorption intrabande, très faible à ces énergies dans le matériau massif (cf. *Figure I-5*). Cette caractéristique fait des nanocristaux d'argent des candidats de choix, pour l'étude sélective de la RPS elle-même ou de celle des effets de confinement détectables sur les transitions interbandes.

La condition (1.43) n'implique a priori pas de dépendance en taille de la position de la RPS pour peu que la constante diélectrique du métal n'en dépende pas non plus. C'est ce qui est vérifié expérimentalement pour des rayons intermédiaires (entre 2 et 20 nm) car les effets de confinement quantique sont négligeables et la structure de bandes reste inchangée. Pour des tailles plus faibles, la modification de la distribution des électrons libres et liés au voisinage de la surface des nanoparticules conduit à un faible déplacement vers le bleu de la RPS pour les métaux nobles^{[41], [42]}. Il est à noter que les contributions des électrons libres et liés tendent à déplacer la RPS dans des directions opposées. Dans le cas des métaux alcalins pour lesquels cette dernière devient négligeable, un déplacement vers le rouge est observé^{[43], [44]}. Pour les grandes tailles, la RPS se déplace vers le rouge ; l'approximation quasi-statique n'est alors plus valable et il faut prendre en compte certains termes multipolaires dans la théorie de Mie pour expliquer cet effet.

On peut, à ce stade, définir la largeur de la raie plasmon à l'aide du taux de collision électronique global $\gamma'(\omega)$. On peut en effet écrire la constante diélectrique sous la forme:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma'(\omega) \end{cases} \quad (1.45)$$

Dans le cas de l'argent, où la RPS est nettement séparée des transitions interbandes, on peut négliger la dispersion de la constante diélectrique interbande ε_1^{ib} et du taux de collision γ' . En substituant les expressions (1.45) dans (1.42), on montre alors que la RPS a une forme quasi lorentzienne de largeur γ' :

$$\alpha(\omega) \approx \frac{9pn_m^3}{C_0\omega_p^2} \frac{\omega^2\Omega_R^4\gamma'_R}{\left(\omega^2 - \Omega_R^2\right)^2 + \left(\frac{\gamma'_R\Omega_R^2}{\omega}\right)^2} \quad (1.46)$$

Dans les cas de l'or ou du cuivre, où la RPS est beaucoup plus proche des transitions interbandes, cette approximation n'est plus du tout valable ; la raie n'a plus une forme quasi lorentzienne et il est difficile de définir une largeur. Le terme γ' prend en compte toutes les formes de collisions électroniques, y compris celles, spécifiques aux nanoparticules, induites par la présence des surfaces.

2. Confinement électronique dans une sphère métallique

Si les effets de confinement quantique sont très importants à des tailles nanométriques pour les particules de semi-conducteur (confinement des excitons dont le rayon de Bohr devient comparable à la taille de la particule et confinement des états électroniques de faible nombre quantique, proches du centre de la zone de Brillouin), ces effets sont nettement moins importants pour les particules métalliques. Pour ces dernières en effet, la densité électronique est beaucoup plus élevée ; les propriétés électriques et optiques étant reliées à la réponse des électrons au voisinage du niveau de Fermi, des états de grand nombre quantique interviennent et on peut à nouveau introduire un continuum d'états et utiliser une approche semblable au milieu massif (au moins pour $R \geq 1 \text{ nm}$)^[39]. Les effets de taille apparaissent comme des corrections et, dans les propriétés optiques, se manifestent par une augmentation de la partie imaginaire de la constante diélectrique intrabande avec une loi en $1/R$. Cet effet s'interprète de deux façons, l'une faisant appel à un point de vue classique et l'autre à son équivalent quantique.

a. Constante diélectrique intrabande : approche classique

Le confinement peut être pris en compte dans le modèle de Drude en introduisant un terme effectif de collision des électrons libres avec les surfaces. Lorsque la taille de la particule est plus faible que le libre parcours moyen des électrons (30 nm dans le cas de l'argent), la fréquence de collision avec les surfaces d'une sphère de rayon R est proportionnelle à v/R , où v est la vitesse de l'électron. Ces collisions s'effectuant sans ou avec un faible échange d'énergie, seuls les électrons proches du niveau de Fermi peuvent y contribuer (du fait du principe d'exclusion de Pauli, des états finals libres doivent exister pour permettre la collision). La vitesse v peut donc être prise égale à v_F avec un facteur correctif de l'ordre de l'unité. Le taux de collision total s'écrit alors :

$$\gamma = \gamma_0 + g \frac{v_F}{R} \quad (1.47)$$

où γ_0 est le terme de collisions électroniques intrinsèque (électron/électron et électron/phonon) similaire au massif et éventuellement modifié par le confinement. On suppose alors que la contribution intrabande à $\epsilon(\omega)$ est donnée par une expression de type Drude (1.18) avec un taux de collisions donné par (1.47). La largeur Γ de la résonance plasmon de surface devient alors :

$$\Gamma = \gamma'(\Omega_R) = \frac{\omega^3}{\omega_p^2} \epsilon_2^{ib}(\Omega_R) + \gamma_{e-ph}(\Omega_R) + \gamma_{e-e}(\Omega_R) + g_s(\Omega_R) \frac{v_F}{R} \quad (1.48)$$

Cette dépendance de Γ en fonction du rayon est vérifiée expérimentalement^{[1], [15]}.

b. Constante diélectrique intrabande : approche quantique

Dans le modèle le plus simple, le potentiel vu par un électron dans une sphère métallique de petite taille est le potentiel périodique du cristal massif, limité par un puits de potentiel infini correspondant aux limites de la sphère. Le terme supplémentaire de ϵ_2 dû aux interactions avec les surfaces étant essentiellement dû aux électrons de conduction, nous ne tiendrons pas compte de la structure de bandes du métal et considérerons un modèle à un électron quasi libre plongé dans un puits de potentiel sphérique infini. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer l'expression exacte des fonctions d'ondes confinées^[45] :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(\alpha_{nl} r/R)}{j_{l+1}(\alpha_{nl})} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.49)$$

j_l représente la fonction de Bessel sphérique d'ordre l dont α_{nl} est le $n^{\text{ième}}$ zéro. La partie angulaire est donnée par les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$.

Les énergies correspondantes sont :

$$E_{nl} = \alpha_{nl}^2 E_0 \text{ avec } E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \quad (1.50)$$

Les énergies ne dépendent ni du nombre quantique m ni du spin et sont donc $2(2l+1)$ fois dégénérées.

L'hamiltonien d'interaction entre la lumière et une telle particule est $\vec{A} \cdot \vec{p}$ où $\vec{p}$ représente la quantité de mouvement et $\vec{A}$ le potentiel vecteur. La polarisabilité $\alpha^{(1)}$ de la particule se calcule au premier ordre par la méthode de la matrice densité ρ dont l'évolution est régie par :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (1.51)$$

On obtient^[46] :

$$\alpha^{(1)}(\omega) = -\frac{ne^2}{m(\omega + iT_2^{-1})^2} + \frac{1}{\hbar\omega^2} \sum_{a,b>a} [f(E_a) - f(E_b)] |\Pi_{ab}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{ba} + \omega + iT_2^{-1}} + \frac{1}{\omega_{ba} - \omega - iT_2^{-1}} \right)$$

Le premier terme, correspond au cas du matériau massif et, en utilisant $\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\alpha^{(1)}(\omega)}{\epsilon_0}$,

correspond à un terme de Drude (1.18) avec $\gamma_0 = 2/T_2$. Le deuxième terme donne la correc-

tion due aux surfaces. Il est alors nécessaire de calculer l'élément de matrice $\Pi_{ab} = \langle a | \frac{e}{m} \vec{p} | b \rangle$

à partir des fonctions d'onde déterminées précédemment. En redéfinissant une densité d'états électronique similaire à celle du matériau massif, et en utilisant une valeur approchée des racines des fonctions de Bessel, $\epsilon(\omega)$ peut se réécrire comme une expression de type Drude avec un taux de collisions effectif donné par^{[1], [45]} :

$$\gamma(\omega) = \gamma_0(\omega) + g_S(\omega) v_F / R \quad (1.52)$$

$$\text{avec } g_S(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega E_F^2} \int_0^{+\infty} E^{-3/2} \sqrt{E + \hbar\omega} f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] dE$$

L'expression générale est donc tout à fait similaire à celle obtenue avec le modèle qualitatif classique. Cependant, on peut ici estimer la valeur du facteur correctif g_s . Pour $\hbar\omega = 3$ eV (position de la RPS pour l'argent) et pour une distribution électronique thermalisée à 295 K on trouve $g_s \approx 0,7$ en utilisant l'expression précédente. Pour les métaux nobles, ce taux de collision supplémentaire s'écrit dans les unités naturelles : $\hbar g_s \frac{v_F}{R} \approx \frac{660}{R} \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-1}$.

Sa contribution est donc par exemple de 50 meV pour $R = 13$ nm et 220 meV pour $R = 3$ nm. Elle est donc comparable voire largement supérieure à la contribution intrinsèque $\hbar\gamma_0 = 60$ meV (en utilisant le taux de collision du milieu massif ($1/\gamma_0 \approx 10$ fs) pour des particules de rayon inférieur à 10 nm^[28]).

L'interprétation quantique de ce terme en v_F/R est que, contrairement au système massif, des transitions optiques entre les états électroniques du système confiné sont possibles sans collisions ($\vec{k}$ n'est plus le nombre quantique adapté pour décrire les états stationnaires du système (cf. éq. (1.49))). D'un point de vue classique, en conservant les fonctions d'onde du milieu massif, ceci correspond au fait que, comme les autres interactions électroniques, les collisions avec la surface permettent de réaliser la conservation de l'impulsion.

Il est à noter que la valeur théorique de g_s dépend du modèle utilisé (prise en compte du potentiel dû à la matrice) et des valeurs comprises entre 0,5 et 1,5 ont été obtenues^[15]. Expérimentalement, il a été noté que g_s dépend fortement de l'environnement des particules^[47]. Cet effet, qui n'est pas prévu par ce modèle, a été attribué à l'existence de pièges au voisinage de la surface, mais n'a, à notre connaissance, pas été modélisé de façon satisfaisante. Par la suite nous utiliserons g_s comme paramètre pour reproduire les résultats expérimentaux.

La partie réelle supplémentaire de la constante diélectrique due à ce confinement est en revanche assez faible devant le terme initial ($\epsilon_1 \approx -\omega_p^2/\omega^2$) pour qu'on puisse la négliger.

c. Contribution interbande

L'absorption interbande de nanoparticules d'or et d'argent a été étudiée en fonction de la taille des nanoparticules^{[15], [47]}. Celle-ci reste pratiquement inchangée jusqu'à des rayons de l'ordre de 1 nm et par la suite, nous utiliserons la constante diélectrique interbande $\epsilon^{ib}(\omega)$ mesurée dans les films métalliques (équivalent du milieu massif) pour décrire nos résultats. En particulier, la reproduction des spectres d'absorption linéaire sera réalisée en utilisant l'expression (1.42) de l'absorption en prenant :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{ib}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i(\gamma_0 + g_s v_F/R)]} \quad (1.53)$$

où g_s sera utilisé comme paramètre permettant de reproduire la largeur de la résonance plasmon observée (cf. chapitre III § III-1).

IV- Modélisation des systèmes hors d'équilibre

Dans toutes les expériences menées dans cette thèse, nous accédons à la dynamique électronique et vibrationnelle ultra-rapide (interactions électrons/électrons, électrons/phonons, relaxation vibrationnelle) en portant le système hors d'équilibre (avec une impulsion laser de pompe), puis en observant son retour à l'équilibre en suivant l'évolution de ses propriétés optiques avec une impulsion de sonde. Pour relier les résultats expérimentaux aux modèles théoriques, il est tout d'abord nécessaire de donner une description microscopique de la mise hors équilibre et du retour à l'équilibre des électrons de conduction. C'est l'équation de Boltzmann qui nous servira de cadre pour cette modélisation. Une résolution numérique de l'équation de Boltzmann sera utilisée pour modéliser les échanges d'énergie et calculer l'évolution de la distribution électronique.

D'autre part, il faut relier les changements de la distribution électronique aux propriétés optiques transitoires du milieu : c'est ce que nous ferons en utilisant le modèle de structures de bandes de Rosei et ses collaborateurs (§ IV-4).

L'énergie est tout d'abord injectée sélectivement dans le gaz d'électrons initialement à la température T_0 , créant une distribution fortement athermale. Par suite des interactions entre électrons, ce gaz d'électrons retrouve en quelques centaines de femtosecondes une distribution quasi thermalisée à une température T_e . Celle-ci est supérieure à T_0 et à la température du réseau. Les transferts d'énergie vers ce dernier se font par collisions électrons/phonons et la thermalisation de l'ensemble électrons/réseau à la température T_L est réalisée en quelques picosecondes. Cependant, la capacité thermique du réseau étant environ 100 fois plus importante que celle du gaz d'électrons, l'élévation finale de température est faible ($T_L - T_0 \approx 1$ K). Nous considérerons donc dans ces simulations que le gaz de phonons reste thermalisé à la température T_0 tout au long du processus. Notons que les deux processus de thermalisation interne et externe se font sur des échelles de temps comparables (quelques centaines de femtosecondes pour la première et moins d'une picoseconde pour la seconde). Elles s'influencent

donc mutuellement sur une échelle de temps de l'ordre de 500 fs. L'équation de Boltzmann qui prend en compte toutes les sources de diffusion permet de traiter ces effets d'un même point de vue et simultanément.

1. L'équation de Boltzmann

Dans toutes nos études, nous utiliserons des échantillons optiquement minces (films) ou des nanoparticules. Dans les deux cas nous supposerons que le gaz d'électrons est excité de façon homogène. En utilisant le modèle de Landau du liquide de Fermi, nous pouvons alors utiliser une approche à une particule et l'évolution du nombre d'occupation est régie par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{df(\vec{k}, t)}{dt} = \left. \frac{df(\vec{k}, t)}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(\vec{k}, t)}{dt} \right|_{e-ph} + L(\vec{k}, t) \quad (1.54)$$

où $L(\vec{k}, t)$ décrit l'excitation par l'impulsion laser pompe, pour l'état $\vec{k}$ à l'instant t . Le premier terme représente la variation par unité de temps du nombre d'occupation de l'état $\vec{k}$ due aux collisions entre électrons et le second celle due aux collisions électrons/phonons. Par la suite, nous ferons l'hypothèse d'une bande de conduction isotrope et parabolique, ce qui permettra de simplifier grandement l'équation de Boltzmann et de la réécrire en terme d'énergie, c'est-à-dire de considérer la grandeur $f(E)$ au lieu de $f(\vec{k})$.

2. Mise hors équilibre

La mise hors équilibre des électrons de conduction se fait par absorption intrabande d'un photon d'énergie $\hbar\omega_p = \hbar\nu$. Nous supposerons que le processus d'excitation ne fait intervenir que des transitions intrabandes par les porteurs libres, de sorte que le nombre total d'électrons de conduction reste constant. Au cours de ce processus, un électron d'énergie initiale E accède donc à un état d'énergie $E + \hbar\omega_p$ (Figure I-8).

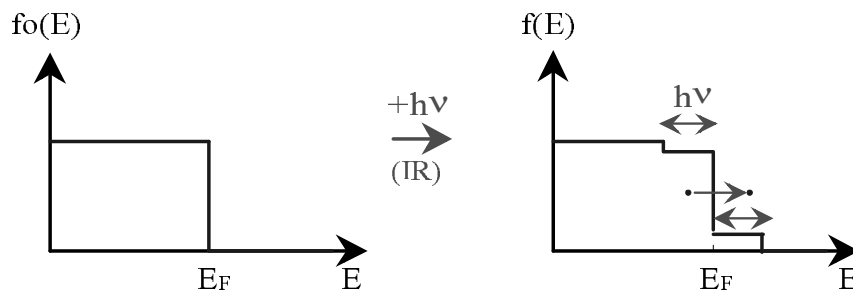


Figure I-8 : Absorption intrabande d'un photon de pompe par les électrons de conduction : création d'une distribution athermale.

Cette absorption a pour effet de dépeupler les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi dans la zone $[E_F; E_F - \hbar\omega_p]$ et de peupler ceux d'énergie entre E_F et $E_F + \hbar\omega_p$.

Pour estimer la variation du nombre d'occupation $df_{exc}(E)$, calculons le nombre d'électrons $dN_+(E)$ qui arrivent dans un état d'énergie E et celui $dN_-(E)$ de ceux qui en partent lors de l'excitation :

$$\begin{aligned} dN_+(E) &= A \left\{ \sqrt{E - \hbar\omega_p} f_0(E - \hbar\omega_p) \sqrt{E} (1 - f_0(E)) \right\} \\ dN_-(E) &= -A \left\{ \sqrt{E} f_0(E) \sqrt{E + \hbar\omega_p} [1 - f_0(E + \hbar\omega_p)] \right\} \end{aligned} \quad (1.55)$$

où on a utilisé la densité d'états autour de l'énergie E pour une bande parabolique :

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}.$$

Le changement du nombre d'occupation est alors donné par $df_{exc}(E) = dN_{tot}(E)/\rho(E)$, soit :

$$df_{exc}(E) = A_{exc} \left\{ \sqrt{E - \hbar\omega_p} f_0(E - \hbar\omega_p) [1 - f_0(E)] - \sqrt{E + \hbar\omega_p} f_0(E) [1 - f_0(E + \hbar\omega_p)] \right\} \quad (1.56)$$

On peut vérifier que cette expression conserve le nombre total d'électrons dans la bande de conduction ($\int \sqrt{E} df_{exc}(E) dE = 0$).

La constante de proportionnalité A_{exc} permet d'ajuster la quantité d'énergie injectée dans le gaz d'électrons. Elle est proportionnelle à l'intensité du laser de pompe. Il est pratique de caractériser cette quantité d'énergie, en l'exprimant en terme de température équivalente d'excitation T_{exc} , c'est-à-dire la température d'une distribution de Fermi-Dirac renfermant la même énergie que la distribution perturbée :

$$\int E \rho(E) [f_0(E) + df_{exc}(E)] dE \equiv \int E \rho(E) f_{T_{exc}}(E) dE$$

Pour une faible excitation, la variation du nombre d'occupation $df_{exc}(E)$ à un instant t , est proportionnelle à l'intensité $I(t)$ au même instant. $L(E, t)$ s'écrit donc finalement :

$$L(E, t) = \frac{I(t)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\tau) d\tau} df_{exc}(E) \quad (1.57)$$

3. Interactions entre électrons

Les interactions entre électrons représentent a priori un problème très complexe. Nous traiterons ici uniquement le cas des milieux massifs pour lesquels les fonctions d'onde électroniques sont des fonctions de Bloch. Les N électrons sont en interaction mutuelle, car la force de Coulomb est à longue portée, et en interaction avec le réseau d'ions positifs qui peut être considéré comme un bain homogène de charges positives (modèle du *jellium*). Ce problème à N corps peut être largement simplifié en introduisant la notion d'écrantage et de quasi particule. Grossièrement, la répulsion qui existe entre électrons a pour conséquence que chaque électron se retrouve au centre d'un nuage de charges positives qui écrante son interaction coulombienne avec les autres électrons. On peut alors définir des quasi particules qui interagissent via un potentiel de type Yukawa (modèle le plus simple d'écrantage statique) :

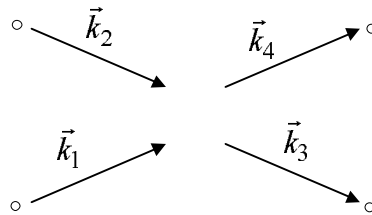
$$U(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} e^{-q_E r} \quad (1.58)$$

où q_E représente l'inverse de la longueur d'écrantage.

Ce potentiel traduit cette fois-ci une interaction à courte distance et va permettre de traiter les interactions électron/électron comme un problème à deux quasi particules indépendantes entrant en collision élastique (théorie de Landau des liquides de Fermi normaux)^[48].

a. Bilan de diffusion

La collision se traite alors en termes de bilan de quantité de mouvement (pour le milieu massif) et d'énergie, suivant le schéma classique suivant :



Deux électrons de vecteurs d'onde $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ et d'énergie E_1 et E_2 respectivement, interagissent et sont diffusés vers des états de vecteurs d'onde $\vec{k}_3$ et $\vec{k}_4$ et d'énergie E_3 et E_4 . La probabilité par seconde d'une telle collision est donnée par la règle d'or de Fermi et le taux de diffusion global pour l'état $|\vec{k}_1\rangle$ est donné par^[49] :

$$\left. \frac{dk(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} |M|^2 F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \quad (1.59)$$

où $|M|^2$ représente le carré de l'élément de matrice d'interaction. $\delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4)$ assure la conservation de la quantité de mouvement (on négligera les processus *umklapp*) et $\delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4)$ celle de l'énergie. $F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4)$ traduit le principe d'exclusion de Pauli et comporte deux parties, représentant la diffusion hors de l'état $|\vec{k}_1\rangle$ et la diffusion vers l'état $|\vec{k}_1\rangle$.

$$F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) = -f(\vec{k}_1)f(\vec{k}_2)[1 - f(\vec{k}_3)][1 - f(\vec{k}_4)] + f(\vec{k}_3)f(\vec{k}_4)[1 - f(\vec{k}_1)][1 - f(\vec{k}_2)] \quad (1.60)$$

Pour une distribution électronique thermalisée (distribution de Fermi Dirac), ce terme est nul car le nombre d'électrons entrant compense exactement le nombre d'électrons sortant. Pour une distribution athermale, ce terme donne un bilan non nul traduisant les échanges d'énergie liés aux collisions électrons/électrons et l'évolution vers une distribution thermalisée.

b. Évaluation de l'élément de matrice d'interaction

Toutes les hypothèses physiques faites quant à la nature des interactions entre électrons (phénomènes d'écrantage, interaction d'échange) sont contenues dans le terme $|M|^2$. Son évaluation est donc une étape cruciale de l'étude. Dans le modèle de Landau du liquide de Fermi, ce terme est évalué en utilisant un hamiltonien d'interaction correspondant à un potentiel de Coulomb écranté. L'équation de Poisson régissant le potentiel électrique U s'écrit dans le cas d'une charge ponctuelle négative (électron) placé à l'origine du repère :

$$\Delta U(\vec{r}) = e \frac{\delta(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (1.61)$$

Cette équation conduit au potentiel Coulombien habituel $U(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}$. Par transformée de Fourier de l'équation (1.61) on déduit les composantes de Fourier spatiales $\tilde{U}(\vec{q})$ de cette interaction :

$$\tilde{U}(\vec{q}) = -\frac{e}{\epsilon_0 q^2} \quad (1.62)$$

De façon générale, l'écrantage (cf. (1.31)) se traduit par une modification du potentiel Coulombien non écranté, dont chaque composante de Fourier doit être multiplié par un terme $1/\epsilon(\vec{q}, \omega)$. La composante de Fourier de l'énergie d'interaction Coulombienne écrantée entre deux particules s'écrit donc :

$$\tilde{\Phi}(\vec{q}, \omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon(\vec{q}, \omega) q^2} \quad (1.63)$$

La dépendance en fréquence permet par exemple de prendre en compte le cas non statique, où la particule qui crée le potentiel est en mouvement ; le potentiel qui en résulte possède alors une dépendance temporelle. Comme l'équation de Poisson demeure inchangée dans le régime non statique, seule la constante diélectrique contient une dépendance en fréquence.

Au cours de la collision, le vecteur d'onde échangé est $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_3 = \vec{k}_4 - \vec{k}_2$ et l'énergie échangée est $\Delta E = \hbar\omega = E_1 - E_3 = E_4 - E_2$ (imposé par la règle d'or de Fermi).

On obtient alors pour l'élément de matrice d'interaction :

$$|M|^2 = \left| \langle \vec{k}_3, \vec{k}_4 | \Phi | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle \right|^2 = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 V |\vec{k}_1 - \vec{k}_3|^2} \right)^2 \cdot \frac{S}{\left| \epsilon \left(\vec{k}_1 - \vec{k}_3, \frac{E_1 - E_3}{\hbar} \right) \right|^2} \quad (1.64)$$

où S est le facteur de dégénérescence de spin. L'expression générale de la constante diélectrique est donnée par l'équation (1.32) que l'on décompose en deux contributions traduisant l'écrantage dû aux électrons liés et celui dû aux électrons de la bande de conduction :

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \delta\epsilon^{ib}(\vec{q}, \omega) - \frac{e^2}{\epsilon_0 V q^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k} + \vec{q}) - f(\vec{k})}{E_{\vec{k} + \vec{q}} - E_{\vec{k}} - \hbar(\omega + i\gamma)} \quad (1.65)$$

L'expression de la partie interbande $\delta\epsilon^{ib}$ est donnée par (1.33).

On pourrait à ce stade, utiliser telle quelle l'expression (1.65) pour mener à bien la résolution numérique de l'équation de Boltzmann, cependant le grand nombre de sommations multiples rend le calcul quasi impossible avec les moyens informatiques à notre disposition. Il est néanmoins possible d'aller plus avant en introduisant une approximation supplémentaire : nous utiliserons dans les simulations la limite statique de la constante diélectrique ($\omega = 0$) valable lorsque $\hbar\omega/\hbar\omega_p \ll 1$, ainsi que l'approximation $q/q_F \ll 1$, bien que celle-ci soit beaucoup plus délicate à justifier^[50]. En effet, les échanges de vecteur d'onde peuvent atteindre $2k_F$ pour des électrons de même énergie situés de part et d'autre de la parabole ; cepen-

tant une comparaison numérique entre les valeurs de la constante diélectrique obtenues par un calcul exact (1.65) et celle obtenues dans le cadre de cette approximation, légitime cette démarche (*Figure I-9*).

Dans cette limite, la partie interbande et la partie intrabande ont des comportements très différents ; la première converge vers une valeur finie ϵ_0^{ib} , tandis que la seconde diverge. En effet, dans un gaz d'électrons libres rien n'empêche des charges de signe contraire de se rapprocher indéfiniment et ainsi l'écrantage devient total. Dans le cas des charges liées en revanche, ceci est impossible, ce qui explique la valeur finie de la limite. Nous prendrons donc la limite ϵ_0^{ib} pour la partie interbande et une expression approchée de ϵ^{intra} autour de $q/q_F \ll 1$ et $\omega = 0$ (limite statique).

On utilise d'autre part :

$$\begin{cases} E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}} \approx \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_{\vec{k}}) \\ f(\vec{k}+\vec{q}) - f(\vec{k}) \approx \frac{\partial f}{\partial E} \cdot \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_{\vec{k}}) \end{cases} \quad (1.66)$$

En utilisant l'approximation habituelle $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k$, on déduit :

$$\begin{aligned} \epsilon^{intra}(\vec{q}, 0) &= -\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0 V q^2} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) \frac{\vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_{\vec{k}})}{\vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_{\vec{k}})} d^3k \\ &= -\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0 V q^2} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{+\infty} \rho(E) \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \end{aligned} \quad (1.67)$$

Après intégration par parties, on trouve :

$$\epsilon(\vec{q}, 0) = \epsilon_0^{ib} \left(1 + \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right) \quad (1.68)$$

avec

$$q_{TF}^2 = \frac{m^{3/2} e^2}{\pi^2 \sqrt{2} \hbar^3 \epsilon_0 \epsilon_0^{ib}} \int_0^{+\infty} \frac{f(E)}{\sqrt{E}} dE \quad (1.69)$$

Cette grandeur, appelée vecteur d'onde de Thomas-Fermi (ou Debye-Hückel) représente l'inverse de la longueur caractéristique d'écrantage.

Cette expression de la constante diélectrique conduit à un potentiel d'interaction à courte portée de type Yukawa (1.58) et correspond au modèle statique de l'écrantage (c'est-à-dire $\omega = 0$) :

$$\tilde{\Phi}(\vec{q}) = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_0^{ib} (q^2 + q_{TF}^2)} \Leftrightarrow \Phi(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_0^{ib} r} e^{-q_{TF} r} \quad (1.70)$$

Nous pouvons essayer d'estimer l'erreur commise en effectuant les approximations précédentes. Les résultats sont récapitulés sur la *Figure I-9*, où nous avons comparé, pour une distribution thermalisée à 295 K, la valeur « exacte » de $1/|\epsilon|^2$ (grandeur intervenant dans l'élément de matrice d'interaction) donnée par la formule de Lindhard pour deux valeurs réalistes de l'énergie échangée (exprimée par le paramètre sans dimension $\omega_N = \hbar\omega/4E_F$), avec celle obtenue par la formule (1.68) dans la limite statique. Comme le montre clairement l'insert (échelle linéaire) l'approximation effectuée sous-estime la valeur réelle de $1/|\epsilon|^2$ sur toute la gamme de vecteurs d'onde. Pour pallier cette surestimation de l'écrantage par le modèle statique, on multiplie le vecteur d'onde de Thomas Fermi par un facteur correctif β *ad hoc*, qui, en moyenne sur la gamme de vecteurs d'onde explorés, rend $1/|\epsilon|^2$ plus fidèle à la valeur obtenue avec la formule de Lindhard. La valeur de β a été obtenue par ajustement de la dynamique du gaz électronique calculée, avec les mesures expérimentales (cf. Chapitre III).

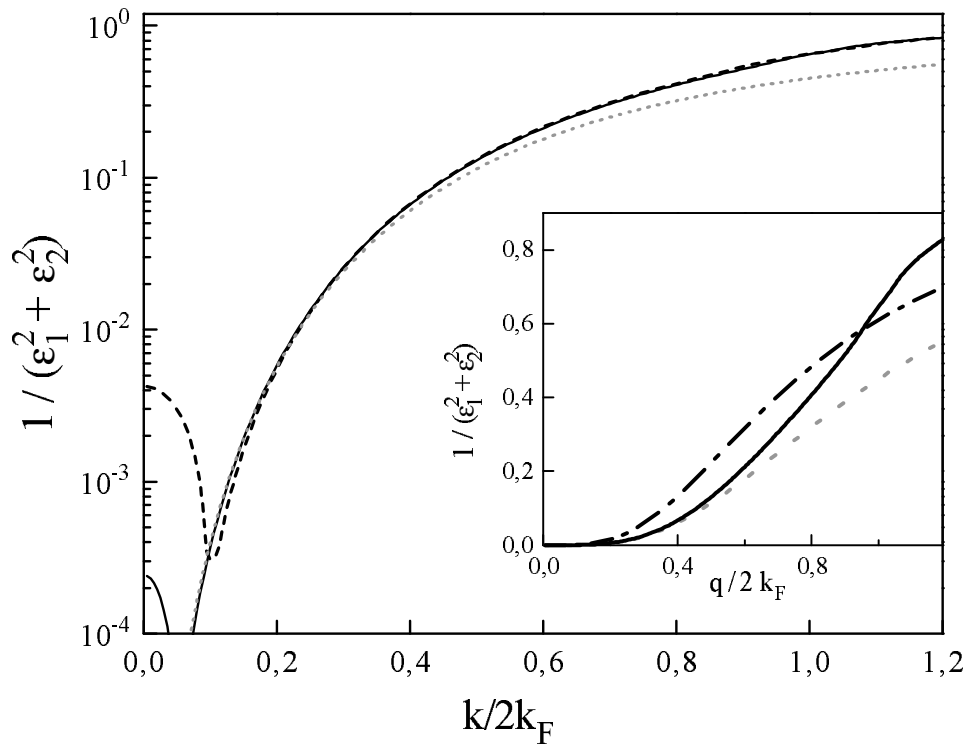


Figure I-9 : Comparaison des modèles de Lindhard et de Thomas-Fermi. La grandeur $1/|\epsilon|^2$ est évaluée par le modèle de Lindhard pour $\omega_N = 0,05$ et $\omega_N = 0,1$ pour une distribution thermalisée à température ambiante (traits continu et tiretés respectivement). La ligne pointillée représente la même grandeur évaluée dans le modèle de Thomas-Fermi dans la limite statique. Les mêmes résultats sont représentés sur une échelle linéaire dans l'insert. La ligne trait-point représente l'approximation de Thomas-Fermi corrigée du facteur $\beta = 0,73$, qui donne la meilleure reproduction des mesures expérimentales (cf. Chapitre III).

c. Estimation du taux de diffusion par collisions électron/électron

Nous pouvons maintenant estimer le taux de diffusion d'un état $|\vec{k}_1\rangle$ par collisions électron/électron dans l'approximation de l'écrantage statique. L'expression (1.59) fait apparaître une sommation sur trois vecteurs $\vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4$ liés par la conservation de l'impulsion lors de la collision : $\vec{k}_4$ est imposé une fois les valeurs de $\vec{k}_2$ et $\vec{k}_3$ choisies. En remplaçant par la méthode habituelle la sommation discrète sur les états $\vec{k}$ par une intégrale, on obtient :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \iint |M|^2 F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) d^3k_2 d^3k_3 \quad (1.71)$$

On utilisera pour la suite du calcul, la variable $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_3 = \vec{k}_4 - \vec{k}_2$ et on effectuera l'intégration dans les coordonnées sphériques. Pour $\vec{k}_3$ fixé, c'est-à-dire $\vec{q}$ fixé, on effectue l'intégration sur toutes les directions de $\vec{k}_2$ en utilisant les relations suivantes :

$$d^3k_2 = -k_2^2 dk_2 d(\cos \theta) d\varphi \text{ avec } \theta = (\vec{k}_2, \vec{q})$$

$$k_4^2 = (\vec{k}_2 + \vec{q})^2 = k_2^2 + q^2 + 2k_2q \cos \theta \text{ d'où } d(\cos \theta) = \frac{dk_4^2}{2qk_2}$$

ce qui conduit, après intégration sur φ , à :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \pi \int d^3k_3 \int k_2 dk_2 \int dE_4 \left(\frac{dk_4^2}{dE_4} \right) \frac{|M(q)|^2}{q} F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4)$$

Il reste à intégrer sur toutes les directions possibles de $\vec{k}_3$ par rapport à $\vec{k}_1$. On a :

$$d^3k_3 = -k_3^2 dk_3 d(\cos \theta') d\varphi \text{ avec } \theta' = (\vec{k}_3, \vec{k}_1)$$

en utilisant $q^2 = (\vec{k}_1 - \vec{k}_3)^2 = k_1^2 + k_3^2 - 2k_1k_3 \cos \theta'$. On obtient :

$$d(\cos \theta') = -\frac{q dq}{k_1 k_3}.$$

En utilisant de plus pour $\vec{k}_2$ et $\vec{k}_3$, la relation $2k dk = \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dk^2}\right)}$, on déduit^[49] :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \frac{\pi^2}{2k_1} \iint \frac{F}{\left(\frac{dE_2}{dk_2^2}\right) \left(\frac{dE_3}{dk_3^2}\right) \left(\frac{dE_4}{dk_4^2}\right)} dE_2 dE_3 \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} |M(q)|^2 dq \quad (1.72)$$

Les angles θ et θ' varient entre 0 et π , ce qui détermine les valeurs extrêmes de q :

$$\begin{cases} q_{\max} = \min\{(k_2 + k_4); (k_1 + k_3)\} \\ q_{\min} = \max\{|k_2 - k_4|; |k_1 - k_3|\} \end{cases} \quad (1.73)$$

Les grandeurs indicées 4 se déduisent des trois autres grâce aux relations de conservation de l'impulsion et de l'énergie. Pour une relation de dispersion parabolique, $dE_i/dk_i^2 = \hbar^2/2m$. On peut évaluer analytiquement la dernière intégrale, lorsque l'écrantage est décrit par le modèle de Thomas-Fermi. En tenant compte de la réduction de l'écrantage (§ IV-3.b) en posant $q_S = \beta q_{TF}$, on a :

$$|M(q)|^2 = S \left[\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_0^{ib} V} \frac{1}{q^2 + q_S^2} \right]^2 \quad (1.74)$$

Le taux de diffusion de l'état $|\vec{k}_1\rangle$ se réécrit alors :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{e^4 m^{5/2} S}{2^{7/2} \pi^3 \hbar^6 (\epsilon_0 \epsilon_0^{ib})^2 \sqrt{E_1}} \iint dE_2 dE_3 F \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{1}{(q^2 + q_S^2)^2} dq$$

soit :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{e^4 m}{32 \pi^3 \hbar^3 (\epsilon_0 \epsilon_0^{ib})^2 E_S \sqrt{E_1}} \iint dE_2 dE_3 F \left[\frac{\sqrt{E}}{E + E_S} + \frac{1}{\sqrt{E_S}} \arctan \sqrt{\frac{E}{E_S}} \right]_{E_{\min}}^{E_{\max}} \quad (1.75)$$

avec

$$\begin{cases} E_S = \frac{\hbar^2 q_S^2}{2m} \\ E_{\max} = \min \left\{ (\sqrt{E_2} + \sqrt{E_4})^2; (\sqrt{E_1} + \sqrt{E_3})^2 \right\} \\ E_{\min} = \max \left\{ (\sqrt{E_2} - \sqrt{E_4})^2; (\sqrt{E_1} - \sqrt{E_3})^2 \right\} \end{cases}$$

C'est cette dernière formule (1.75) que nous utiliserons dans la résolution numérique de l'équation de Boltzmann. En supposant que la distribution électronique est initialement isotrope, ce taux de diffusion est indépendant de la direction de $\vec{k}_1$ et ne dépend que de l'énergie E_1 de l'état électronique.

Un point important pour nos études de la dynamique du gaz d'électrons (cf. Chapitre III) est de connaître l'amplitude de l'interaction entre électrons et, en particulier, sa dépendance analytique en fonction de la densité de porteurs n et de la constante diélectrique interbande statique ϵ_0^{ib} . Pour caractériser cette amplitude nous pouvons évaluer le temps de diffusion d'un électron hors de son état initial d'énergie E par collision électron/électron, c'est-à-dire

une grandeur qui peut être appelée durée de vie de l'électron dans l'état E , au voisinage du niveau de Fermi. En effet, comme nous l'avons déjà noté, lorsqu'on s'intéresse à la dynamique de thermalisation de l'ensemble du gaz d'électrons, ce sont essentiellement les collisions entre électrons proches du niveau de Fermi qui déterminent la durée finale du processus. En prenant $E_1 \approx E_2 \approx E_3 \approx E_4 \approx E_F$, il est alors possible de prendre des valeurs approchées des bornes ci-dessus : $E_{\max} \approx 4E_F$ et $E_{\min} \approx 0$, et de poursuivre le calcul sous forme analytique. Dans le facteur F (1.60), nous ne conservons que le premier terme qui traduit la diffusion en dehors de l'état E . (On ne prend pas en compte les effets de repopulation de l'état d'énergie E). En supposant une température nulle, la condition $F_- \neq 0$ s'écrit :

$$f(E)f(E_2)[1-f(E_3)][1-f(E_4)] \neq 0$$

En utilisant la conservation de l'énergie, on déduit :

$$\begin{cases} 2E_F - E \leq E_2 \leq E_F \\ E_F \leq E_3 \leq E + E_2 - E_F \end{cases}$$

On remarque que ces conditions sont compatibles avec le fait que toutes les énergies sont proches de E_F . L'intégration de (1.75) peut alors être effectuée. On obtient :

$$\iint dE_2 dE_3 = \int_{2E_F - E}^{E_F} dE_2 \int_{E_F}^{E + E_2 - E_F} dE_3 = \frac{(E - E_F)^2}{2}$$

d'où :

$$\frac{1}{\tau_{e-e}(E)} \approx \frac{me^4(E - E_F)^2}{64\pi^3\hbar^3(\epsilon_0\epsilon_0^{ib})^2 E_S^{3/2} \sqrt{E_F}} \left[\frac{2\sqrt{E_F E_S}}{4E_F + E_S} + \arctan \sqrt{\frac{4E_F}{E_S}} \right] \quad (1.76)$$

Il est, à ce stade, important de connaître les valeurs relatives de E_S et E_F pour pouvoir évaluer la prépondérance de chacun des termes de l'équation précédente. En supposant que $T \ll T_F$, ce qui est toujours réalisé ici (*Tableau I-2*), on montre à partir de (1.69) que^[18] :

$$\left(\frac{q_{TF}}{k_F} \right)^2 \approx \left(\frac{16}{3\pi^2} \right)^{2/3} \left(\frac{r_S}{a_0} \right), \quad (1.77)$$

où r_S est la distance moyenne interparticulaire dans le solide ($n = 3/4\pi r_S^3$) et a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$). Pour l'argent, on a : $r_S/a_0 \approx 3$; on en déduit :

$$\frac{q_{TF}}{k_F} \approx 1,4 \Leftrightarrow \frac{q_S}{k_F} \approx 1,02 \Leftrightarrow \frac{E_S}{E_F} \approx 1$$

Dans ces conditions, le premier terme de (1.76) est de l'ordre de 0,4 tandis que le second est de l'ordre de 1,1. De plus, la variation de ce dernier terme en fonction du rapport E_F/E_S est très lente, la fonction *arctan* étant assez proche de sa valeur asymptotique. Dans une première approximation, nous considérerons donc toute l'expression entre crochets comme un simple facteur numérique constant. Sachant que, d'après (1.77) :

$$\begin{cases} E_F \propto n^{2/3} \\ E_S \propto n^{1/3} (\epsilon_0^{ib})^{-1} \end{cases}$$

Il est alors facile de déduire de (1.76) :

$$\gamma_{e-e}(E) \propto n_c^{-5/6} (\epsilon_0^{ib})^{-1/2} \quad (1.78)$$

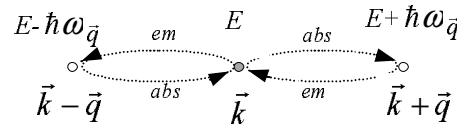
Remarques :

- La prise en compte de l'ensemble de l'expression (avec le facteur entre crochets) pour une estimation numérique de γ_{ee} , montre que l'approximation faite ici, qui peut sembler assez drastique, est en fait très bonne.
- A l'équilibre, le niveau de Fermi est le même pour toute la particule ; c'est en fait l'écart entre le fond de la bande de conduction (pris par convention comme origine des énergies) et le niveau de Fermi qui varie avec la densité électronique.

4. Taux de diffusion par collisions électron/phonon

Les collisions entre électrons précédemment étudiées redistribuent l'énergie au sein du gaz d'électrons porté hors d'équilibre par l'impulsion laser, et conduisent à sa thermalisation interne. Cependant toute l'énergie reste au sein du nuage électronique et l'équilibre thermique avec le réseau ne peut pas être obtenu par ces processus. Ce sont les collisions entre électrons et phonons qui vont rendre possible la thermalisation externe électrons/réseau.

Un électron peut émettre ou absorber un phonon dont on notera $\vec{q}$ le vecteur d'onde et $\hbar\omega_{\vec{q}}$ l'énergie. Les règles de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde pour le milieu massif (en négligeant comme pour les électrons les processus *umklapp*) s'appliquent pour ces collisions et l'ensemble des interactions électron/phonon peut être schématisé comme suit :



Le taux de diffusion de l'état $|\vec{k}\rangle$ est donné par^{[52],[51]} :

$$\left. \frac{df(\vec{k})}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{q}} |M_{e-ph}(q)|^2 \left\{ F^-(\vec{k}, \vec{q}) \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) + \dots \right. \\ \left. \dots + F^+(\vec{k}, \vec{q}) \delta(E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\} \quad (1.79)$$

avec

$$F^-(\vec{k}, \vec{q}) = -f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k} - \vec{q})] \cdot [1 + N_0(\vec{q})] + f(\vec{k} - \vec{q}) [1 - f(\vec{k})] N_0(\vec{q}) \\ F^+(\vec{k}, \vec{q}) = -f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k} + \vec{q})] \cdot N_0(\vec{q}) + f(\vec{k} + \vec{q}) [1 - f(\vec{k})] \cdot [1 + N_0(\vec{q})] = -F^-(\vec{k} + \vec{q}, \vec{q})$$

Les facteurs F prennent en compte les principes de Pauli (pour les électrons) et de Bose pour les phonons. Pour ces derniers, l'émission d'un phonon fait intervenir des termes en $(1 + N_0(\vec{q}))$, où $N_0(\vec{q})$ est le nombre d'occupation du phonon $\vec{q}$, prenant en compte à la fois les processus spontanés et stimulés. Les termes d'absorption de phonons eux, ne font apparaître qu'un facteur en N_0 .

Les interactions entre électrons et phonons reflètent l'interaction électrons/ions au niveau microscopique. Elles sont fondamentalement de nature électrostatique. Une vibration du réseau module la distance entre ions et donc le potentiel périodique auquel sont soumis les électrons. Il en résulte une modification de la structure de bandes, qui elle-même se traduit par une modification de la valeur de l'énergie des électrons. L'interaction électron/phonon dans les métaux est un problème complexe car elle fait intervenir des effets à courte distance, c'est-à-dire des échanges de vecteur d'onde proches du bord de la zone de Brillouin. Dans de nombreuses situations, une description effective à l'aide de la notion de potentiel de déformation est cependant suffisante. Dans ce modèle, le potentiel d'interaction entre électrons et phonons est développé en puissance de q , puis est traité de manière perturbative. Au premier ordre en q , il en résulte pour l'élément de matrice^[51] :

$$|M_{e-ph}(q)|^2 = \frac{\hbar^2 \Xi^2}{2\rho V} \frac{q^2}{\hbar\omega_{\vec{q}}} \quad (1.80)$$

Bien que cette approche ne soit pas correcte dans les métaux (car on suppose $q \ll q_F$), nous l'utiliserons, car pour des températures supérieures à la température de Debye, le processus d'interaction, et la dépendance en q de $|M_{e-ph}|^2$ qui en résulte, n'influe pas sur les résultats pourvu que Ξ soit utilisé comme paramètre.

Les électrons interagissent essentiellement avec les phonons acoustiques longitudinaux, bien que les phonons transverses puissent intervenir dans les processus *umklapp* ou dans les processus normaux si la surface de Fermi n'est pas sphérique^[52]. Nous nous limiterons finalement aux interactions avec les phonons longitudinaux de la première zone de Brillouin.

La somme sur tous les états de la première zone de Brillouin de l'équation (1.79) est remplacée par une intégrale isotrope sur une sphère de rayon $q_D = 2^{1/3} k_F \approx q_{\Gamma X}$ (cf. § I-2) :

$$\sum_{\vec{q}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} 2\pi \int_0^{q_{\Gamma X}} q^2 dq \int_{-1}^1 d(\cos \theta). \quad \text{avec } \theta = (\vec{q}, \vec{k})$$

Pour une relation de dispersion électronique parabolique, nous obtenons :

$$\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{V}{2\pi\hbar} \int_0^{q_{\Gamma X}} q^2 |M_{e-ph}(q)|^2 dq \int_{-1}^1 \sum_{\pm} F^{\pm}(E, q) \delta\left(\frac{\hbar^2 k q}{m} \lambda \pm \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \hbar \omega_{\vec{q}}\right) d\lambda$$

En effectuant le changement de variable $x = \frac{\hbar^2 k q}{m} \lambda$, on trouve finalement :

$$\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{\sqrt{m}\Xi^2}{4\sqrt{2}\pi\hbar\rho\sqrt{E}} \frac{1}{\omega_{\vec{q}}} \int_0^{2^{1/3}k_F} \frac{q^3}{\omega_{\vec{q}}} [F^+(E, q) + F^-(E, q)] dq \quad (1.81)$$

L'expression finale du taux de diffusion électrons/phonons dépend de la relation de dispersion des phonons. Nous considérerons ici le modèle de Debye et le modèle sinusoïdal.

- Modèle de Debye

La relation de dispersion du modèle de Debye (cf. § I-2) est isotrope et linéaire et s'écrit : $\omega_{\vec{q}} = v_s q$. On obtient :

$$\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{\sqrt{m}\Xi^2}{4\sqrt{2}\pi\hbar\rho v_s \sqrt{E}} \int_0^{2^{1/3}k_F} q^2 [F^+(E, q) + F^-(E, q)] dq$$

- Modèle sinusoïdal

La branche des phonons acoustiques longitudinaux est mieux représentée par une relation du type : $\omega_{\vec{q}} = \omega_M \sin\left(\frac{\pi q}{2q_D}\right)$ avec $\hbar\omega_M \approx 21$ meV pour l'argent ; on déduit :

$$\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{\sqrt{m}\Xi^2}{4\sqrt{2}\pi\hbar\rho} \frac{1}{\sqrt{E}} \int_0^{2^{1/3}k_F} \frac{q^3}{\omega_M \sin\left(\frac{\pi q}{2q_D}\right)} \left[F^+(E, q) + F^-(E, q) \right] dq \quad (1.82)$$

En fait, les résultats des simulations numériques montrent que le taux de diffusion électron/phonon est quasiment insensible à la relation de dispersion utilisée (même si on utilise le modèle d'Einstein avec $\omega_{\vec{q}} = cste$), et conduit uniquement à une renormalisation de la valeur de Ξ utilisée (ajustée pour reproduire les résultats expérimentaux). En effet, les températures électronique et du réseau étant supérieures à la température de Debye, les changements de la distribution électronique à l'échelle de l'énergie du phonon sont assez faibles et les phonons peuvent à la limite être considérés dans leur ensemble, sans prendre en compte le détail de leur relation de dispersion.

5. Simulations numériques

La résolution numérique de l'équation de Boltzmann nous permet de calculer les valeurs de $f(E, t)$ avec des pas énergétiques et temporels de 2 meV (pour avoir un pas plus faible que l'énergie des phonons) et 1 fs respectivement. La programmation a été effectuée en langage Pascal et compilée sous Delphi. Le calcul du changement de distribution a été limité à une zone un peu supérieure à la zone perturbée, c'est-à-dire $[E_F - \hbar\omega_p - \Delta, E_F + \hbar\omega_p + \Delta]$ avec $\Delta \approx 0,2$ eV et un contrôle dynamique du pas temporel a été utilisé. On passe de l'itération n à l'itération $n+1$ par l'opération :

$$f(E, t + dt) = f(E, t) + \left[\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} + L(E, t) \right] \cdot dt$$

avec $f(E, -\infty) = f_0(E)$.

Dans ces conditions, le temps de calcul nécessaire à la résolution numérique est de l'ordre de 20 heures sur un processeur Pentium II 400 MHz, 64 Mo RAM.

Deux paramètres restent libres dans les expressions des taux de diffusions évalués dans les paragraphes précédents : la constante de couplage des interactions électrons/phonons (c'est-à-

dire le potentiel de déformation Ξ) et le paramètre β de réduction de l'écrantage des interactions coulombiennes (cf. § IV-3-b). Ces deux paramètres sont en fait partiellement découplés. Le premier d'entre eux est fixé de sorte que la décroissance du signal calculé (énergie totale dans le gaz d'électrons par exemple) aux temps longs (supérieurs à 1 ps, c'est-à-dire après que la thermalisation interne est réalisée et donc lorsque la valeur de β n'intervient plus) reproduise celle déterminée par l'expérience. Une estimation théorique grossière du potentiel de déformation est possible en évaluant le déplacement énergétique du niveau de Fermi lors d'une dilatation isotrope^[31]. On obtient : $\Xi_{th} \approx 2/3 E_F$. La valeur déduite de la reproduction des données expérimentales pour l'argent conduit à $\Xi_{exp} = 0,8 \cdot \Xi_{th}$ ce qui reste satisfaisant.

Le paramètre d'écrantage β n'influence la relaxation électronique qu'aux temps courts. Il a été fixé à 0,73 en réalisant les meilleurs ajustements des données expérimentales pour le matériau volumique (film) dans le cas de l'argent (cf. Chapitre III). Comme le montre la *Figure I-9*, cette valeur permet de réaliser une bonne approximation de la constante diélectrique donnée par la formule de Lindhard. Il est à noter qu'elle correspond en fait à une correction moyenne de toutes les approximations faites dans notre modèle (traitement de l'écrantage, omission des termes d'échange et des processus *umklapp*)^{[50], [53]}.

6. Propriétés optiques et changement de distribution électronique

Les propriétés optiques d'un matériau sont essentiellement liées à sa structure de bandes et à la distribution électronique. Lorsque l'une d'entre elle est modifiée par voie optique (impulsion de pompe) et que l'on observe les changements induits de la réponse optique (impulsion sonde), on parle alors de propriétés optiques non linéaires. Les résultats des paragraphes précédents nous permettent de connaître l'évolution de la distribution électronique en fonction du temps ; pour modéliser la réponse optique non linéaire nous avons besoin d'un modèle de structure de bandes pour établir une relation entre la distribution électronique et l'absorption du milieu. Nous supposons implicitement que la structure de bandes n'est pas affectée par la mise hors équilibre.

Les transitions électroniques interbandes sont essentiellement déterminées par le principe d'exclusion de Pauli. Pour des photons d'énergie proche du seuil des transitions interbandes, l'absorption fait intervenir des états finals vides au voisinage du niveau de Fermi. Le facteur d'occupation de ces états détermine le spectre et l'amplitude de l'absorption et, par suite, la valeur de la constante diélectrique interbande. Une bonne modélisation de la structure de bandes au voisinage du seuil des transitions interbandes est donc essentielle à une bonne compré-

- Le seuil des transitions interbandes plus élevé dans le cas de l'argent.
- La présence d'une bande s vide à 3,85 eV au dessus du niveau de Fermi dans le cas de l'argent (dans le cas de l'or, celle-ci est à plus haute énergie et peut donc être négligée).

Par la suite nous développerons le modèle relatif à l'argent, le principe et les résultats généraux étant similaires dans le cas de l'or.

Comme le montre la *Figure I-10 (a)* deux types de transitions interbandes sont possibles pour des énergies de photon proches du seuil (3,7 eV) : les transitions de la bande de valence d pleine vers la bande de conduction, et celles de la bande de conduction (de type p) vers la bande s vide.

Le modèle de Rosei suppose que le milieu possède la symétrie de révolution autour de la direction (LG) notée $\vec{k}_{//}$; les directions perpendiculaires à cette dernière seront indicées $\perp$. Dans ces conditions, en prenant l'origine des énergies au niveau de Fermi et celle des vecteurs d'ondes au point L, les trois bandes d , p et s peuvent être décrites par des relations de dispersion paraboliques anisotropes :

$$\begin{cases} \hbar\omega_d = -\hbar\omega_f - \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2}{2m_{d\perp}}k_{\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{d//}}k_{//}^2 \\ \hbar\omega_p = -\hbar\omega_f + \frac{\hbar^2}{2m_{p\perp}}k_{\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{p//}}k_{//}^2 \\ \hbar\omega_s = \hbar\omega_g + \frac{\hbar^2}{2m_{s\perp}}k_{\perp}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{s//}}k_{//}^2 \end{cases} \quad (1.83)$$

Les notations sont définies sur la *Figure I-10*. Les transitions optiques étant quasiment verticales ($\lambda_{opt} \gg a$), une transition d'un état $|\vec{k}\rangle$ de la bande n vers l'état $|\vec{k}\rangle$ de la bande n' n'est possible que si la conservation de l'énergie est réalisée, c'est-à-dire :

$$E_n(\vec{k}) + \hbar\omega = E_{n'}(\vec{k}) \quad (1.84)$$

La probabilité de cette transition est proportionnelle au produit des densités d'états autour des niveaux de départ et d'arrivée pondérées des facteurs d'occupation traduisant le principe d'exclusion de Pauli. C'est la densité jointe d'états notée $\mathcal{J}_{n \rightarrow n'}$. En considérant la densité d'états jointe liée à l'absorption (c'est-à-dire la différence entre les processus $n \rightarrow n'$ et les processus $n' \rightarrow n$, on a :

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}_{n \rightarrow n'}(\hbar\omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \left\{ f_n(\vec{k}) [1 - f_{n'}(\vec{k})] - f_{n'}(\vec{k}) [1 - f_n(\vec{k})] \right\} \cdot \delta[E_n(\vec{k}) + \hbar\omega - E_{n'}(\vec{k})] \\
&= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} [f_n(\vec{k}) - f_{n'}(\vec{k})] \cdot \delta[E_n(\vec{k}) + \hbar\omega - E_{n'}(\vec{k})]
\end{aligned} \tag{1.85}$$

Les facteurs d'occupation à prendre en compte sont ceux relatifs aux bandes d , p et s qui valent respectivement 1, $f(k)$ et 0.

Pour les transitions des bandes d vers la bande de conduction p , on écrit :

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}_{d \rightarrow p}(\hbar\omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \delta[E_d(\vec{k}) + \hbar\omega - E_p(\vec{k})] \cdot [1 - f(k)] \\
&= \int_{E_{\min,d}}^{E_{\max,d}} \mathbf{D}_{d \rightarrow p}(E, \hbar\omega) \cdot [1 - f(E + E_F)] dE
\end{aligned} \tag{1.86}$$

où $\mathbf{D}_{d \rightarrow p}(E, \hbar\omega)$ est la distribution en énergie de la densité d'états jointe définie par :

$$\mathbf{D}_{d \rightarrow p}(E, \hbar\omega) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \delta(E - E_p(\vec{k})) \cdot \delta[E_d(\vec{k}) + \hbar\omega - E_p(\vec{k})] \tag{1.87}$$

Cette dernière expression s'exprime sous la forme^[57] :

$$\mathbf{D}_{d \rightarrow p}(E, \hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dl_{sp}}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_d(\vec{k})) \wedge \vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_p(\vec{k})) \right|} \tag{1.88}$$

L'intégration se fait sur la ligne intersection des surfaces $E_p(\vec{k}) = E$ et $E_d(\vec{k}) + \hbar\omega = E$. Le calcul analytique de cette dernière expression est possible et donne^[54] :

$$\mathbf{D}_{d \rightarrow p}(E, \hbar\omega) = \frac{\mathbf{F}_{d \rightarrow p}}{16\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{\hbar}{m_{p\perp}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_f - E) - \frac{\hbar}{m_{d\perp}} (E + \hbar\omega_f) \right)^{-1/2}$$

où $\mathbf{F}_{d \rightarrow p}$ est un facteur géométrique donné par : $\mathbf{F}_{d \rightarrow p} = \sqrt{\frac{m_{d\parallel} m_{p\perp} m_{d\perp} m_{p\parallel}}{m_{d\parallel} m_{p\perp} + m_{d\perp} m_{p\parallel}}}$.

Dans (1.86) les bornes d'intégration sont définies par l'égalité (1.84), traduisant la conservation de l'énergie, qui doit pouvoir être réalisée avec $k_{\perp}^2 \geq 0$ et $k_{\parallel}^2 \geq 0$. On déduit :

$$E_{\max,d} = \min \left\{ -\hbar\omega_f + \frac{m_{d\parallel}}{m_{d\parallel} - m_{p\parallel}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0); -\hbar\omega_f + \frac{m_{d\perp}}{m_{d\perp} + m_{p\perp}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \right\}$$

La détermination de la borne inférieure est inutile, l'intégrant s'annulant en deçà d'une certaine valeur à cause de l'occupation des états.

On peut réaliser un raisonnement exactement similaire pour les transitions $p \rightarrow s$, avec cette fois-ci :

$$\mathbf{J}_{p \rightarrow s}(\hbar\omega) = \int_{E_{\min,s}}^{E_{\max,s}} \mathbf{D}_{p \rightarrow s}(E, \hbar\omega) \cdot f(E + E_F) dE$$

avec :

$$\mathbf{D}_{p \rightarrow s}(E, \hbar\omega) = \frac{\mathbf{F}_{p \rightarrow s}}{16\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{\hbar}{m_{p\perp}} (E + \hbar\omega - \hbar\omega_g) - \frac{\hbar}{m_{s\perp}} (E + \hbar\omega_f) \right)^{-1/2}$$

$$\text{et } \mathbf{F}_{p \rightarrow s} = \sqrt{\frac{m_{s//} m_{p\perp} m_{s\perp} m_{p//}}{m_{s//} m_{p\perp} + m_{s\perp} m_{p//}}}.$$

Cette fois-ci c'est la limite supérieure qui sera déterminée par le facteur d'occupation, tandis que la limite inférieure est donnée par :

$$E_{\min,s} = \max \left\{ -\hbar\omega_f + \frac{m_{s\perp}}{m_{s\perp} - m_{p\perp}} (\hbar\omega_g + \hbar\omega_f - \hbar\omega); -\hbar\omega_f - \frac{m_{s//}}{m_{p//} + m_{s//}} (\hbar\omega - \hbar\omega_g - \hbar\omega_f) \right\}$$

Une fois la densité d'états jointe déterminée, il est possible de déduire de la formule de Lindhard l'expression de la partie imaginaire de la constante diélectrique interbande^[58] :

$$\epsilon_2^{ib}(\omega, 0) = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 m^2} \frac{1}{\omega^2} \sum_{n \neq n'} |P_{nn'}|^2 \mathbf{J}_{n \rightarrow n'}(\hbar\omega) \quad (1.89)$$

où $P_{nn'}$ est l'élément de matrice de l'opérateur impulsion entre les états $|\vec{k}n\rangle$ et $|\vec{k}n'\rangle$ qu'on a implicitement supposé constant pour l'ensemble des vecteurs d'ondes considérés (la courbure opposée des bandes n et n' fait que, seule une gamme restreinte de $\vec{k}$, convient pour réaliser la transition ce qui justifie en partie cette approximation). Cet élément de matrice provient du terme $\left| \langle \vec{k}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2$ de la formule de Lindhard (1.33) développée autour de $q \approx 0$, et où

on utilise la relation de commutation $[\hat{r}, H_0] = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}$ pour remplacer l'élément de matrice sur la position par celui sur l'impulsion, et obtenir finalement :

$$\left| \langle \vec{k}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 = \delta_{nn'} + (1 - \delta_{nn'}) \left[\frac{\hbar q / m}{E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k})} \right]^2 |P_{nn'}|^2.$$

L'importance relative des deux contributions $d \rightarrow p$ et $p \rightarrow s$ dépend des forces d'oscillateur (élément de matrice $P_{nn'}$) pour ces transitions ainsi que de la valeur du facteur géométrique dans la densité d'états jointe. La contribution dominante, $d \rightarrow p$, est environ six fois plus importante que la contribution $p \rightarrow s$ ^[54].

Lors de l'excitation du matériau par l'impulsion laser, la distribution électronique dans la bande de conduction n'est plus une distribution de Fermi-Dirac, mais la formule générale (1.89) permet de calculer le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique interbande quelle que soit la forme de cette distribution. En particulier, la résolution numérique de l'équation de Boltzmann (cf. IV-1) permet d'estimer à chaque instant la distribution électronique et par suite d'obtenir une simulation de l'évolution temporelle de $\Delta\epsilon_2^{ib}$. Le changement de la partie réelle de la constante diélectrique, dont la connaissance est nécessaire pour calculer le changement de transmission ou de réflexion de l'échantillon est alors obtenu par transformée de Kramers-Krönig de la partie imaginaire :

$$\Delta\epsilon_1^{ib}(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \cdot \mathcal{P} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \Delta\epsilon_2^{ib}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.90)$$

où $\mathcal{P} \cdot \mathcal{P}$ désigne la partie principale au sens de Cauchy. L'intégration est en fait limitée à la zone perturbée et permet donc d'obtenir une relation exacte entre $\Delta\epsilon_1^{ib}$ et $\Delta\epsilon_2^{ib}$.

b. Le modèle parabolique

Les modèles de Rosei et ses collaborateurs sont les modèles les plus précis disponibles pour décrire la structure de bandes au voisinage du point L et donc les changements d'absorption au voisinage du seuil des transitions interbandes. Lorsque la distribution électronique est très athermale (juste après l'excitation laser) des transitions interbandes mettant en jeu des niveaux assez éloignés du niveau de Fermi, c'est-à-dire dans des régions de la zone de Brillouin éloignées du point L, peuvent être induites. Dans ce cas, le modèle de Rosei n'est plus adapté pour décrire ces transitions, notamment car il sous-estime, en de nombreux points de la zone de Brillouin, la valeur de la densité d'états jointe. Pour décrire l'absorption, on peut alors utiliser le modèle parabolique isotrope de la bande de conduction, où la relation de dis-

persion de la bande de conduction est de type (1.1), correspondant à des électrons complètement libres, et négliger la dispersion de la bande d (Figure I-11).

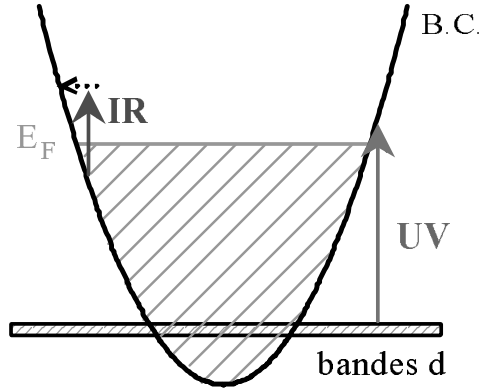


Figure I-11 : Modèle parabolique de la bande de conduction. Les bandes d sont supposées non dispersées. Un photon dans l'UV permet de sonder la distribution électronique autour du niveau de Fermi

Seules les transitions de type $d \rightarrow p$ sont prises en compte, mais cette fois sur l'ensemble de la zone de Brillouin. La densité d'états de la bande de conduction parabolique étant en $\sqrt{E}$, le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique s'écrit alors simplement :

$$\Delta\epsilon_2^{ib}(\omega) \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}}}{\omega^2} \Delta f(\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}) \quad (1.91)$$

Au contraire du modèle de Rosei, la densité d'états jointe est alors surestimée car des transitions sont supposées possibles alors qu'elles ne le sont pas à cause de la dispersion des bandes d ^[59]. Nous utiliserons également ce modèle simplifié de structure de bandes pour interpréter qualitativement nos résultats expérimentaux.

Conclusion

La constante diélectrique des métaux nobles qui relie leurs propriétés optiques et électroniques est fondamentale pour nos études et se compose de deux termes : le terme intrabande, convenablement décrit par le modèle de Drude, et le terme interbandes décrit par la théorie de Lindhard. Cette description peut être généralisée au cas des nanoparticules métalliques en introduisant un terme de collisions électrons/surface dans l'expression de Drude et en négligeant la modification de la réponse interbande pour des tailles telles que $R \geq 1$ nm. La dynamique ultrarapide du gaz d'électrons a été décrite en utilisant l'équation de Boltzmann que

nous avons résolue numériquement. Les changements de la constante diélectrique interbande peuvent alors être calculés à partir de la distribution électronique transitoire et des modèles de structure de bandes ; il est alors possible de calculer l'évolution temporelle des propriétés optiques. Les modifications de la distribution électronique conduisent également à des changements de la partie intrabande de la constante diélectrique. Ceux-ci n'ont pas été discutés ici, car, dans nos conditions expérimentales, les effets interbandes dominent largement les réponses mesurées. La description de la relaxation électronique que nous avons utilisée ici, n'est a priori valable que pour des milieux massifs, les interactions électron/électron et électron/phonon ayant été calculées avec des fonctions de Bloch pour les électrons. Les interactions électroniques n'ayant pas été modélisées dans le cas de nanoparticules métalliques, nous utiliserons en première approximation cette approche également dans le cas des nanoparticules pour réaliser une première description, au moins qualitative de nos résultats expérimentaux.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Introduction

Dans ce chapitre nous décrirons le dispositif expérimental de type pompe-sonde mis en œuvre pour ce travail de thèse, puis la source laser femtoseconde et les différentes étapes de conversion de fréquence non linéaires permettant de créer les fréquences nécessaires aux expériences. Enfin, dans la dernière partie, nous présenterons les différents types d'échantillons que nous avons utilisés ainsi que leurs techniques de fabrication.

I- Principe d'un dispositif pompe/sonde

Les phénomènes que nous voulons étudier se déroulent sur des échelles de temps de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes à quelques picosecondes, c'est-à-dire bien plus courtes que ce que permettent les meilleurs composants électroniques. Ces échelles de temps peuvent être atteintes en utilisant des impulsions lumineuses dont la durée doit être courte devant les temps caractéristiques des phénomènes physiques étudiés. Ces impulsions sont produites par des sources laser femtosecondes (cf. § II). On utilise la vitesse finie $C = 3.10^8 m.s^{-1}$ de la lumière pour convertir le temps en espace. En d'autres termes, s'il est techniquement possible de créer des impulsions lumineuses de durée inférieure à 10 fs, il est impossible de contrôler dans le domaine temporel des retards ou des synchronisations de sources femtosecondes à l'échelle de quelques femtosecondes. Il est en revanche possible de contrôler des longueurs de l'ordre de $l = C\tau = 0,3 \mu m$. Ainsi, si l'on peut déterminer avec une précision de l'ordre du micron la longueur du trajet parcouru par une impulsion lumineuse, on peut connaître avec une précision de l'ordre de la femtoseconde la durée de parcours. C'est l'idée sous-jacente à tous les dispositifs optiques résolus en temps à l'échelle subpicoseconde.

1. Dispositif pompe/sonde à deux couleurs

Dans une expérience de type pompe/sonde, une première impulsion très énergétique, dite impulsion de pompe, arrive sur l'échantillon et induit des changements de propriétés dont on

désire étudier la dynamique. Une deuxième impulsion, de faible énergie, dite impulsion de sonde, est envoyée sur l'échantillon avec un retard variable par rapport à la pompe. Sa faible énergie apporte l'assurance que la sonde elle-même perturbe peu le milieu. Le retard temporel pompe/sonde est fixé par le trajet optique variable de la sonde (ou de la pompe).

L'impulsion de sonde est partiellement réfléchie, transmise et absorbée par l'échantillon. Un détecteur (photomultiplicateur ou photodiode) mesurant l'intensité transmise ou réfléchie permet de suivre les modifications des propriétés optiques de l'échantillon induites par la pompe. Le faisceau de sonde est séparé spatialement du faisceau de pompe en introduisant un léger angle entre les deux faisceaux et surtout par filtrage spectral, grâce à des filtres colorés lorsque les longueurs d'onde de pompe et de sonde sont différentes. Une fois la longueur du parcours de la sonde fixée, le retard temporel pompe/sonde est fixé lui aussi, et la diode ne détecte qu'une intensité moyenne. En aucun cas il n'est nécessaire que sa rapidité soit comparable à la durée d'une impulsion. La résolution temporelle se fait au niveau de la platine mécanique qui contrôle la longueur du trajet de sonde (*Figure II-1*). Pour nos expériences, il s'agit d'une platine de marque Schneeberger commandée par ordinateur. Elle est équipée d'un moteur pas à pas qui permet une translation minimale de $0,125\text{ }\mu\text{m}$ du coin de cube sur lequel se réfléchit le faisceau de pompe (ou de sonde suivant les cas). La résolution temporelle est donc de $0,83\text{ fs}$. (la lumière fait un aller-retour sur la platine).

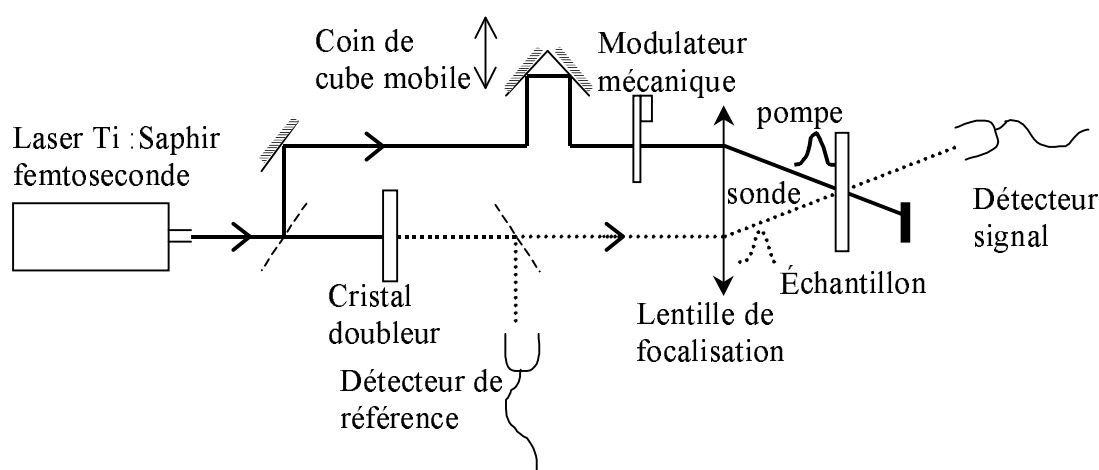


Figure II-1 : Schéma de principe d'un dispositif pompe/sonde en transmission à deux couleurs à détection synchrone différentielle. Les traits pleins représentent les rayons lumineux à la fréquence fondamentale, les traits pointillés les rayons à la fréquence double. Une seule lentille de focalisation est représentée mais, en général, on utilise une lentille pour chaque faisceau afin d'éviter les effets chromatiques.

2. Détection synchrone différentielle

Les changements de transmission ou de réflexion que nous sommes amenés à mesurer dans ces expériences, où nous souhaitons rester dans un régime de faible perturbation, sont couramment de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} . Les fluctuations de l'intensité lumineuse délivrée par le laser sont bien souvent plus élevées que ces valeurs et il est donc absolument nécessaire de réaliser un système performant de réjection du bruit.

Le premier niveau de ce système consiste en l'utilisation d'une détection différentielle : une partie du faisceau de sonde est prélevée avant l'échantillon et l'amplitude ainsi détectée est soustraite au signal. En adaptant l'amplitude de cette référence à celle du signal grâce à un potentiomètre, on élimine une grande partie du bruit du laser qui affecte de la même façon ces deux faisceaux (référence et signal). En optimisant la valeur de l'impédance de lecture sur la photodiode de référence, on arrive à diminuer ce bruit d'un facteur 10 à 15.

Le deuxième niveau du dispositif réducteur de bruit est constitué d'une détection synchrone du signal. Un modulateur mécanique module l'intensité du faisceau de pompe à une fréquence donnée ; le signal cherché est donc modulé à cette même fréquence et peut être démodulé en utilisant un amplificateur à détection synchrone. Le bruit du laser étant réparti sur de nombreuses fréquences, ce fort filtrage du signal autour d'une fréquence choisie permet d'éliminer le bruit situé dans d'autres domaines du spectre (sauf à très basse fréquence car le temps d'intégration est limité). En utilisant cette approche avec un modulateur mécanique à 1,5 kHz et une détection différentielle, le niveau de bruit pour les mesures de changement de transmission ($\Delta T/T$) est de l'ordre de 10^{-6} .

De façon générale en physique, nombre de phénomènes présentent une densité spectrale de bruit qui suit une loi de type $1/f$, où f représente la fréquence^[60]. Dans le cas de l'intensité délivrée par le laser Ti :Saphir, cette loi n'est pas suivie strictement, mais néanmoins, la densité de bruit diminue significativement avec la fréquence. Il est donc favorable d'augmenter la fréquence de modulation, sans atteindre cependant le régime MHz pour lequel des modulateurs de type acousto-optique doivent être utilisés. Ces derniers imposeraient au faisceau lumineux de traverser une épaisseur assez importante de matière (≈ 1 cm). Si l'on souhaite conserver des impulsions très courtes, il est alors nécessaire, du fait de la dispersion de vitesse de groupe (et ordres supérieurs), de recomprimer les impulsions, ce qui complique fortement le dispositif expérimental et dégrade la qualité temporelle des impulsions (recompression incomplète). Nous nous sommes donc limités à des méthodes mécaniques : une roue percée de trous de quelques centaines de micromètres de largeur et tournant à grande vitesse nous a

permis d'atteindre une fréquence de modulation de 100 kHz. La fréquence de modulation et la phase sont détectées par une photodiode rapide placée derrière une diode laser, le tout fixé au bâti du modulateur. Ce système a été fabriqué par les services techniques du laboratoire. Il permet de détecter des changements de transmission normalisés ($\Delta T/T$) avec un niveau de bruit de l'ordre de 10^{-7} .

II- La source d'impulsions femtosecondes

Toutes les études sur les phénomènes ultrarapides dans les métaux présentés dans la suite de ce manuscrit ont été réalisées en utilisant les impulsions infrarouges d'une vingtaine de femtosecondes délivrées par un oscillateur à saphir dopé au titane. La source a été développée au laboratoire^[61], ainsi que les systèmes de génération d'harmoniques deux et trois nécessaires à nos études. Après un rappel des caractéristiques principales de la source, nous nous concentrerons plus particulièrement sur la génération des impulsions ultraviolettes, outil principal de cette thèse.

1. L'oscillateur Titane/Saphir

a. Cavité et milieu amplificateur

L'oscillateur est constitué d'une cavité en Z (*Figure II-2*), comprenant le coupleur de sortie ($T \approx 35\%$), un miroir de fin de cavité de réflectivité maximale, deux miroirs concaves entre lesquels se trouve le milieu amplificateur, une paire de prisme et une fente.

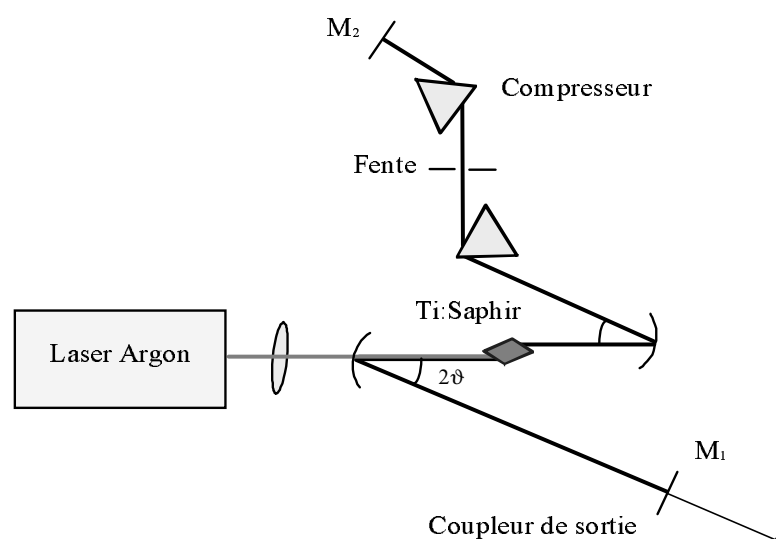


Figure II-2 : Schéma de principe de l'oscillateur

Le milieu amplificateur est un cristal de saphir (Al_2O_3) dopé avec des ions Ti^{3+} avec une concentration de 0,1 % en masse. Ce milieu correspond à un système à quatre niveaux, dont les spectres d'absorption et de fluorescence^[62] sont donnés sur la *Figure II-3*.

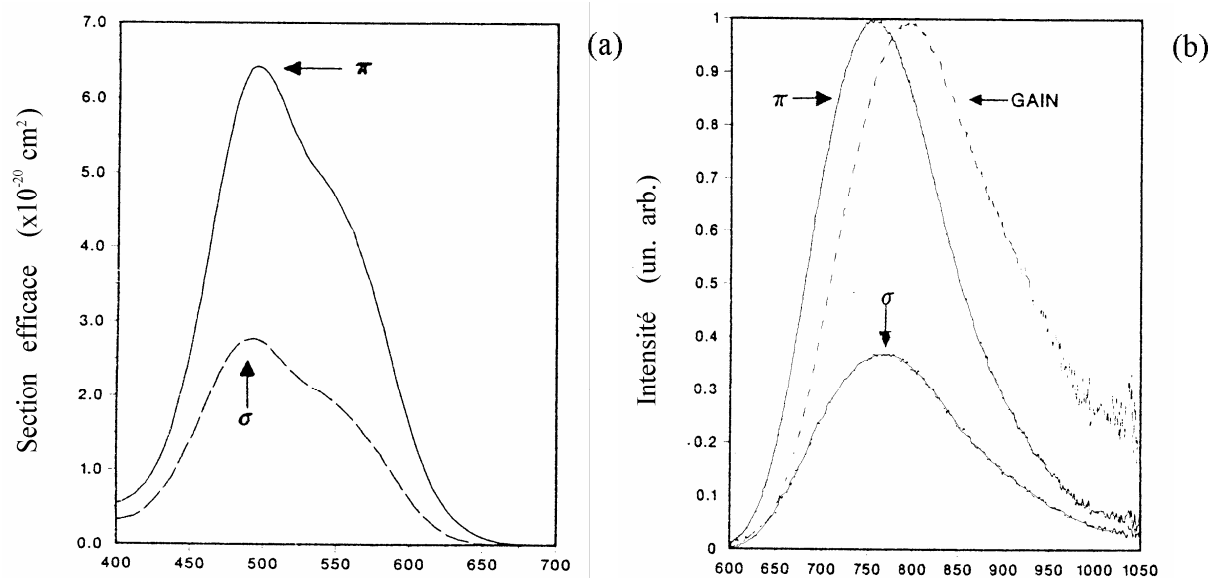


Figure II-3 : (a) Spectre d'absorption du cristal de saphir dopé avec des ions Ti^{3+} . (b) Spectre de fluorescence de ce même cristal pour les polarisations σ (ordinaire) et π (extraordinaire) respectivement. La courbe de gain tient compte de la réabsorption.

La courbe de gain de ce milieu est très large et permet d'obtenir un laser accordable sur une gamme allant de 700 à 1080 nm (en changeant la série de miroirs diélectriques utilisés dans la cavité). La longueur du cristal est de 5 mm et son indice de réfraction est de 1,76. Il est coupé à l'angle de Brewster parallèlement à l'axe optique ce qui détermine un fonctionnement avec une polarisation π et donc un gain maximum (cf. *Figure II-3*). Pour minimiser les pertes par réabsorption (si création d'une population thermique sur le niveau bas de la transition optique mise en jeu dans le processus d'émission), et stabiliser le fonctionnement, le cristal est thermalisé à 16°C pour éviter les problèmes de condensation apparaissant à plus basse température. Le pompage optique est réalisé avec un laser à Argon ionisé multiraies (Innova 415 de Coherent) délivrant une puissance continue de l'ordre de 10 à 15 W autour de 488 et 514 nm.

b. Blocage de modes

La courbe de gain très large du cristal de saphir-titane, permet de faire « laser » simultanément un grand nombre de modes longitudinaux. Lorsque tous ces modes oscillent avec une

relation de phase bien déterminée et fixe dans le temps, on obtient le fonctionnement, dit de blocage de modes, qui permet d'obtenir un train d'impulsions très courtes. La fonction temporelle représentant l'intensité de sortie résulte de l'interférence entre tous ces modes de fréquences séparées de la fréquence caractéristique de la cavité ($C/2L$). On obtient une succession de pics très étroits (les impulsions) régulièrement espacés dans le temps. La distance temporelle entre ces pics correspond à la période de la cavité, c'est-à-dire au temps nécessaire pour que la lumière effectue un aller/retour. La longueur de la cavité a été fixée de sorte que le taux de répétition du laser soit de 76 MHz. Le blocage de modes est obtenu en introduisant une interaction entre modes et donc une non linéarité optique qui permet de favoriser un fonctionnement impulsionnel par rapport au fonctionnement continu : dans notre cas c'est l'effet Kerr optique qui est utilisé^[63]. Il correspond à la modification de l'indice d'un milieu traversé par une forte intensité lumineuse :

$$n = n_0 + n_2 I(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

Dans le cas où n_2 est positif, l'indice est plus élevé dans les zones de forte intensité, provoquant une déformation du front d'onde, c'est-à-dire une auto-focalisation du faisceau. Ce phénomène est beaucoup plus important pour le régime pulsé (forte intensité de crête) que pour le régime continu. Le profil spatial du mode gaussien dans la cavité dépend donc du type de fonctionnement dans la cavité. Cette différence spatiale peut être utilisée pour réaliser une sélection entre les régimes continu et pulsé. En particulier, l'extension de la zone active du milieu amplificateur (c'est-à-dire illuminée par le faisceau de pompe) favorise le régime correspondant à une faible taille dans le barreau, c'est-à-dire le régime pulsé. Du point de vue temporel, l'effet est favorable également : les « ailes » temporelles des impulsions correspondent à une intensité plus faible pour laquelle l'effet Kerr est moins important. Elles sont donc plus faiblement amplifiées que la crête de l'impulsion qui bénéficie des conditions optimales. En réglant de façon optimale la cavité laser, l'effet Kerr favorise donc un fonctionnement du laser en régime d'impulsions courtes.

En général, ce fonctionnement n'apparaît pas de façon spontanée et doit être initié. Dans notre cas, le démarrage est effectué grâce à une paire de miroirs en regard qui peuvent vibrer et ainsi modifier légèrement la longueur de la cavité. Le mode qui « lase » à une fréquence donnée voit alors une partie de son énergie injectée dans le mode longitudinal voisin, et ainsi de suite de proche en proche, créant une relation de phase entre les différents modes et initiant le couplage de modes.

c. Dispersion de vitesse de groupe

Les effets de dispersion sont très importants pour la génération et la propagation d'impulsions courtes. De façon générale, la pulsation ω d'une onde électromagnétique est fonction du vecteur d'onde k . Dans les milieux matériels cette relation n'est pas linéaire et, pour une onde dont le spectre est centré autour de ω_0 , on peut effectuer le développement limité suivant :

$$k = k_0 + (\omega - \omega_0) \left. \frac{dk}{d\omega} \right|_{\omega_0} + \frac{1}{2} (\omega - \omega_0)^2 \left. \frac{d^2k}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} + \dots \quad (2.2)$$

Le terme du premier ordre fait apparaître la vitesse groupe ($v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0}$), qui représente la vitesse moyenne de déplacement de l'enveloppe du paquet d'onde (et, le plus souvent, de l'énergie). Le terme du second ordre, représente la dispersion de cette vitesse de groupe. Cette dispersion est responsable de la déformation de l'enveloppe de l'impulsion au cours de la propagation et donc de l'augmentation de sa durée. Les termes d'ordre supérieurs conduisent à des effets du même type, et limitent en général la durée des impulsions créées car leurs effets ne sont pas facilement compensables.

Du fait de ces effets de dispersion, la manipulation d'impulsions très courtes (femtoseconde) est délicate car la traversée de tout milieu matériel (lentille, cristal doubleur, séparatrice...) induit un allongement de la durée des impulsions préjudiciable à la résolution temporelle du dispositif. Il existe cependant des méthodes de recompression des impulsions basées sur des éléments optiques dispersifs tels que prismes^[64] et réseaux^[65], qui permettent de compenser, du moins partiellement, la dispersion induite par les différents éléments du montage. Ces compresseurs doivent être utilisés à l'intérieur de la cavité de l'oscillateur pour compenser la dispersion due à la propagation linéaire et non linéaire (automodulation de phase) dans le cristal de Ti : Saphir et donc permettre la génération d'impulsions courtes. A l'extérieur de la cavité, les compresseurs permettent de compenser la traversée des éléments optiques (lentilles, séparatrices ...). Leur principe de base est de faire parcourir à la partie rouge du spectre de l'impulsion un chemin optique plus important qu'à la partie bleue (cf. *Figure II-4*). Son retard de groupe est alors plus grand que celui de la partie bleue du spectre (dispersion négative), à l'inverse de ce qui est habituellement observé dans les milieux matériels (dispersion normale positive : $n_{bleu} > n_{rouge}$).

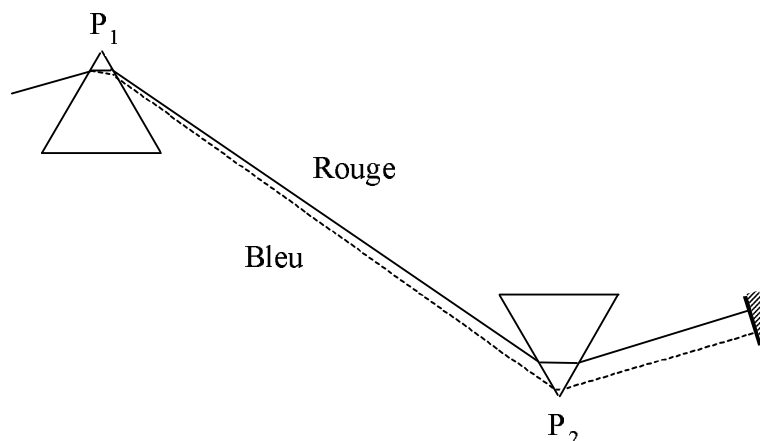


Figure II-4 : Principe de compensation de la dispersion de vitesse de groupe par une paire de prismes : l'épaisseur de verre traversée par la partie rouge du spectre est supérieure à celle traversée par la partie bleue. Le chemin optique est donc plus important pour le rouge que pour le bleu et peut être assimilé à une dispersion négative du système optique.

Dans le système à paire de prismes, la dispersion négative est contrôlée par la distance entre les prismes (P_1P_2) et la dispersion positive par l'épaisseur moyenne de verre traversée dans les deux prismes. Le double passage permet de s'affranchir du chromatisme latéral qui apparaît à la sortie du second prisme. Les lignes de prismes sont préférables aux paires de réseaux car elles offrent moins de pertes (les réseaux, mêmes « blazés » présentent des pertes de l'ordre de 20 %). En effet, les prismes sont taillés pour que l'angle du minimum de déviation corresponde à l'angle de Brewster (la polarisation des faisceaux est toujours horizontale) et ainsi minimiser la réflexion à l'interface air/verre. De tels systèmes permettent de compenser la dispersion de vitesse de groupe des milieux traversés, mais pas les effets d'ordre trois et supérieurs (un seul degré de liberté dans le réglage de la paire de prisme) ; c'est ce qui limitera en dernier ressort la durée des impulsions.

La réalisation pratique des lignes de prismes doit permettre de répondre à deux critères :

- les verres ne doivent pas être trop dispersifs (la plus forte non linéarité dans la dépendance de $k(\omega)$ conduit à une augmentation des dispersions d'ordre 3 et supérieurs)
- mais ils doivent l'être suffisamment pour que la distance entre les prismes soit raisonnable ($\leq 0,5$ m)

Avec l'augmentation du dopage maximum en titane des cristaux de saphir et donc la possibilité d'utiliser un milieu amplificateur plus court, on peut désormais faire le choix de prismes en silice fondue ($n = 1,45$) qui possèdent une faible dispersion du troisième ordre^[66]. Ils sont taillés avec un angle au sommet de 69° correspondant à un angle de Brewster de 55° .

d. Caractérisation des impulsions

Aux échelles de temps mises en jeu pour les impulsions optiques femtosecondes, aucun dispositif électronique n'est envisageable pour caractériser de façon directe les impulsions. On utilise donc des méthodes optiques non linéaires qui visent à faire interagir l'impulsion avec elle-même ; on obtient les auto-corrélations de l'impulsion d'ordre 1 (transformée de Fourier du spectre en intensité ou interférogramme), d'ordre 2 (auto-corrélation d'intensité) etc ... La connaissance des auto-corrélations aux ordres 2 et 3 permet en principe de caractériser entièrement l'impulsion^[67]. Cependant, pour des impulsions « de bonne qualité », c'est-à-dire à faible distorsion de phase, les ordres 1 et 2 (c'est-à-dire la mesure du spectre et de l'auto-corrélation d'intensité) peuvent suffire. Des techniques plus complètes existent, mais ne seront pas développées ici^{[68], [69], [70], [71]}.

De façon générale, on peut décrire une impulsion lumineuse comme le produit d'une enveloppe et d'une porteuse ou par son intégrale de Fourier :

$$E(t) = E(t)e^{i\Phi(t)} = E(t)e^{i[\omega_0 t + \varphi(t)]} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.3)$$

La densité spectrale de puissance associée est :

$$I(\omega) = |\tilde{E}(\omega)|^2 \quad (2.4)$$

C'est la grandeur mesurée par les techniques de spectroscopie classique (par un système dispersif de type réseau ou par transformée de Fourier d'un interférogramme). Toute information sur la phase est perdue. Si l'impulsion est limitée par transformée de Fourier (cas limite où les différentes composantes spectrales sont en phase), la durée de l'impulsion est donnée par une relation du type $\Delta\omega\Delta t = \text{cte}$. La valeur de la constante dépend de la forme temporelle de l'impulsion (*Tableau II-1*). Dans le cas général, les phases des différentes composantes spectrales ne sont pas égales, ni bloquées dans le temps, et le spectre ne permet pas déduire la durée de l'impulsion (par exemple la lumière blanche classique n'est absolument pas composée d'impulsions brèves, mais son spectre est très large). Tout au plus peut-on déduire du spectre la limite inférieure de la durée de l'impulsion (limite de la transformée de Fourier).

Pour accéder de façon expérimentale à la durée de l'impulsion, il faut avoir accès à l'auto-corrélation d'ordre deux. Pour la mesurer, le train d'impulsions est séparé en deux parties d'intensité comparable dont on contrôle le retard relatif τ . Dans le système le plus classique,

les deux faisceaux sont focalisés sur un cristal non linéaire générant une onde à la fréquence somme.

- Si les faisceaux ne sont pas colinéaires ou si les polarisations des deux faisceaux sont croisées, ils ne peuvent interférer et l'intensité détectée s'écrit alors :

$$R_2(\tau) \propto I_{2\omega_0} \propto \left\langle |E_1(t)E_2(t-\tau)|^2 \right\rangle_t = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(t)I_2(t-\tau)dt \quad (2.5)$$

C'est l'autocorrélation d'intensité. Toute information sur un éventuel « *chirp* », c'est-à-dire la dépendance de la phase en fonction de la fréquence (due par exemple à une propagation dans un milieu dispersif) est perdue.

- Si les faisceaux peuvent interférer, l'intensité détectée s'écrit alors :

$$\begin{aligned} R_2(\tau) \propto I_{2\omega_0} &\propto \left\langle |E_{\omega_0}|^4 \right\rangle_t \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[I_1(t) + I_2(t-\tau) + 2\sqrt{I_1(t)I_2(t-\tau)} \cos(\omega_0\tau + \varphi(t) - \varphi(t-\tau)) \right]^2 dt \end{aligned} \quad (2.6)$$

où on reconnaît le terme classique d'interférences à deux ondes. C'est l'autocorrélation interférométrique. Ce signal comporte deux termes oscillants ; l'un à la fréquence ω_0 et l'autre à la fréquence $2\omega_0$. La variation de l'enveloppe étant lente par rapport à ces fréquences, on obtient une réponse du type de la *Figure II-5*. La partie inférieure de l'enveloppe correspond aux points où les termes en ω_0 et en $2\omega_0$ sont en opposition de phase tandis que la partie supérieure correspond à ceux où ils sont en phase. La période de l'oscillation est la période fondamentale ω_0 . Lorsque l'impulsion est « *chirpée* », l'allure de l'auto-corrélation interférométrique est modifiée, apportant en principe des informations sur le *chirp* de l'impulsion. Son étude quantitative est cependant délicate^[71]. Le nombre d'oscillations à l'intérieur de l'enveloppe permet de connaître directement la largeur temporelle de l'auto-corrélation interférométrique. Pour déduire celle de l'impulsion il faut faire une hypothèse sur sa forme temporelle (gaussienne, sécante hyperbolique (régime soliton)...). (*Tableau II-1*)

A la sortie de l'oscillateur, après recompression externe avec une paire de prismes en silice et pour un réglage autour de 870 nm correspondant au milieu de la zone de fonctionnement des miroirs diélectriques, on obtient une durée d'impulsion de l'ordre de 20 fs en supposant un profil temporel de type sécante hyperbolique.

Pour juger de la qualité de l'impulsion, plutôt que d'utiliser le produit $\Delta t_I \Delta \nu_I$ qui nécessite une hypothèse sur la forme des impulsions, il est préférable de comparer directement

l'enveloppe de l'auto-corrélation obtenue à partir d'une transformée de Fourier numérique du spectre de puissance de l'impulsion, à son auto-corrélation expérimentale (*Figure II-5*).

$I(t)$	$(\Delta t_C / \Delta t_I)_{\text{intensité}}$	$(\Delta t_C / \Delta t_I)_{\text{interférométrique}}$	$\Delta t_I \Delta \nu_I$
$\exp\left(-\frac{4 \ln 2 t^2}{(\Delta t_I)^2}\right)$	$\sqrt{2}$	1,70	0,441
$\frac{1}{\text{ch}(1,76t/\Delta t_I)}$	1,55	1,89	0,315
$\text{sinc}^2\left(\frac{2,78t}{\pi \Delta t_I}\right)$	1,34	1,53	0,885

Tableau II-1 : Relation entre la durée d'une impulsion Δt_I , la durée Δt_C de son auto-corrélation d'intensité ou interférométrique, et la largeur en fréquence de son spectre de puissance $\Delta \omega_I$.

La courbe pointillée correspond au calcul numérique de la transformée de Fourier d'un ajustement du spectre expérimental en supposant l'absence totale de *chirp*, c'est à dire en imposant la même phase pour toutes les composantes spectrales. L'accord entre les deux courbes montre que l'on est très proche de la limite théorique.

2. Obtention et caractérisation des harmoniques d'ordre 2 et 3

Pour les métaux nobles, l'absorption du rayonnement infrarouge est due aux électrons libres (absorption intrabande) et dépend peu de la fréquence de ce rayonnement. A l'inverse, l'absorption au seuil des transitions interbandes (≈ 4 eV dans l'argent et 2,5 eV dans l'or) et au voisinage de la résonance plasmon de surface pour les systèmes confinés, (≈ 3 eV dans l'argent et 2 eV dans l'or) est très dispersée. Sa modification après excitation des électrons contient de nombreuses informations sur la dynamique électronique. Nous devons donc créer des impulsions de sonde autour de 3 ou 4 eV (zone bleue et UV du spectre). Ces deux gammes de fréquences de l'impulsion sonde sont obtenues par doublement ou triplement de fréquence à partir du faisceau initial, tandis que l'impulsion de pompe est à la fréquence fondamentale (infrarouge). Lorsque les besoins de l'expérience nécessitent un balayage de la longueur d'onde de sonde, le changement de fréquence de pompe correspondant n'affecte pas la façon dont l'énergie est injectée dans la bande de conduction (faible dispersion de l'absorption intrabande) et on peut considérer avec une très bonne approximation que les processus de pompe et de sonde sont totalement découplés.

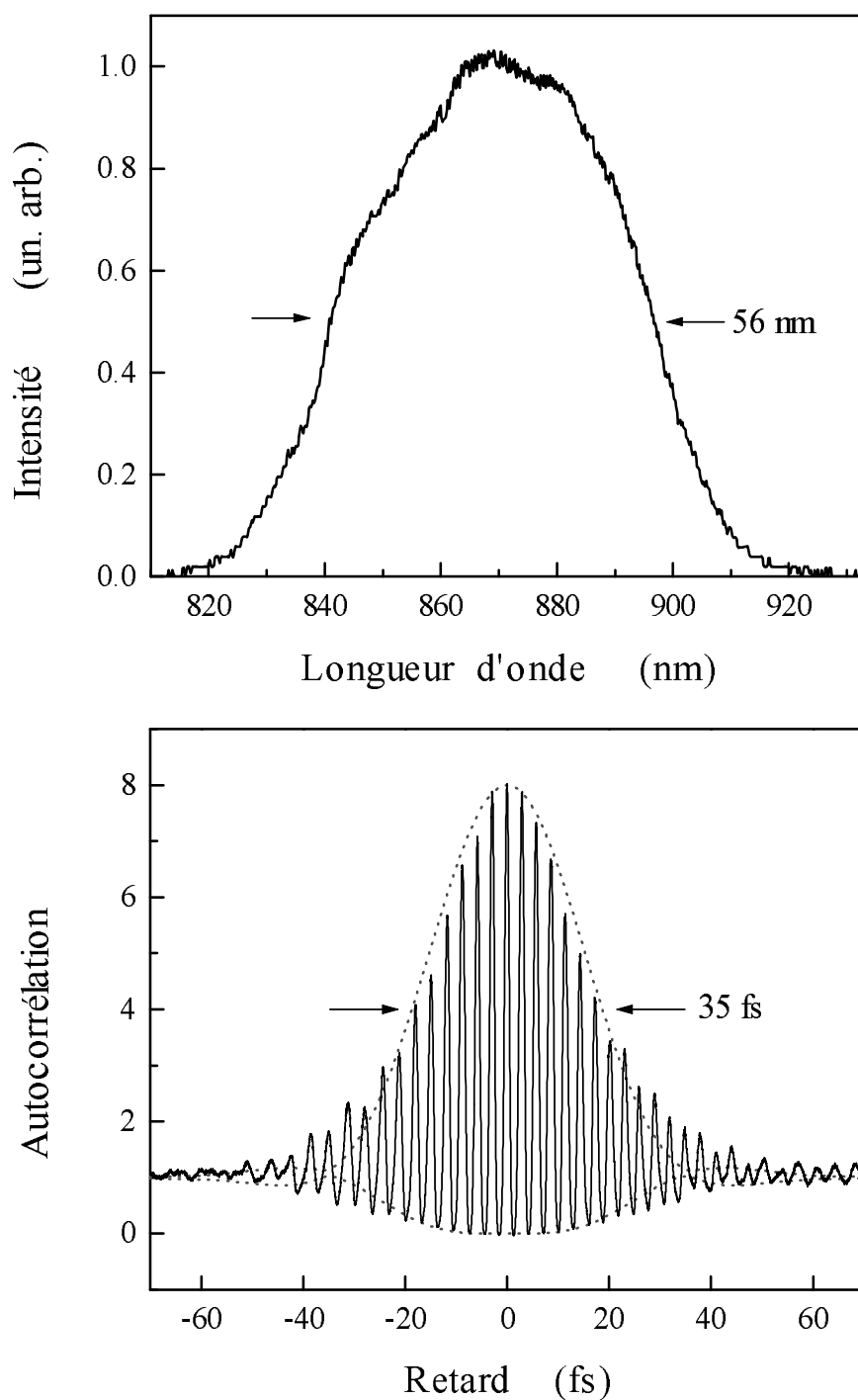


Figure II-5 : Impulsions infrarouges à la sortie de l'oscillateur ; (a) spectre de puissance de largeur $\Delta\lambda_I \approx 56\text{nm}$ autour de 870 nm, pour un fonctionnement optimal utilisant au mieux la largeur spectrale des miroirs ; (b) auto-corrélation interférométrique mesurée correspondante ($\Delta t_C \approx 35\text{fs}$). Les traits pointillés représentent l'enveloppe de l'auto-corrélation interférométrique calculée à partir de la transformée de Fourier du spectre en supposant un chip nul.

Les deux processus non linéaires nécessaires pour l'obtention de ces harmoniques sont réalisés dans des cristaux de BBO (béta-borate de baryum, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$). Ce matériau présente une forte non linéarité, est transparent de 2 μm à 220 nm et résiste très bien aux contraintes thermiques. C'est un cristal uniaxe négatif ($n_E < n_O$) à forte biréfringence, permettant de réaliser les conditions de l'accord de phase pour une large gamme de fréquences. La dispersion des indices dans le domaine de longueur d'ondes utilisées correspond assez bien à la formule de Sellmeier :

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{C + \lambda^2} + D\lambda^2 \quad (2.7)$$

Les valeurs des différents coefficients pour les ondes ordinaire et extraordinaire sont^[72] :

	A	B (μm^2)	C (μm^2)	D (μm^{-2})
n_O	2,7405	0,0184	-0,0179	-0,0155
n_E	2,3730	0,0128	-0,0156	-0,0044

Tableau II-2 : Coefficients de la loi de dispersion des indices ordinaire et extraordinaire du BBO.

a. Impulsions femtosecondes dans le bleu

La génération du second harmonique est réalisée dans une configuration de type I ; l'onde fondamentale est l'onde ordinaire (o) et l'onde harmonique correspond à la polarisation extraordinaire (e), d'où la condition d'accord de phase :

$$2\vec{k}_0(\omega) = \vec{k}_e(2\omega) \Leftrightarrow n_0(\omega) = n_e(2\omega) \quad (2.8)$$

Si l'on appelle θ l'angle de la direction de propagation avec l'axe optique du cristal, on déduit de (2.8) :

$$\frac{1}{n_0^2(\omega)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_0^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_E^2(2\omega)} \quad (2.9)$$

On coupe le cristal avec un angle $\theta = 27,5^\circ$ de sorte que l'accord de phase soit réalisé pour une incidence normale autour de $\lambda = 850$ nm. En jouant légèrement sur l'orientation du cristal, on pourra alors réaliser l'accord de phase pour les longueurs d'onde avoisinantes. On choisit de plus $\varphi = 0$ pour maximiser le coefficient non linéaire effectif.

Le faisceau fondamental, polarisé verticalement, est focalisé dans le cristal avec une lentille en silice de 5 cm de distance focale, puis le faisceau harmonique, polarisé horizontalement,

ainsi que le faisceau fondamental non converti sont recollimatés avec une lentille similaire (*Figure II-6*).

b. Sonde dans l'ultra-violet

La génération d'harmonique trois est réalisée par somme de fréquences $\omega + 2\omega = 3\omega$ en utilisant à nouveau une configuration d'accord de phase de type I :

$$n_0(\omega) + 2n_0(2\omega) = 3n_e(3\omega) \quad (2.10)$$

qui correspond à un angle de coupe $\theta = 40,8^\circ$ pour une onde fondamentale à 850 nm.

Les faisceaux infrarouge et bleu sont ceux obtenus après la première étape de doublement de fréquence ; ils sont remélangés dans un second cristal de BBO. Pour minimiser les pertes lors de la recompression temporelle de l'infrarouge dans le train de prismes, une lame demi onde d'ordre 0 à 850 nm est placée avant le premier prisme. Celle-ci introduit un déphasage de π pour l'onde à 2ω et les deux faisceaux sont donc polarisés horizontalement. A cause de la dispersion de vitesse de groupe, les impulsions infrarouge et bleue sont séparées temporellement ; elle sont resuperposées dans le second cristal de BBO en déplaçant le miroir mobile situé après le second prisme de recompression de l'infrarouge. Après le compresseur, la polarisation des deux faisceaux est rendue verticale grâce à une paire de miroirs. Ceci permet de générer des impulsions à 3ω polarisées horizontalement qui sont recomprimées et séparées des impulsions infrarouge et bleue dans une autre paire de prismes (*Figure II-6*).

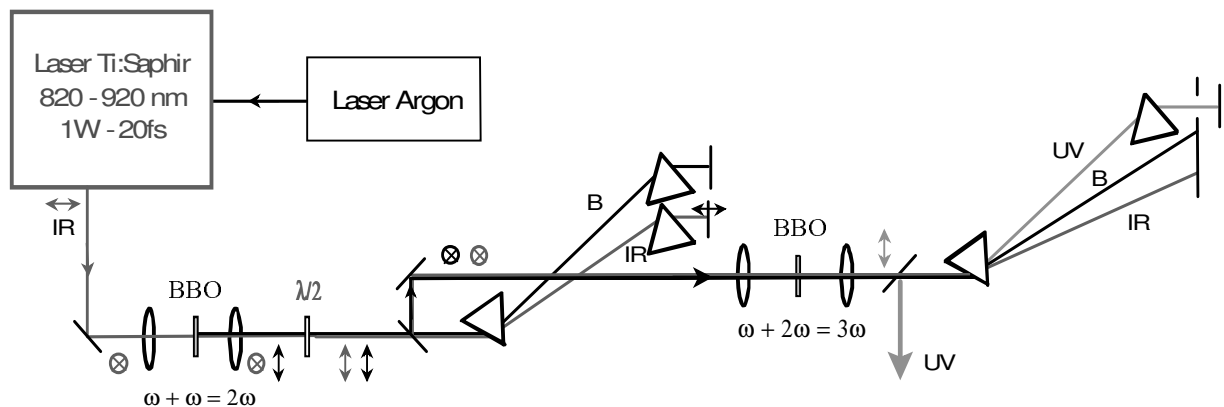


Figure II-6 : Dispositif expérimental pour la génération d'impulsions femtosecondes synchronisées dans l'ultra-violet. Les trois premiers prismes servent à recomprimer les impulsions IR et bleues après la génération de l'harmonique double, la dernière paire à séparer et à recomprimer les impulsions UV après la génération du troisième harmonique.

c. Limitations aux processus non linéaires

La dispersion de vitesse de groupe limite l'efficacité des processus de conversion de fréquence et la durée des impulsions générées pour les impulsions ultra courtes^[73]. La condition d'accord de phase correspond à une égalisation des vitesses de phase des ondes dans le matériau mais leurs vitesses de groupe restent différentes (*Figure II-7* avec $v_g = C/m$). Dans le cas de la génération d'harmonique deux dans une configuration de type I, en plus des effets liés à sa propagation, l'onde à 2ω s'élargit également car l'onde fondamentale qui crée la polarisation non linéaire source se propage plus rapidement que l'impulsion à 2ω ($v_g(\omega) > v_g(2\omega)$). Cet effet de *walk-off* longitudinal conduit à une durée de l'impulsion à 2ω déterminée par la dispersion de vitesse de groupe et la longueur du cristal non linéaire (pour un cristal long). Il est donc nécessaire de limiter la longueur du cristal pour créer des impulsions suffisamment courtes. Pour la somme de fréquences ($\omega + 2\omega$), cet effet est plus complexe car il conduit non seulement à une désynchronisation des impulsions créée et incidentes, mais aussi à la désynchronisation des deux impulsions sources IR et bleue lors de la propagation. Cet effet augmente avec la longueur de cristal traversé (*Figure II-8*).

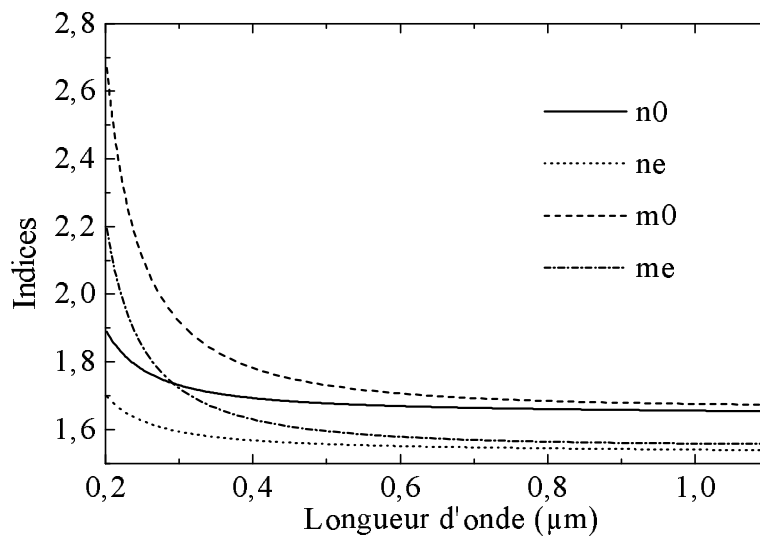


Figure II-7 : Dispersion des indices (n_0 et n_e) et indices de groupe (m_0 et m_e ordinaire et extraordinaire) dans un cristal de BBO en fonction de la longueur d'onde. Les indices de groupe m sont définis comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à la vitesse de groupe dans le milieu considéré.

Les effets de dispersion de vitesse de groupe pour une impulsion, et entre impulsions, responsables de l'élargissement temporel et de la déformation des impulsions peuvent être pris en compte dans les équations de propagation non linéaires couplées^[73]. Leur résolution ne peut

se faire que numériquement. Les résultats sont donnés dans le cas de la génération de second harmonique dans un cristal de BBO pour des impulsions infrarouge de 30 fs de durée (*Figure II-8* et *Figure II-9*). Pour un cristal de faible épaisseur, l'impulsion harmonique est plus courte que l'impulsion fondamentale, car, en régime de faible conversion on a $E_{2\omega}(t) \propto E_{\omega}^2(t)$, d'où une durée divisée par $\sqrt{2}$ dans le cas d'une gaussienne par exemple. Pour des épaisseurs plus grandes ($e \geq 100 \mu\text{m}$), les effets de dispersion deviennent importants et allongent la durée des impulsions. Pour des épaisseurs supérieures à 300 μm , celle-ci varie quasi linéairement avec l'épaisseur, indiquant que le désaccord de vitesses de groupe est alors l'effet dominant.

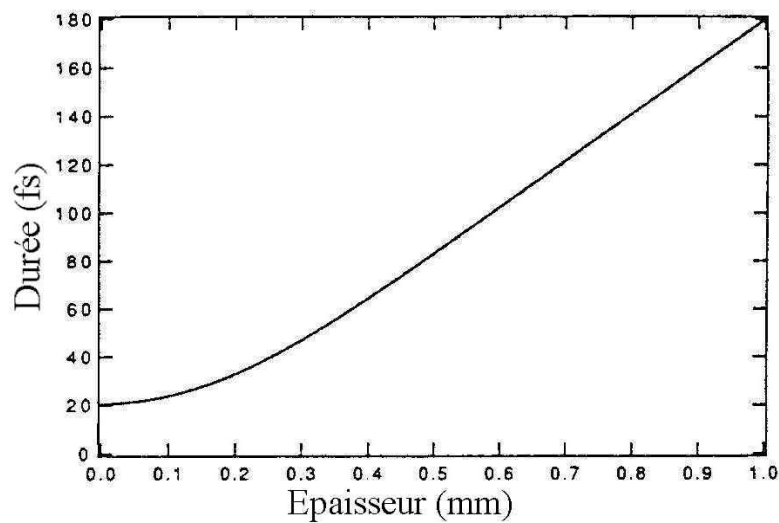


Figure II-8 : Durée calculée de l'impulsion à 2ω (FWHM) pour une impulsion incidente de 30 fs (à 800 nm) en fonction de l'épaisseur du cristal de BBO^[73].

Sur la *Figure II-9* on visualise, en fonction de l'épaisseur du cristal, l'augmentation du taux de conversion, le décalage temporel progressif des impulsions fondamentale et harmonique (différence de vitesse de groupe entre les deux fréquences), et l'élargissement temporel de l'impulsion harmonique pour l'épaisseur la plus grande (effets de *walk-off* essentiellement).

Pour la génération de l'harmonique trois par somme de fréquences, les effets sont nettement plus prononcés du fait de la forte dispersion des indices dans l'ultra violet (*Figure II-7*). Dans ce cas, la dispersion de vitesse de groupe entre les impulsions à ω et à 2ω limite la durée des impulsions UV puisque, même pour un cristal très long, la génération de somme de fréquences ne peut plus avoir lieu, les impulsions sources n'étant plus superposées. La dispersion de vitesse de groupe et les effets d'ordres supérieurs sont très élevés pour l'impulsion UV et limitent la qualité des impulsions générées. C'est la raison pour laquelle l'épaisseur des cristaux utilisés sera limitée à 100 μm . Dans ces conditions, le taux de conversion est faible

($I_{3\omega}/I_{\omega} \approx 4.10^{-5}$), mais la durée des impulsions reste raisonnablement courte ce qui est l'aspect à privilégier pour de la spectroscopie résolue en temps.

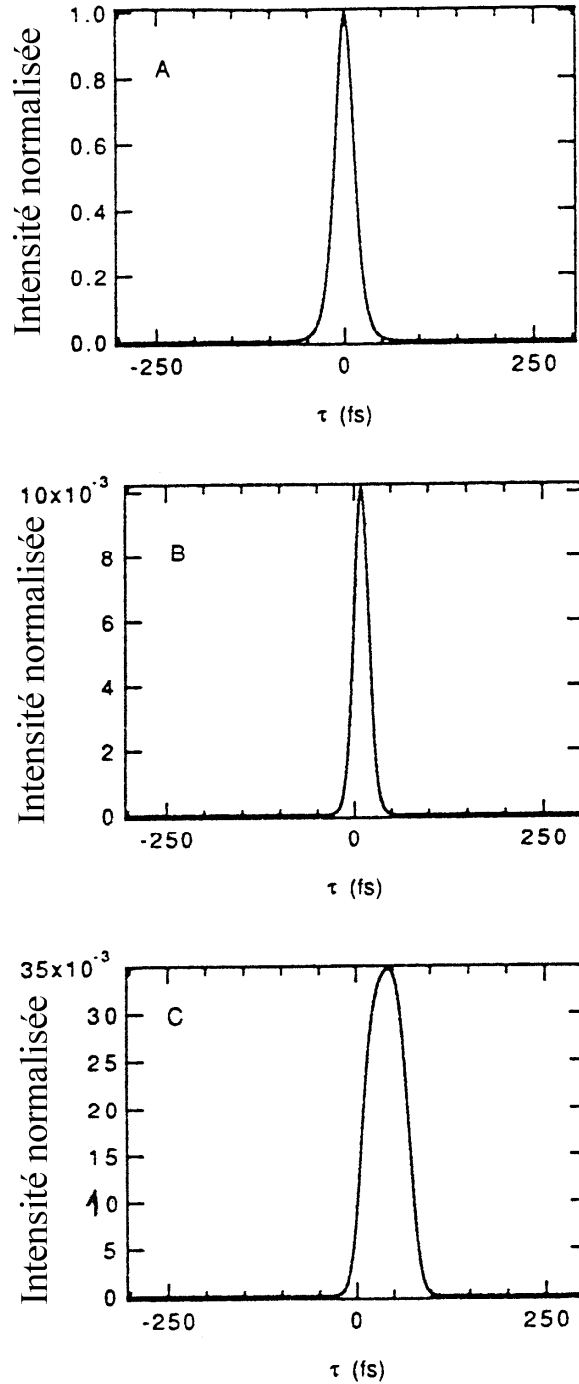


Figure II-9 : (A) Allure temporelle calculée de l'impulsion incidente (800 nm) ; (B) Allure temporelle calculée de l'impulsion à 2ω générée dans un cristal de BBO de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur ; (C) Même chose pour un cristal de $400 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les intensités sont normalisées à celle de l'impulsion incidente^[73].

d. Résultats expérimentaux

Les spectres des rayonnements infrarouge et bleu sont présentés *Figure II-10* pour des conditions moyennes d'utilisation. Pour les longueurs d'onde créées, les méthodes d'auto-corrélation habituelles par génération d'harmonique deux ne peuvent être réalisées car la condition d'accord de phase ne peut être satisfaite dans ces gammes de fréquences (tout au moins sur l'ensemble de la gamme). Nous avons donc mesuré la durée des impulsions en réalisant la somme de fréquences $IR + B \rightarrow UV$ (*Figure II-11*).

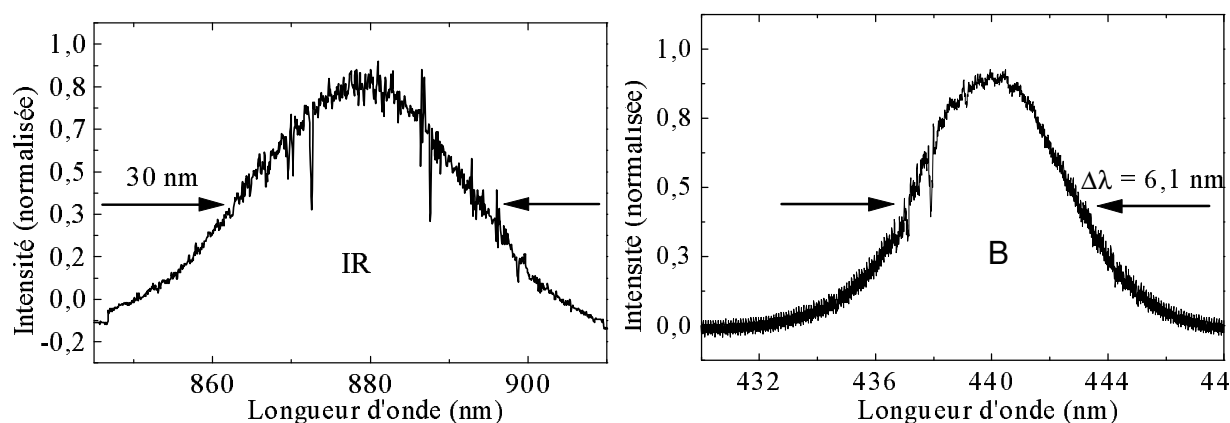


Figure II-10 : Spectres des faisceaux infrarouge et bleu dans des conditions moyennes d'utilisation

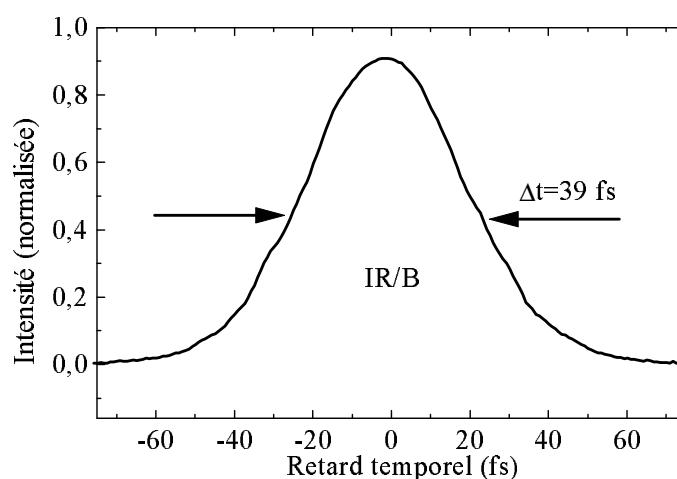


Figure II-11 : Corrélation croisée infrarouge/bleu ($IR+B = UV$). La durée des impulsions IR est de 27 fs et celle des impulsions bleues de 32 fs

Notons que cette corrélation croisée correspond à la résolution du système expérimental dans les conditions où l'excitation est réalisée dans l'infrarouge et le sondage dans le bleu. La lar-

geur temporelle des impulsions bleues dépend de la longueur d'onde (fonctionnement plus ou moins favorable du laser). Elle est de l'ordre de 30 fs. Le produit $\Delta t_I \Delta \nu_I$ vaut environ 0,4 indiquant que ces impulsions sont peu *chirpées* et restent proches de la limite donnée par la transformée de Fourier. Dans les cas les plus favorables, correspondant au spectre IR de la *Figure II-5*, on a pu obtenir des impulsions bleues aussi courtes que 25 fs. La puissance moyenne maximale générée par le doublement de fréquence est de l'ordre de 30 mW et la source est accordable entre 400 nm et 535 nm (l'oscillateur ayant été utilisé sur la gamme 800 – 1070 nm).

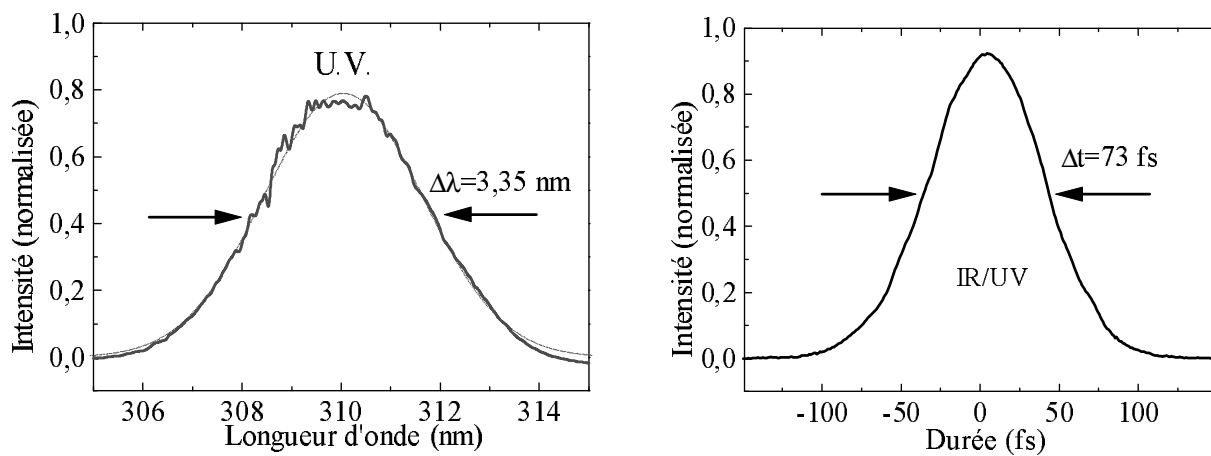


Figure II-12 : Spectre du troisième harmonique (UV) et corrélation croisée UV-IR=B

Le spectre des impulsions UV créées par triplement de fréquence pour une onde fondamentale à environ 930 nm est donné sur la *Figure II-12*. La durée des impulsions UV a été déterminée par corrélation croisée avec l'impulsion fondamentale en réalisant la différence de fréquences $3\omega - \omega = 2\omega$. La fonction de corrélation mesurée donne donc également la fonction de réponse du système expérimental pour une pompe dans l'infrarouge et une sonde dans l'ultraviolet. La durée des impulsions est estimée à 65 fs ; elle est donc considérablement plus longue que celle des impulsions IR (30 fs environ pour cette longueur d'onde). Le spectre a une allure gaussienne et le produit $\Delta t_I \Delta \nu_I$ est de l'ordre de 0,7 loin de la limite de Fourier (0,44 pour une gaussienne). L'impulsion comporte un *chirp* résiduel qui peut être attribué aux effets de dispersion d'ordres supérieurs (2.2), induits par les matériaux dans l'ultraviolet et non compensables par la paire de prismes, ainsi qu'à la distorsion de l'impulsion lors de sa création à cause des forts désaccords de vitesses de groupe entre les fréquences ω , 2ω et 3ω . La puissance moyenne maximale obtenue par ce procédé, de l'ordre de 20 μW , est suffisante

pour utiliser ce faisceau comme sonde. La longueur d'onde est accordable entre 275 et 355 nm (pour un fonctionnement de l'oscillateur entre 820 et 1070 nm).

III- Présentation des échantillons utilisés

Les études ont été réalisées sur des films polycristallins et des nanoparticules de métaux nobles. Nous allons décrire brièvement ici les différents types d'échantillons de nanoparticules métalliques que nous avons utilisés et leur technique de fabrication. Tous ces échantillons ont été réalisés par des groupes de spécialistes des techniques de croissance avec lesquels nous avons établi des collaborations. Ils sont constitués de particules métalliques quasi sphériques de taille nanométrique ($1 \leq R \leq 15 \text{ nm}$), dont la signature par diffraction aux rayons X permet de conclure qu'il s'agit de monocristaux^[74]. Leur distribution en taille a été mesurée par imagerie par microscopie électronique en transmission (TEM). L'environnement des particules, leur dispersion en taille et, dans une certaine mesure, leurs propriétés optiques, diffèrent suivant les techniques de croissance mises en œuvre.

1. Voies de synthèse des nanocristaux métalliques utilisés

- Les échantillons fournis par *Hoya Corporation* (S. Omi et ses collaborateurs) et l'Université de Nagoya (A. Nakamura et ses collaborateurs) au Japon, comportent des particules d'Ag en faible concentration (10^{-4} en volume) dans une matrice de verre de composition $50\text{BaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$. Ils ont été obtenus par la technique classique de fusion et traitement thermique^[14]. L'argent est initialement ajouté aux constituants du verre sous forme d'oxyde Ag_2O avec un agent réducteur (SnO). Une fusion rapide (15 min) à haute température (1200°C) du mélange permet d'obtenir un verre homogène où l'argent se trouve sous forme ionique. Au cours d'un traitement thermique à plus faible température, s'effectuent la réduction ($2\text{Ag}^+ + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Sn}^{4+}$) et la nucléation^[74]. La température et la durée de cette deuxième opération permettent de contrôler la valeur moyenne et la dispersion de la taille des particules. Par cette méthode, on obtient des échantillons dopés par des particules dont la taille moyenne est comprise entre 2 et 20 nm. La dispersion en taille est très bonne, avec un écart quadratique moyen compris entre 5 et 10 % du rayon moyen. L'épaisseur de ces échantillons est de 10 à 15 μm .

- Les échantillons fabriqués par le *Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire* (M. Broyer, M. Gaudry, E. Cottancin et M. Pellarin) et le *Département de physique des*

matériaux (B. Prével) de l'Université de Lyon I, sont obtenus par co-déposition des agrégats et de la matrice sur un substrat de suprasil (silice polie)^{[75], [76], [77]}. Le métal est évaporé par focalisation d'un faisceau laser sur un barreau d'or ou d'argent et la condensation s'effectue dans une atmosphère de gaz rare dont la température et la pression déterminent la taille moyenne des particules et leur distribution. A la sortie de l'enceinte, ce gaz joue le rôle de gaz porteur et permet d'obtenir un jet directionnel d'agrégats. Si l'énergie par agrégat est suffisamment faible, le dépôt sur le substrat s'effectue sans destruction de l'agrégat et les agrégats obtenus dans la phase de condensation seront récupérés tels quels sur le substrat (méthode LECBD, *Low Energy Cluster Beam Deposition*). La matrice (Al_2O_3 ou MgF_2 pour les échantillons dont nous avons disposé) est évaporée par bombardement d'une cible à l'aide d'un faisceau d'électrons et est déposée simultanément aux agrégats. Cette méthode fournit des échantillons dont la matrice est le plus souvent poreuse, ce qui introduit une dispersion inhomogène des caractéristiques optiques. Cette méthode d'évaporation et de condensation ne permet pas de produire des agrégats de grandes tailles ; les rayons moyens sont compris entre 1 et 3 nm avec une dispersion en taille de l'ordre de 10%.

- Un dernier type d'échantillon nous a été fourni par le laboratoire SRSI (Structure et Réactivité des Systèmes Interfaciaux) (M. P. Pileni et M. Maillard) de l'Université Paris VI. Les nanoparticules sont obtenues par voie chimique et sont disponibles en solution aqueuse (accompagnées d'un tensioactif pour les stabiliser et empêcher leur agrégation), en solution organique (isooctane ou hexane), en matrice de polymère PMMA (poly (méthylméthacrylate)) ou déposées sur un substrat de verre ou de saphir. Dans ces derniers cas, la surface des particules est recouverte de molécules organiques appelées thiols, le plus souvent des dodécathiols (une chaîne alkyle de douze carbones et un atome de soufre) qui assurent leur solubilité et leur protection contre l'oxydation. Cette voie de synthèse chimique^[78] est réalisée dans des suspensions de micelles d'Ag AOT (Argent bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate) qui servent de microréacteurs. Les nanoparticules métalliques obtenues ont une forte dispersivité de l'ordre de 45% avec des tailles moyennes de l'ordre de 8 à 10 nm de diamètre. Après addition des thiols, on extrait les particules. Il est alors possible d'effectuer une précipitation sélective des plus grosses d'entre elles dans un solvant de type pyridine. Ce précipité est aisément redispersé dans l'hexane. En répétant l'opération, on obtient finalement des rayons compris entre 2 et 6 nm avec une dispersion inférieure à 10% (*Figure II-13*). Ces techniques, très souples et relativement simples à mettre en œuvre (tout au moins par les spécialistes) sont très intéressantes car elles offrent la possibilité d'entrevoir des synthèses à caractère industriel. De plus, lors de l'évaporation des solutions colloïdales sur un substrat, il est possible de réaliser

la croissance de « super réseaux » de nanoparticules, c'est-à-dire d'ensembles de particules organisées spontanément dans des structures régulières bi- ou tri-dimensionnelles^{[78], [79]}.

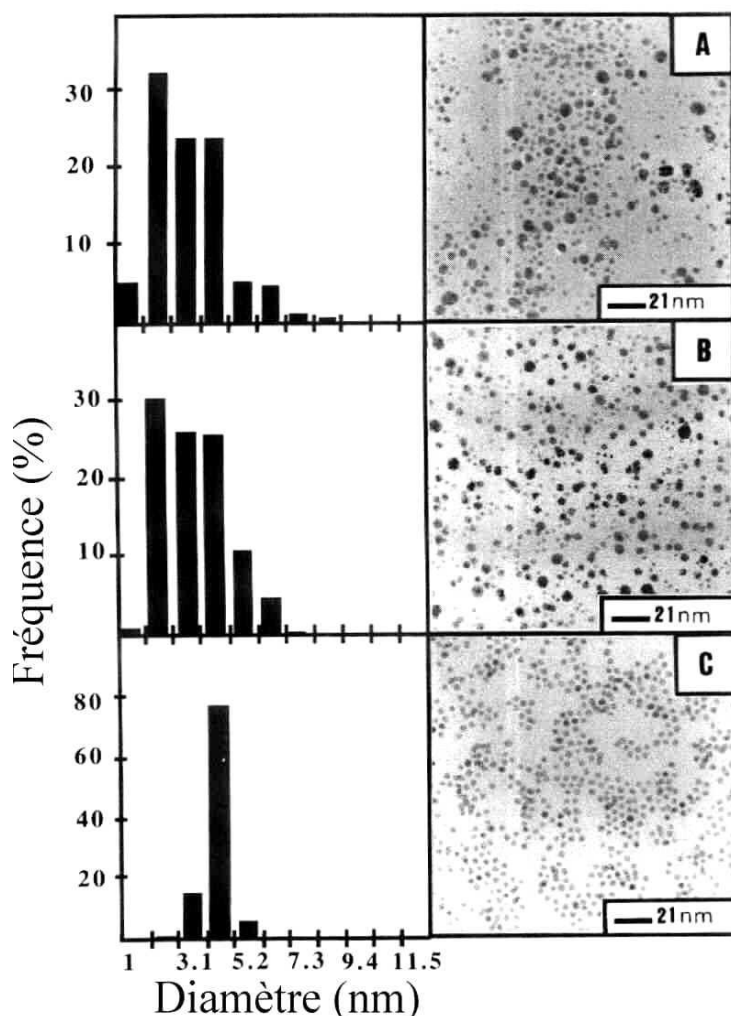


Figure II-13 : Différentes étapes du processus de synthèse de nanoparticules d'argent par voie chimique ; à gauche, histogramme de la distribution en taille, à droite, cliché au microscope électronique en transmission ; (a) Juste après la synthèse dans le milieu micellaire ; (b) après extraction des particules stabilisées par des thiols ; (c) après les précipitations sélectives en taille^[78].

- Les suspensions colloïdales d'or sont commerciales (*Sigma*). Ce sont des solutions aqueuses de nanoparticules d'or dont le rayon moyen est compris entre 2,5 et 10 nm. La dispersion en taille varie entre 7 et 10%. Les particules sont entourées de molécules de tensio-actif de nature non précisée assurant leur stabilité (empêchant l'agrégation des particules)^[80].

2. Propriétés optiques linéaires

Les propriétés linéaires (fréquence et largeur) de la résonance plasmon de surface présentée au Chapitre I, caractéristiques des systèmes métalliques confinés, dépendent de la nature et

de la composition des échantillons. Elles sont donc sensibles à la technique de croissance utilisée et sont présentées dans les paragraphes suivants pour les différents échantillons étudiés.

a. Échantillons obtenus par voie thermique

Un spectre d'absorption linéaire caractéristique de l'un de ces échantillons est présenté sur la *Figure II-14 (b)* pour des nanoparticules d'argent de rayon moyen $R = 12,1$ nm, ainsi que la distribution en taille correspondante (mesurée par TEM) (*Figure II-14 (a)*).

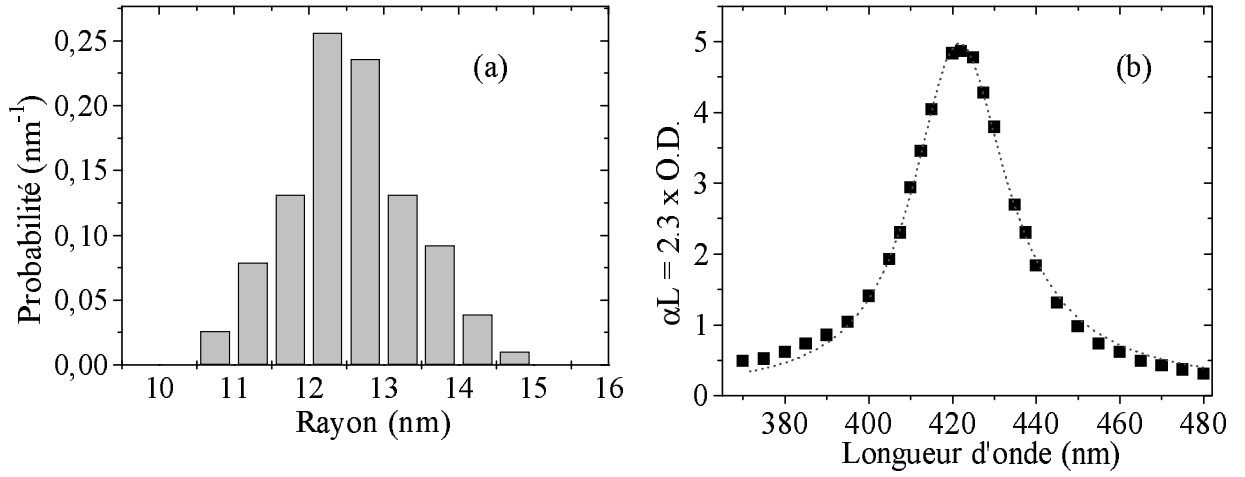


Figure II-14 : (a) Distribution en taille de l'échantillon Ag1015 de nanoparticules d'argent en matrice de verre obtenu par voie thermique. Le rayon moyen est 12,1 nm, l'écart type 6 % ; (b) Spectre d'absorption linéaire du même l'échantillon ; les pointillés représentent un ajustement par une quasi-lorentzienne (eq. (2.11)).

Le spectre d'absorption est très bien reproduit en utilisant l'expression générale (1.42) avec les valeurs de la constante diélectrique interbandes du milieu massif et où le facteur g décrivant l'amplitude des interactions électrons/surface est utilisé comme paramètre. Dans le cas de l'argent, une description de l'absorption au voisinage de la résonance plasmon de surface par une quasi lorentzienne de la forme :

$$\alpha L = A \frac{\omega^2 \Omega_R^4 \gamma_R}{(\omega^2 - \Omega_R^2)^2 + \left(\frac{\Omega_R^2 \gamma_R}{\omega} \right)^2} \quad (2.11)$$

peut également être réalisée avec $\gamma_R = \gamma_0 + \frac{g v_F}{R}$ et $\Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\epsilon_m}}$ (2.12)

Pour différentes valeurs de la taille moyenne, on constate que la position de résonance reste pratiquement inchangée ($\hbar \Omega_R \approx 2,95$ eV). La largeur de cette résonance augmente fortement

lorsque le rayon des particules diminue, en accord qualitatif avec l'expression (2.12). Pour $R = 12$ nm, $\hbar\gamma_R = 200$ meV et $\hbar\gamma_R = 460$ meV pour $R = 3$ nm. La largeur réelle est légèrement plus importante que celle prévue par la théorie, cet effet pouvant être attribué, soit à des interactions électrons/surfaces plus importantes (« amortissement chimique »)^{[82], [83]}, soit à des fluctuations locales de ε_m et donc de Ω_R , c'est-à-dire un élargissement inhomogène (comme dans le cas des échantillons obtenus par co-déposition).

b. Échantillons obtenus par co-déposition

Le spectre d'absorption linéaire et la distribution en taille de l'un des échantillons d'argent obtenus par cette méthode (AgAl20), est donné sur la *Figure II-15*.

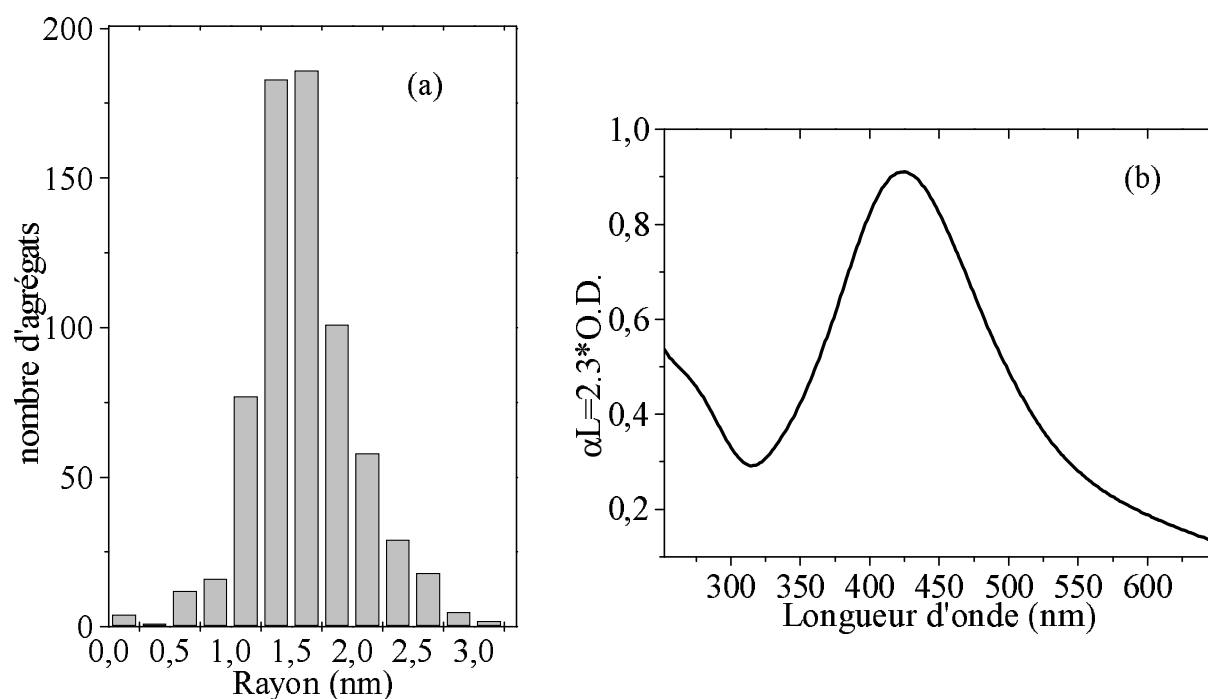


Figure II-15 : (a) Histogramme de la distribution en taille de l'échantillon AgAl20 obtenu par co-déposition d'agrégats d'argent et de matrice d'alumine. Le rayon moyen est 1,6 nm et l'écart type 0,32 nm soit 20 % ; (b) Spectre d'absorption linéaire du même échantillon.

A l'inverse des échantillons obtenus par voie thermique, il n'est pas possible de reproduire le spectre d'absorption mesuré avec une quasi-lorentzienne. La largeur de raie, de l'ordre de 1,4 eV est plus importante que celle observée pour les échantillons précédents (en tenant

compte de la réduction de taille). Cet effet a été attribué à la porosité de la matrice (fluctuation d'environnement des particules). Au niveau microscopique, chaque particule peut avoir un environnement très différent, l'une pouvant être bien incorporée dans l'alumine et « voir » une constante diélectrique effective élevée, tandis qu'une autre peut se trouver dans une zone « creuse » et « voir » une constante diélectrique effective plus faible. La fréquence de la résonance plasmon de surface étant reliée à la constante diélectrique de la matrice (2.12), il en résulte une dispersion de la position de la RPS et donc un élargissement inhomogène de la raie de résonance observée globalement. La fréquence centrale de cette résonance (423,5 nm) correspond à la valeur estimée à partir de (2.12) en utilisant la valeur moyenne de l'indice mesurée par ellipsométrie ($n_m = 1,6$)^[42]. Grâce à des mesures combinées de type *alpha step* (détermination de l'épaisseur totale de la couche dopée) et RBS (rétrodiffusion Rutherford d'ions He⁺) pour la détermination de la quantité de matière et de la composition, on peut estimer la porosité à 45% environ^[42]. En utilisant le modèle de Bruggeman^[81], cette valeur conduit à un indice moyen de 1,65 contre 1,75 pour l'alumine cristalline autour de 400 nm, en accord avec la valeur mesurée. Des échantillons de nanoparticules d'or dans une matrice d'alumine ont également été obtenus par cette méthode et présentent des caractéristiques générales similaires, avec cependant la possibilité de réaliser des tailles plus faibles (jusqu'à des rayons de 1 nm).

c. Échantillons obtenus par voie chimique

Ces échantillons sont synthétisés en phase liquide et peuvent être utilisés tels quels en suspension colloïdale ou évaporés sur une surface de verre ou de saphir. Nous avons principalement utilisé ces deux types d'échantillon, mais il est également possible de polymériser le solvant et d'obtenir des particules en matrice solide organique. Quelques mesures ont également été menées sur ces systèmes. Les études sont cependant délicates dans ce dernier cas car la matrice est très sensible aux rayonnements bleu ou ultraviolet et se dégrade rapidement. Dans les trois cas, la distribution en taille reste bien sûr inchangée et une illustration typique est donnée sur la *Figure II-13* pour des nanoparticules d'argent de 2 nm de rayon moyen.

Le spectre d'absorption linéaire d'une suspension colloïdale de nanocristaux d'argent de taille moyenne 2,4 nm stabilisés par des thiols en solution dans l'isooctane est présenté *Figure II-16*.

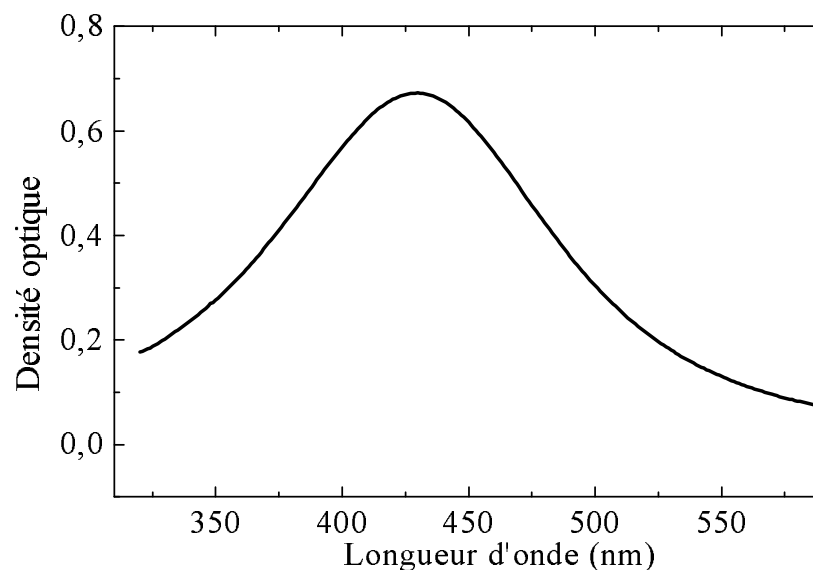


Figure II-16 : Spectre d'absorption d'une suspension organique colloïdale de particules d'argent protégées par des thiols ($R = 2,4$ nm).

La position et la largeur de la RPS sont toutes deux très fortement influencées par la présence des thiols à la surface des particules. La largeur, beaucoup plus importante que celle estimée à partir d'un modèle théorique tenant compte des interactions électrons/surface (Chapitre I, § III.2.b), a été attribuée à un effet d'amortissement « chimique »^{[82],[83]}. Ce modèle fait intervenir l'environnement dans les interactions électrons/surfaces en introduisant une interpénétration des fonctions d'onde électroniques du métal et des orbitales des molécules proches de la surface. L'amortissement supplémentaire est alors expliqué par un piégeage transitoire des électrons par les molécules du milieu environnant.

Pour les particules déposées en surface, la RPS est déplacée vers le rouge (d'environ 50 nm), tandis que sa largeur reste quasiment inchangée. Ce déplacement peut être attribué à une réduction de la constante diélectrique effective du milieu environnant (absence de solvant), alors que la largeur est sensible à l'environnement local au voisinage de la surface qui est peu modifié, les thiols étant toujours présents.

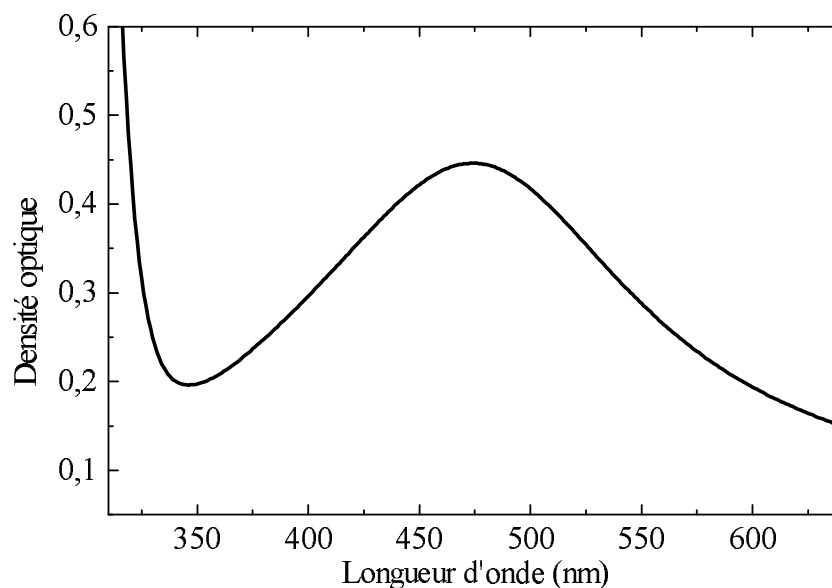


Figure II-17 : Spectre d'absorption linéaire de nanoparticules d'argent protégées par des thiols préparées par voie chimique, déposées en surface sur un substrat en verre.

Le spectre d'absorption des suspensions colloïdales d'or commerciales est représenté sur la *Figure II-18* pour un rayon moyen de 5 nm. La résonance plasmon de surface est située autour de 520 nm du fait de la plus forte valeur de la partie réelle de la constante diélectrique interbande pour l'or (cf. (2.12)). Contrairement au cas de l'argent, elle est partiellement dégénérée avec les transitions interbandes. C'est cette caractéristique qui rendra l'interprétation de résultats obtenus avec les échantillons d'or plus délicate que dans le cas de l'argent.

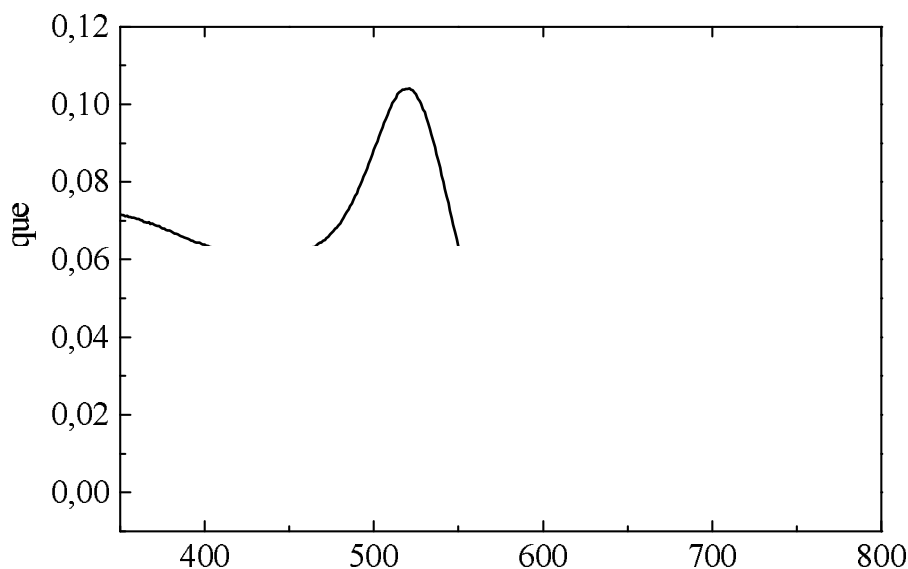


Figure II-18 : Spectre d'absorption d'une suspension aqueuse colloïdale de particules d'or de rayon moyen 10 nm.

IV- Mesures optiques et constantes diélectriques

Dans une expérience de type pompe/sonde telle que nous venons de la décrire, les grandeurs physiques accessibles à l'expérience sont les changements de transmission et de réflexion de l'échantillon à la longueur d'onde de la sonde, en fonction du retard imposé entre la pompe et la sonde. Ceux-ci sont reliés aux changements de la constante diélectrique complexe de l'échantillon à la même longueur d'onde, sous l'effet de l'excitation. Dans le cas d'un régime de faible perturbation, on peut estimer ces changements au premier ordre en fonction des variations de la constante diélectrique. On écrit alors :

$$\begin{cases} \frac{\Delta T}{T}(\omega) = t_1(\omega)\Delta\epsilon_1(\omega) + t_2(\omega)\Delta\epsilon_2(\omega) \\ \frac{\Delta R}{R}(\omega) = r_1(\omega)\Delta\epsilon_1(\omega) + r_2(\omega)\Delta\epsilon_2(\omega) \end{cases} \quad (2.13)$$

avec

$$\begin{aligned} t_i &= \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \epsilon_i} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \epsilon_i} + \frac{\partial T}{\partial \kappa} \cdot \frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon_i} \right) \\ r_i &= \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \epsilon_i} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \epsilon_i} + \frac{\partial R}{\partial \kappa} \cdot \frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon_i} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

où n et κ sont les parties réelles et imaginaires de l'indice du métal liées à la constante diélectrique par $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + i\kappa)^2$. On déduit :

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial \epsilon_1} = \frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon_2} = \frac{n}{2(n^2 + \kappa^2)} \\ \frac{\partial n}{\partial \epsilon_2} = -\frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon_1} = \frac{\kappa}{2(n^2 + \kappa^2)} \end{cases} \quad (2.15)$$

La connaissance de R et T en fonction de n et κ pour le système étudié (film mince ou système composite) permettent de calculer les coefficients t_i et r_i . Finalement, par simple résolution du système linéaire à deux inconnues ($\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$) et deux équations (2.13), les mesures optiques permettent de connaître l'évolution temporelle des changements des parties réelles et imaginaires des constantes diélectriques du milieu.

DYNAMIQUE DU GAZ D'ÉLECTRONS DANS UN METAL : INTERACTIONS ELECTRON/ELECTRON

Introduction

Particules les plus légères de la matière et donc les plus rapides, les électrons sont un objet d'étude privilégié des techniques femtosecondes. Tout changement de la distribution électronique ou de la population des états électroniques se traduit par une modification des constantes diélectriques du milieu dans le domaine optique. La relaxation électronique étant en général très rapide, les techniques optiques résolues en temps à l'échelle femtoseconde sont donc bien adaptées à son étude. Dans un solide, lorsque l'excitation électronique est réalisée en un temps plus court que le temps caractéristique d'interaction entre électrons et entre les électrons et le réseau, la dynamique de relaxation (et donc les interactions électroniques), peuvent être étudiées sélectivement. Dans ce chapitre, nous décrirons les études que nous avons réalisées sur les interactions électroniques dans des métaux nobles : l'argent et l'or. Ceux-ci présentent l'avantage d'une modélisation simple en terme de structure de bande qui a déjà été étudiée du point de vue expérimental et théorique dans plusieurs travaux^{[54], [55], [56]}. L'argent a été étudié préférentiellement car il permet un bon découplage des différents phénomènes étudiés, l'or a ensuite été utilisé pour confirmer les résultats avec un autre métal. La technique expérimentale est basée sur une excitation femtoseconde intrabande des électrons de conduction. La redistribution de l'énergie au sein du gaz d'électrons, et donc sa dynamique de thermalisation interne, est ensuite suivie en sondant les changements des propriétés optiques interbandes. Les résultats obtenus dans des milieux massifs (films) seront tout d'abord présentés, puis comparés à ceux obtenus dans des nanoparticules de différentes tailles pour mettre à jour les effets du confinement sur les interactions électroniques.

I- Principe de l'étude

1. Excitation femtoseconde du gaz d'électrons

Pour étudier la dynamique de thermalisation interne du gaz d'électrons libres dans un métal, il est préférable de les exciter sélectivement avec une impulsion de pompe sans faire intervenir d'absorption interbande ; le nombre d'électrons dans la bande de conduction reste alors constant et seule leur distribution est modifiée. Ceci nous permet de nous affranchir des effets de recombinaison électrons/trous qui apparaissent lors d'une excitation interbande ; en effet, leur dynamique, bien que très rapide, pourrait influencer les mesures^{[84], [85]}. Lorsque la longueur d'onde du laser varie, l'excitation intrabande est peu modifiée (le mécanisme d'absorption étant non résonant). En prenant un modèle simplifié d'excitation instantanée, et en supposant la température initiale quasi nulle, l'allure de la distribution électronique avant et après l'excitation est représentée sur la *Figure III-1* (cf. Chapitre I § IV.2).

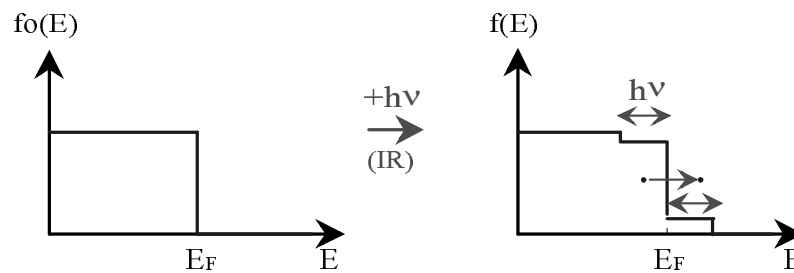


Figure III-1 : Allure de la distribution électronique avant et après excitation intrabande dans l'hypothèse d'une excitation instantanée ; $h\nu$ est l'énergie des photons de pompe.

La durée finie des impulsions et les phénomènes de redistribution qui ont lieu pendant l'excitation peuvent être pris en compte avec le modèle numérique présenté au chapitre I. L'évolution temporelle calculée de la distribution électronique est présentée sur la *Figure III-2* pour une impulsion de pompe de 20 fs à 860 nm. Aux temps courts, la distribution est fortement athermale, mais les états électroniques éloignés du niveau de Fermi sont moins perturbés que pour une excitation instantanée. Cet effet est une conséquence de la très courte durée de vie des électrons et « trous » fortement hors équilibre (relaxation très rapide, de l'ordre de la femtoseconde pour $|E - E_F| = 1$ eV). Ceux-ci peuplent alors des états d'énergie proche de l'énergie de Fermi. La thermalisation totale de la distribution électronique se déroule alors sur une échelle de temps de quelques centaines de femtosecondes, les changements de distribution se localisant autour du niveau de Fermi (sur une largeur de l'ordre de $k_B T_E$).

Aux temps longs, ($t \geq 0,5 - 1$ ps), la distribution est alors quasi-thermalisée et se refroidit sur une échelle de temps plus longue, par transfert d'énergie vers le réseau.

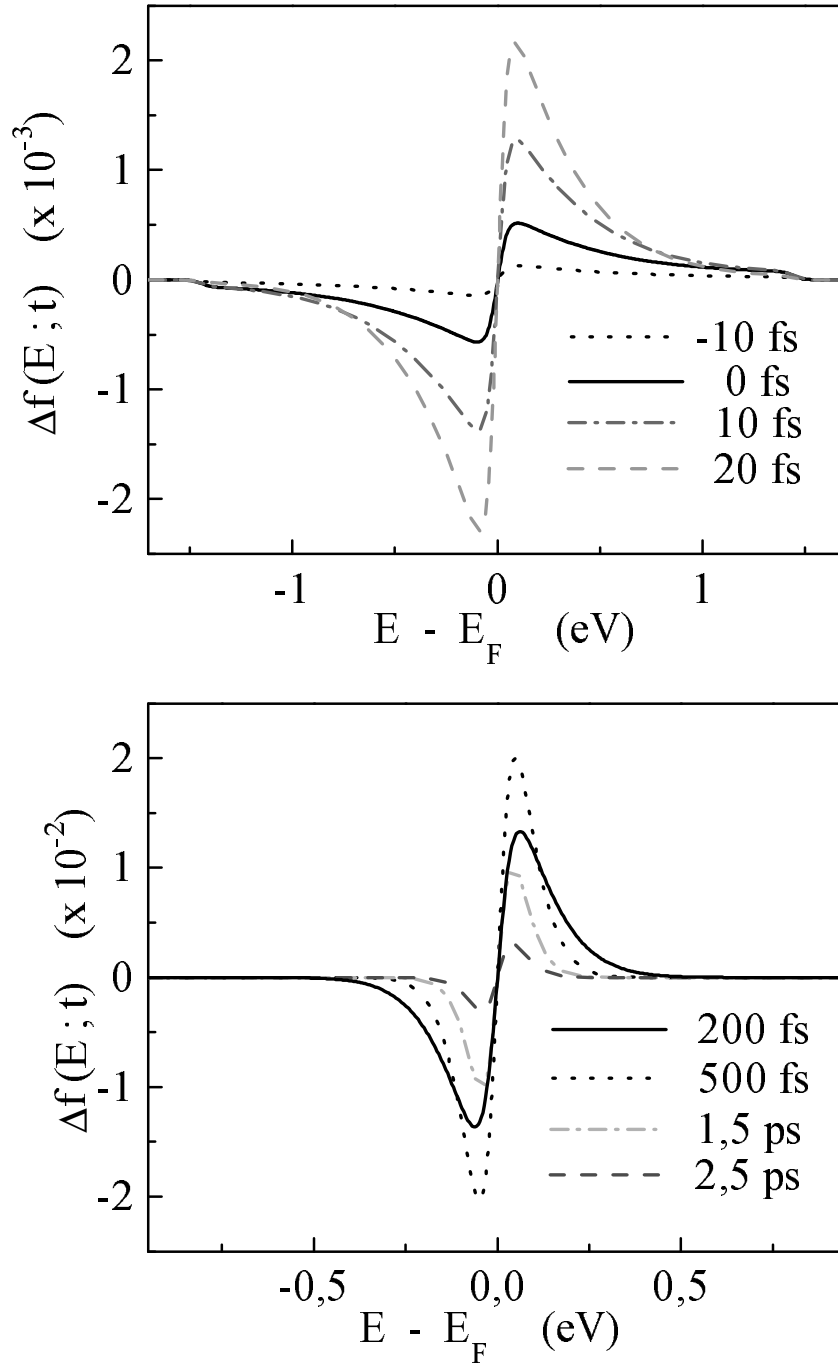


Figure III-2 : Simulation numérique de l'évolution temporelle de la distribution électronique dans l'argent pour une impulsion de pompe de 20 fs et une énergie par photon de 1,45 eV. L'amplitude de l'excitation correspondrait, dans une situation thermalisée à $T_{exc} = 370\text{K}$ ($\Delta T_e \approx 75\text{ K}$).

Il est important de connaître l'amplitude de l'excitation. Elle est reliée à la densité d'énergie absorbée par impulsion u_{abs} et se déduit de la puissance de pompe moyenne P_p en supposant une excitation homogène par :

$$u_{abs} = A \frac{4P_p}{\pi\Phi_p^2 L f_{rep}} \quad (3.1)$$

où A est le coefficient d'absorption, Φ_p le diamètre de la tache focale, L l'épaisseur du matériau et f_{rep} le taux de répétition du laser. Le nombre d'électrons excités par unité de volume est $u_{abs}/\hbar\omega_p$. Les valeurs typiques de nos expériences sont $\Phi_p = 40 \mu\text{m}$, pour une longueur d'onde de 940 nm et une puissance moyenne $P_p = 100 \text{ mW}$ ($f_{rep} = 76 \text{ MHz}$).

Bien que la distribution électronique soit tout d'abord fortement athermale, on définit une température d'excitation T_{exc} qui correspond à la température d'un gaz d'électrons thermalisé ayant absorbé la même quantité d'énergie (cf. Chapitre I, § IV.2). Pour les films et les grosses particules, on peut raisonner en termes de densité d'énergie et de capacité thermique volumique, tandis que pour les petites nanoparticules il sera nécessaire de prendre en compte la taille finie et le nombre de photons absorbés par particule pour déterminer cette température (voir § II et III). Dans nos conditions expérimentales, l'élévation de température équivalente sera de quelques Kelvins à quelques centaines de Kelvins suivant le milieu considéré.

2. Suivi optique de la thermalisation interne

La redistribution de l'énergie au sein des électrons de conduction et donc l'établissement de la température électronique se traduit par une forte augmentation des changements de population des états électroniques au voisinage de E_F (Figure III-2). Ces états sont ceux qui interviennent dans l'absorption interbande au voisinage du seuil des transitions entre le sommet des bandes d (pleines) et les états vides de la bande de conduction ($\hbar\Omega_{ib}$). Or le changement du nombre d'occupation de ces états au cours de la thermalisation modifie la probabilité de transitions optiques interbandes du fait du principe d'exclusion de Pauli. Pour un photon d'énergie plus faible que $\hbar\Omega_{ib}$, de l'absorption supplémentaire est induite par ouverture d'états en dessous du niveau de Fermi, tandis que celle-ci est réduite pour un photon d'énergie supérieure à $\hbar\Omega_{ib}$ (augmentation de l'occupation des états d'énergie supérieure à E_F) (Figure III-3). L'augmentation de Δf au voisinage de E_F lors de la thermalisation électronique pourra donc être suivie en sondant les changements de l'absorption interbandes au voisinage du seuil, apportant des informations sur les interactions électron/électron.

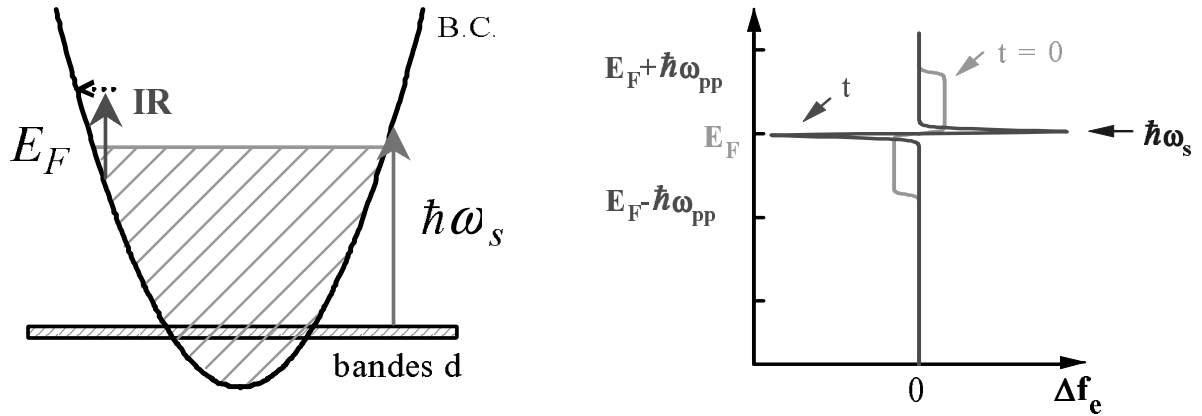


Figure III-3 : Métaux nobles : une longueur d'onde de sonde correspondant au seuil des transitions interbandes permet de suivre la thermalisation interne du gaz d'électrons.

II-Cas des milieux massifs

Les films minces d'argent et d'or utilisés dans nos expériences ont été obtenus par évaporation sous vide sur des substrats de saphir ou de silice qui présentent de bonnes conceptions thermiques, au laboratoire PICM de l'école Polytechnique. Il s'agit d'échantillons polycristallins d'épaisseur comprise entre 20 et 30 nm. Celle-ci est estimée lors de la fabrication, puis est déterminée plus précisément en mesurant la fréquence du mode de propre de dilatation/contraction du film. Ce mode, similaire à celui observé pour les nanoparticules (Chapitre V) module le changement de transmission sur des temps longs (quelques dizaines de picosecondes)^[86]. On utilise ici $f = v_L/2L$, où v_L est la vitesse du son longitudinale dans le matériau et L l'épaisseur du film.

1. Constantes diélectriques et propriétés optiques d'un film mince

Dans l'argent ou l'or, la longueur d'absorption dans le proche infrarouge est de l'ordre de 15 nm. Pour éviter les effets d'inhomogénéité de l'excitation et les effets de diffusion de l'énergie dans l'épaisseur du matériau, nous travaillons sur des films proches de cette épaisseur (optiquement minces), qui permettront en outre de mesurer simultanément les changements de réflexion et de transmission. Les effets d'inhomogénéité qui peuvent apparaître dans des films de 20 à 30 nm sont faibles car le libre parcours moyen des électrons est de 30 nm ; les électrons excités se répartissent donc en régime balistique sur l'épaisseur du film en un temps de L/v_F , c'est-à-dire environ 10 fs pour $L = 20$ nm, durée plus courte que l'impulsion de pompe^[87]. L'excitation dans les films utilisés pourra donc être considérée comme homo-

gène. Du point de vue optique, de tels films peuvent être modélisés par une lame à faces parallèles absorbante entourée de deux milieux non absorbants d'indice n_0 (air) et n_S (substrat) (*Figure III-4*), dont nous rappelons ici les expressions des coefficients de réflexion et de transmission en intensité.

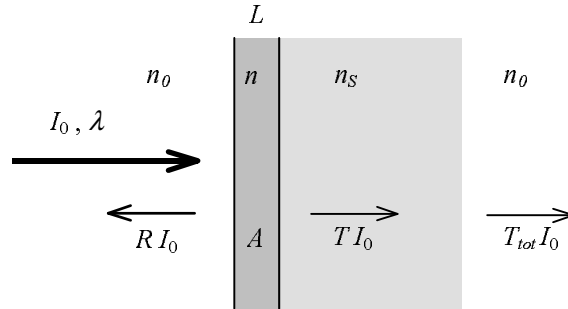


Figure III-4 : Film métallique mince (d'épaisseur L et d'indice de réfraction n) déposé sur un substrat d'indice n_S dans l'air ($n_0 = 1$).

Pour une incidence normale, ces coefficients sont donnés par :

$$R = \frac{abe^{2\kappa\eta} + cde^{-2\kappa\eta} + 2r \cos(2n\eta) + 2s \sin(2n\eta)}{bde^{2\kappa\eta} + ace^{-2\kappa\eta} + 2t \cos(2n\eta) + 2u \sin(2n\eta)} \quad (3.2)$$

$$T = \frac{16n_0 n_S (n^2 + \kappa^2)}{bde^{2\kappa\eta} + ace^{-2\kappa\eta} + 2t \cos(2n\eta) + 2u \sin(2n\eta)} \quad (3.3)$$

avec

$$\eta = \frac{2\pi}{\lambda} L$$

$$\begin{cases} a \\ d \end{cases} = (n \mp n_0)^2 + \kappa^2, \quad \begin{cases} b \\ c \end{cases} = (n \pm n_S)^2 + \kappa^2$$

$$\begin{cases} r \\ t \end{cases} = (n_0^2 + n_S^2)(n^2 + \kappa^2) - (n^2 + \kappa^2)^2 - n_0^2 n_S^2 \mp 4n_0 n_S \kappa^2$$

$$\begin{cases} s \\ u \end{cases} = 2\kappa(n_S \mp n_0)(n^2 + \kappa^2 \pm n_0 n_S)$$

La réflexion à l'interface substrat/air sera négligée car on ne s'intéresse qu'aux changements relatifs de transmission ou de réflexion ; tout coefficient multiplicatif constant n'a aucun effet sur ces grandeurs.

Les valeurs des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du métal massif sont tabulées^[21] et peuvent être utilisées pour un film d'épaisseur supérieure à 20 nm environ. La transmission et la réflexion sont alors estimées pour différentes longueurs d'onde (*Figure III-5*). L'absorption est déduite du principe de conservation de l'énergie : $R + T + A = 1$. Pour

une longueur d'onde de pompe autour de 900 nm, elle est de l'ordre de 2 %, pour un film d'argent d'épaisseur $L = 23$ nm, en bon accord avec nos estimations expérimentales.

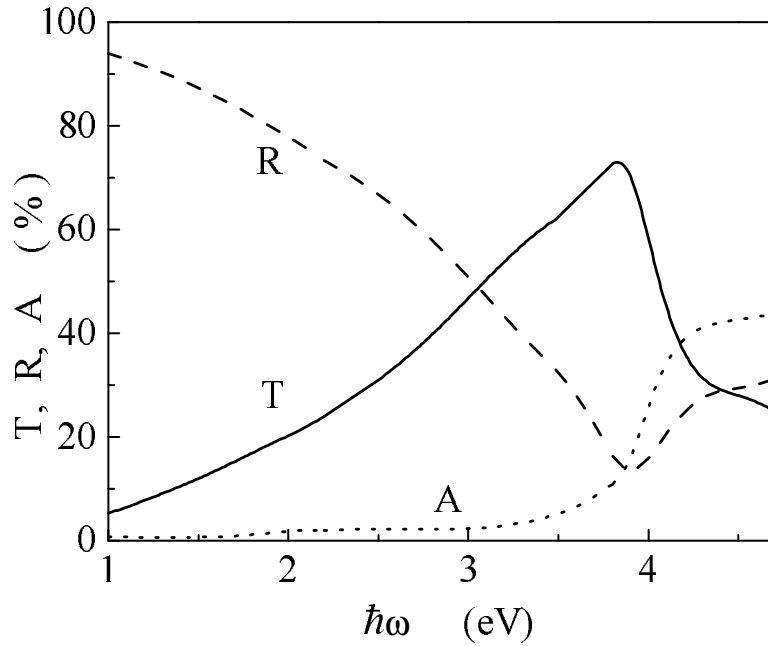


Figure III-5 : Variations en fonction de l'énergie du photon de la transmission, de la réflexion et de l'absorption d'un film d'argent de 23 nm d'épaisseur sur un substrat en saphir.

Pour un régime de faible perturbation, les expressions (3.2) et (3.3) permettent de calculer les coefficients t_1 , t_2 , r_1 et r_2 reliant les mesures expérimentales de $\Delta T/T$ et $\Delta R/R$, aux changements de constante diélectrique (Chapitre II, § IV). Ceux-ci sont présentés sur la Figure III-6 dans le cas du même film d'argent ($L = 23$ nm).

Au voisinage du seuil des transitions interbandes (4 eV), les coefficients t_2 et r_2 ont une amplitude relativement importante. Pour cette longueur d'onde, $\Delta T/T$ et $\Delta R/R$ sont donc très sensibles à $\Delta \epsilon_2$, c'est-à-dire à l'ouverture ou à la fermeture des transitions interbandes liées aux changements de nombre d'occupation.

2. Amplitude d'excitation

Dans le cas des films, l'amplitude de l'excitation, c'est-à-dire la température électronique équivalente T_{exc} , se calcule en assimilant la capacité calorifique volumique des électrons de conduction à celle d'un gaz d'électrons libres : $c_e = c_0 T_e$ (1.9). Pour l'argent, on a^[18] : $c_0 = 65 \text{ J.m}^{-3}\text{K}^{-2}$.

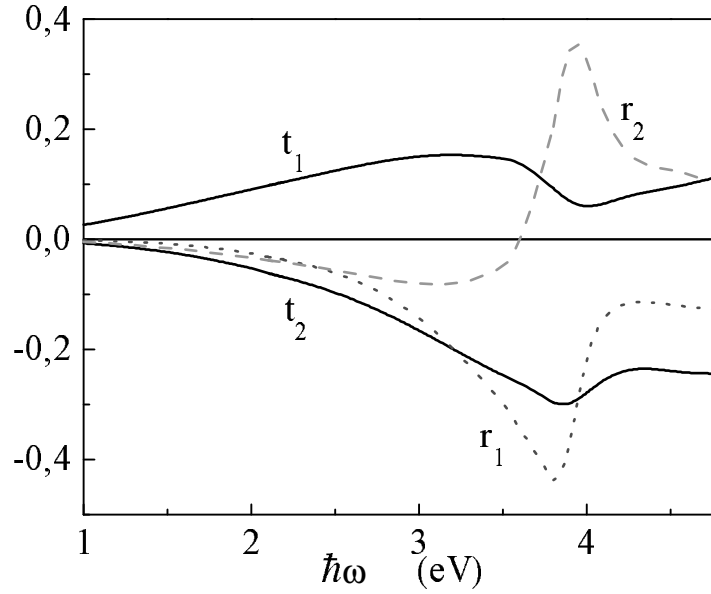


Figure III-6 : Évolution des coefficients reliant les changements de constante diélectrique aux changements de transmission et de réflexion en fonction de la longueur d'onde.

L'élévation de température induite par l'absorption de l'impulsion de pompe s'écrit donc :

$$\frac{1}{2}(T_{exc}^2 - T_0^2) = \frac{u_{abs}}{c_0} \quad (3.4)$$

Pour l'argent, une absorption de 2% dans un film de 23 nm d'épaisseur conduit à une élévation de température de 75 K environ pour un flux d'énergie incident de $190 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (c'est-à-dire une puissance moyenne $P_p = 100 \text{ mW}$, cf. §.I.2). Le nombre d'électrons ayant absorbé un photon est de l'ordre de $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La densité totale d'électrons de conduction étant de $6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, la fraction du gaz électronique portée hors d'équilibre est donc faible, de l'ordre de 10^{-4} . Au cours du processus d'interaction électrons/phonons, l'énergie initialement absorbée par les électrons est transférée vers le réseau. Sa capacité thermique à température ambiante (Loi de Dulong et Petit) est $c_L = 2,4 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \text{K}^{-1}$, c'est-à-dire à peu près 120 fois celle du gaz d'électrons. L'élévation finale de température du système totalement thermalisé (électrons + réseau) est très faible, de l'ordre de 1 K.

3. Étude expérimentale

La mesure du changement de transmission d'un film d'argent a été effectuée pour différentes longueurs d'onde de sonde autour du seuil des transitions interbandes (Figure III-7). Pour ces expériences, l'excitation a été réalisée à la fréquence fondamentale ω et le sondage à la fréquence triple. Le changement de la fréquence de pompe affecte de façon négligeable la

dynamique électronique et nous pouvons considérer avec une très bonne approximation que les processus de pompe et de sonde sont découplés (les amplitudes de $\Delta T/T$ sont renormalisées pour tenir compte des changements d'énergie de pompe).

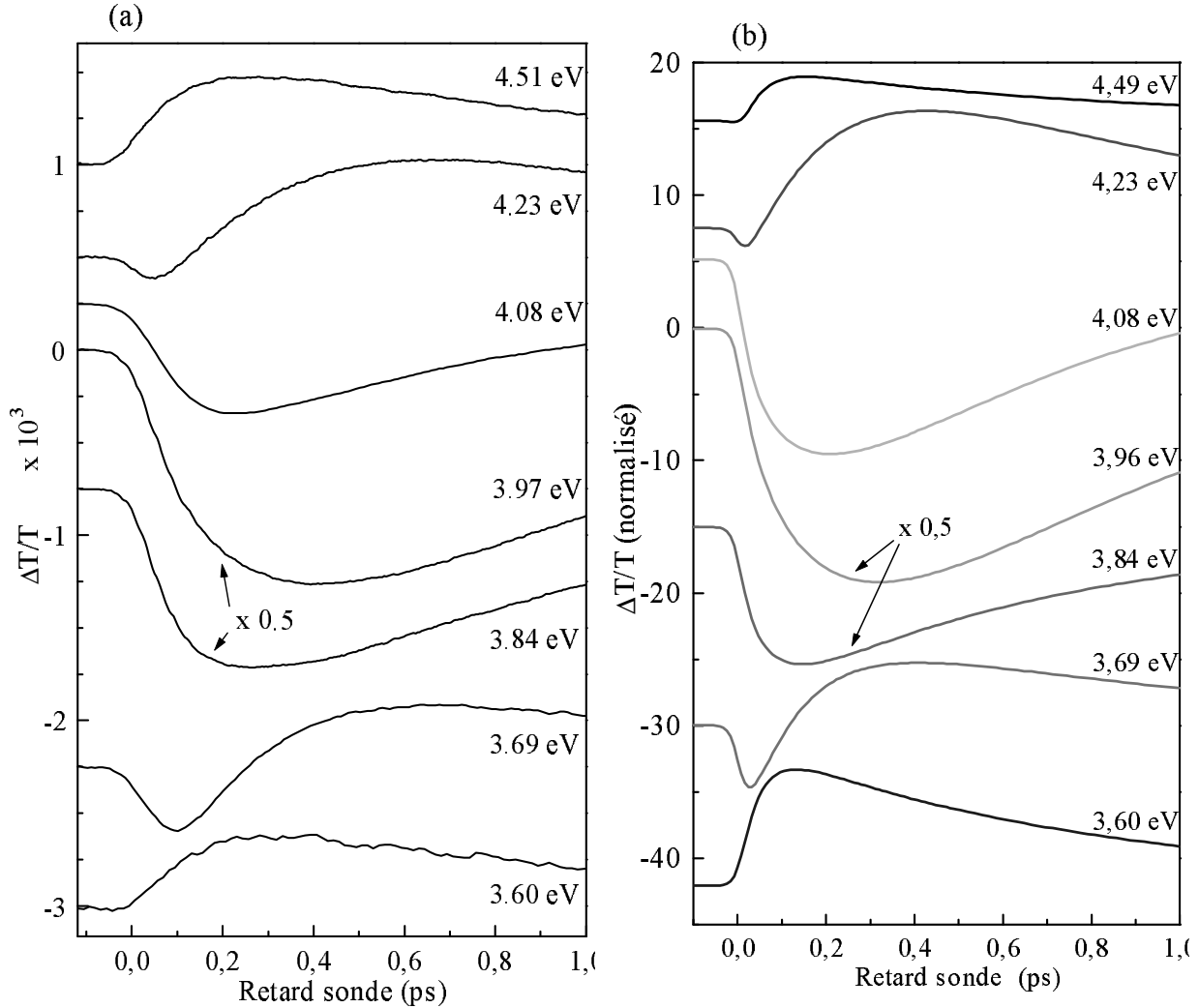


Figure III-7 : (a) Évolution temporelle du changement de transmission mesuré pour différentes longueurs d'onde de sonde autour du seuil des transitions interbande. Les amplitudes sont normalisées à $T_{exc} = 18$ K. (b) Changements de transmission normalisés obtenus par simulation numérique.

L'amplitude maximale a été observée pour 3,96 eV (940 nm) et correspond à un changement de transmission négatif. Pour cette longueur d'onde de sonde, le maximum du signal est obtenu après un retard de l'ordre de 400 fs nettement plus grand que la durée des impulsions utilisées, traduisant la thermalisation lente du gaz d'électrons. Le signal décroît ensuite du fait du transfert d'énergie électrons/réseau qui sera discuté dans le Chapitre IV. Sur les temps longs (>5 ps), le système est totalement thermalisé. Le signe et l'évolution de l'amplitude du signal

en fonction de la longueur d'onde de sonde sont en accord avec les mesures de thermo-modulation en régime stationnaire correspondant à une situation thermalisée^[54]. Aux temps courts, l'évolution de $\Delta T/T$ en fonction du temps pour des longueurs d'onde de sonde s'éloignant de 4 eV (celle du maximum de $\Delta T/T$) est complexe avec, en particulier, un changement de signe. Cette évolution est également liée à la thermalisation lente du gaz d'électrons en accord avec la modélisation théorique.

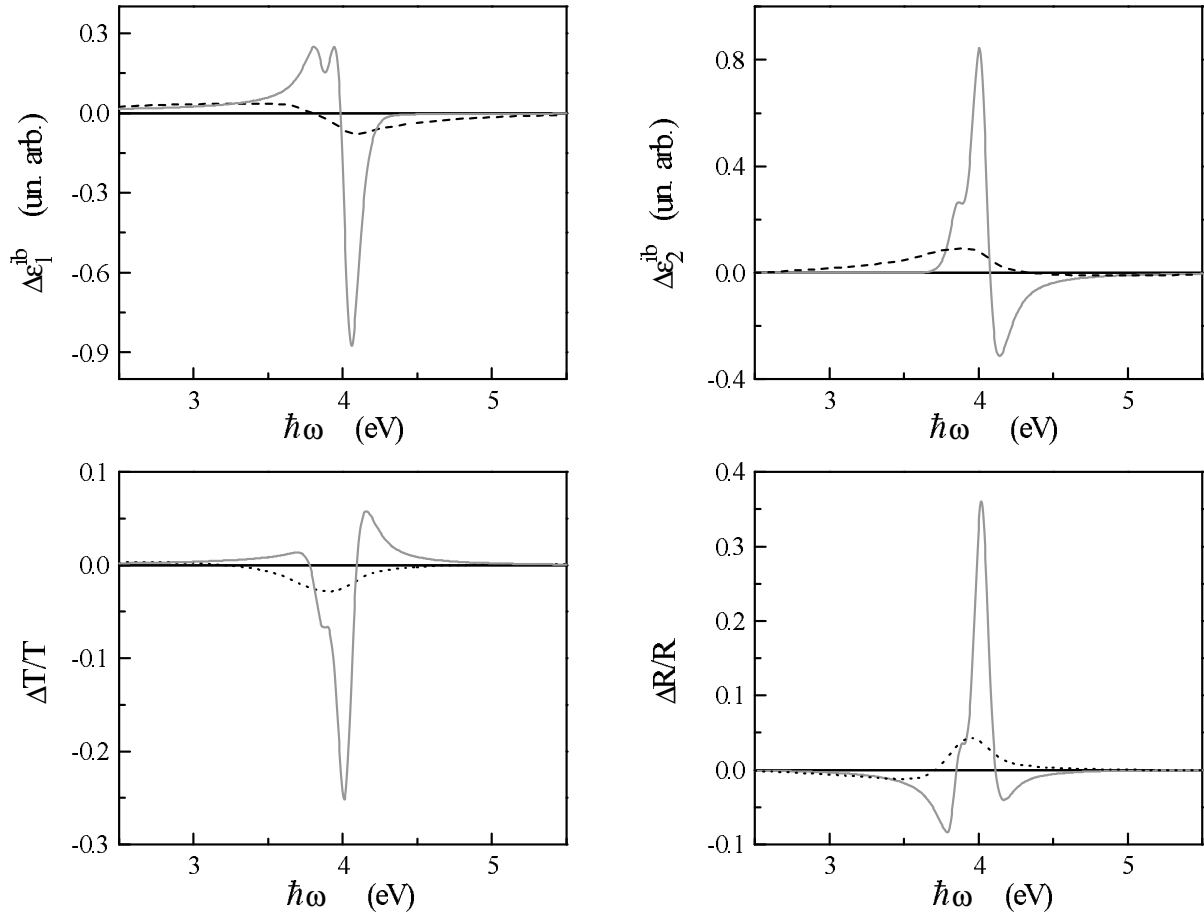


Figure III-8 : Variation en fonction de l'énergie de sonde de $\Delta\epsilon_1$, $\Delta\epsilon_2$, $\Delta T/T$ et $\Delta R/R$ au voisinage du seuil des transitions inter-bandes. Les traits pleins correspondent à une distribution thermalisée, et les traits pointillés à une distribution athermale ($t = 0$ fs, cf. Figure III-2).

$\Delta T/T$ et $\Delta R/R$ ont été calculés en fonction de la longueur d'onde de sonde (Figure III-8), pour des distributions thermalisées et non thermalisées ($t = 0$ fs (Figure III-2)). La structure de bandes du modèle de Rosei a été utilisée pour calculer $\Delta\epsilon^{ib}$. Les coefficients reliant $\Delta T/T$ et $\Delta R/R$ à $\Delta\epsilon_1^{ib}$ et $\Delta\epsilon_2^{ib}$ utilisés sont ceux de la Figure III-6. Seuls les effets interbandes, qui dominant à ces longueurs d'onde, ont été pris en compte ici.

Pour des photons sondes dont la fréquence est située de part et d'autre du maximum d'amplitude, un changement de signe de $\Delta T/T$ est prévu par la théorie, en accord avec les résultats expérimentaux. Cet effet a déjà été discuté en détail dans le cas d'un film d'or^[93]. Au voisinage du maximum, seule une croissance de $\Delta T/T$ est calculée et nous avons utilisé cette réponse pour définir un temps de thermalisation τ_{th} du gaz d'électrons à partir du temps de montée du signal. Pour cela nous supposons une montée et une relaxation exponentielles du signal (à 4 eV) en utilisant une fonction de réponse de la forme :

$$R(t) = H(t) \left[A(1 - e^{-t/\tau_{th}})e^{-t/\tau_{e-ph}} + B(1 - e^{-t/\tau_{e-ph}}) \right] \quad (3.5)$$

Le premier terme décrit la réponse purement électronique qui croît avec une constante de temps τ_{th} et décroît par transfert de l'énergie vers le réseau avec une constante de temps électrons/phonons τ_{e-ph} d'environ 850 fs pour l'argent. Le deuxième terme représente le signal résiduel de faible amplitude dû à l'échauffement final de l'ensemble du système (réseau et électrons) ; il est dominé par l'échauffement du réseau et croît donc avec la constante de temps τ_{e-ph} (cf. Chapitre IV).

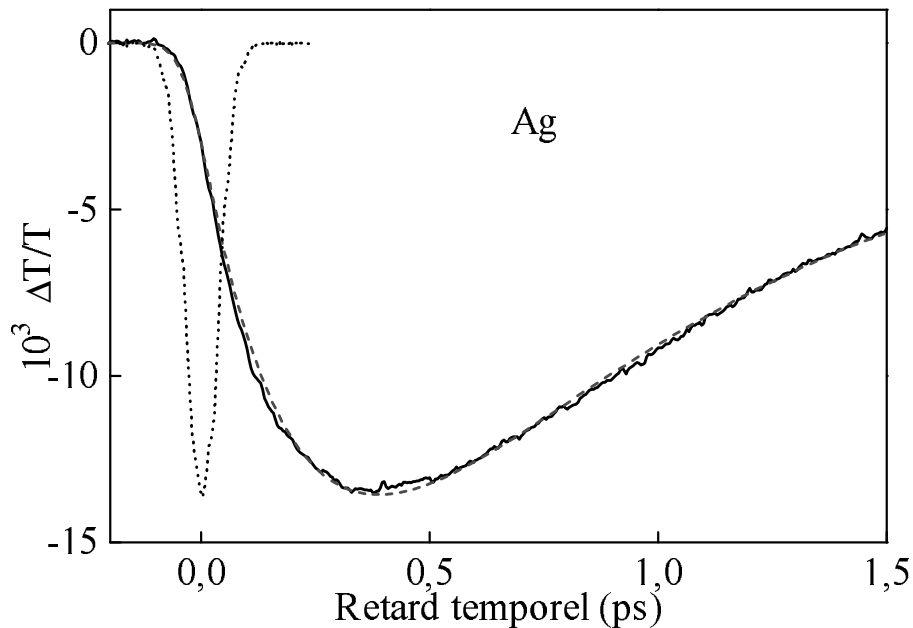


Figure III-9 : Changement de transmission d'un film d'argent pour une énergie de sonde de 3,96 eV et une élévation de température équivalente de 75 K (trait plein). La fonction d'ajustement (tirets) est la convolution de la corrélation croisée pompe-sonde et de la fonction phénoménologique (3.5). Le temps de montée τ_{th} est de 330 fs. La courbe en pointillés est la corrélation croisée pompe/sonde.

On effectue alors un ajustement du graphe expérimental à l'aide de la convolution de $R(t)$ et de la corrélation croisée de la pompe et de la sonde (*Figure III-9*). Une bonne reproduction des résultats expérimentaux est obtenue pour un temps de montée de l'ordre de 350 fs.

Bien que τ_h représente à priori le temps de redistribution des électrons sur toute la zone excitée, sa valeur est essentiellement déterminée par les collisions électron/électron au voisinage de la surface de Fermi. En effet, le principe d'exclusion de Pauli réduit fortement la probabilité de ces collisions, qui deviennent alors le facteur limitant dans le processus de thermalisation électronique. Les techniques de photo-émission résolue en temps permettent d'accéder à la relaxation en fonction de l'énergie des états électroniques et donnent des résultats en accord avec cette interprétation^{[88], [89], [90]}.

4. Comparaison avec les simulations numériques

Une exploitation plus précise des résultats peut être menée grâce aux simulations numériques. En utilisant un écrantage statique pour les interactions coulombiennes des électrons libres ($\beta=1$), on reproduit qualitativement l'allure temporelle de $\Delta T/T$ (pour $\hbar\omega_s = 4$ eV), mais avec un temps de montée trop lent. Ceci indique une sous-estimation du taux de diffusion électronique, c'est-à-dire une surestimation de l'écrantage. Une reproduction quantitative des résultats est possible en imposant $\beta = 0,73$, avec une bonne sensibilité sur la valeur de ce paramètre (*Figure III-10*).

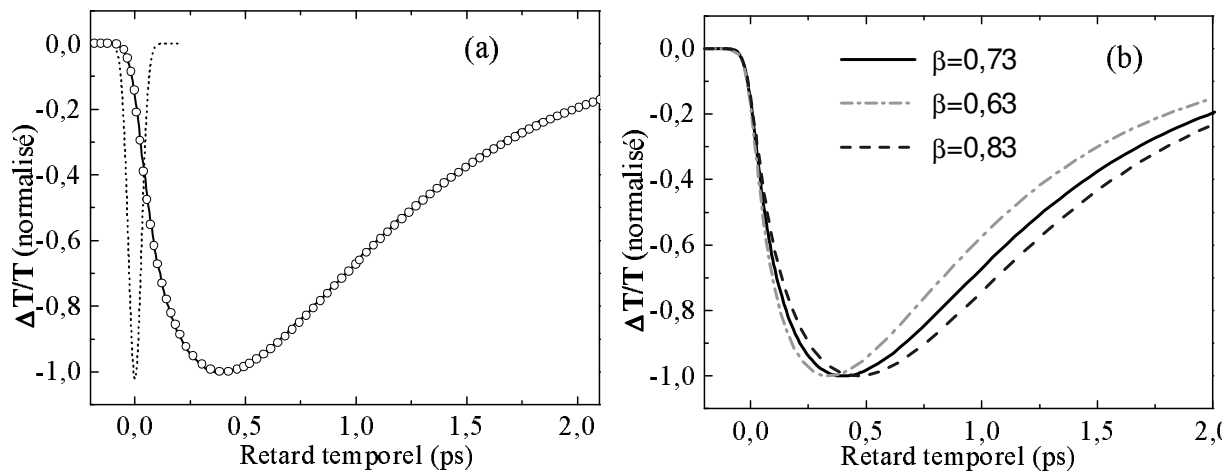


Figure III-10 : Simulations numériques ; (a) Comparaison du changement de transmission $\Delta T/T$ mesuré ($\hbar\omega_s = 4$ eV) (trait plein) et calculé avec $\beta = 0,73$ (cercles). La corrélation croisée pompe/sonde est donnée en pointillés ;(b) $\Delta T/T$ calculé pour différentes valeurs du paramètre β .

Comme nous l'avons discuté au Chapitre I, cette réduction *ad hoc* de β correspond simplement à une renormalisation de l'amplitude de l'écrantage statique qui surestime l'effet d'écrantage réel par les électrons libres (*Figure I-9*). En fait, cette réduction de l'écrantage correspond également à une compensation globale des différentes approximations faites lors de la modélisation des interactions électrons/électrons (approximation de Born, effets d'échanges et processus *umklapp* négligés).

Des études similaires ont été menées sur des films d'or (*Figure III-11*) conduisant à un temps de thermalisation de l'ordre de 500 fs^[91]. Les propriétés des électrons de conduction étant les mêmes dans les deux métaux, cette différence peut être attribuée à l'augmentation de l'écrantage dû aux électrons liés dans le cas de l'or. Les temps mesurés sont en accord avec les valeurs respectives de la constante diélectrique statique ϵ_0^{ib} pour ces deux métaux ($\epsilon_0^{ib}(Au)/\epsilon_0^{ib}(Ag) \approx 1,8$). En effet, le taux de diffusion électrons/électrons est proportionnel à $(\epsilon_0^{ib})^{-1/2}$ (1.78), ce qui conduit à $\tau_{th}^{Au}/\tau_{th}^{Ag} = 1,4$ en bon accord avec le résultat expérimental $\tau_{exp}^{Au}/\tau_{exp}^{Ag} = 1,35$. Plus quantitativement, les mesures de $\Delta T/T$ faites pour l'or dans les mêmes conditions expérimentales (c'est-à-dire pour un photon sonde de 2,45 eV, correspondant à l'amplitude maximale de $\Delta T/T$ au voisinage du seuil des transitions interbandes) sont très bien reproduites par les simulations numériques en utilisant la même réduction d'écrantage $\beta = 0,73$. Pour relier Δf à $\Delta\epsilon^{ib}$, nous avons utilisé le modèle de bandes de Rosei^[92] pour l'or.

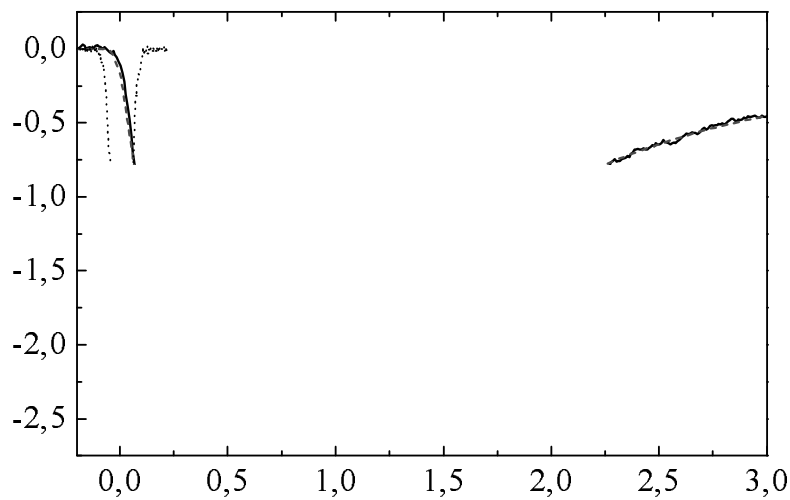


Figure III-11 : Changement de transmission $\Delta T/T$ mesuré dans un film d'or de 27 nm d'épaisseur. L'énergie du photon de sonde est 2,43 eV. Un ajustement avec la fonction phénoménologique (3.5) donne un

temps de montée de 490 fs (tirets). La corrélation croisée pompe/sonde est montrée en pointillés.

5. Régime de forte perturbation

Les résultats précédents ont été obtenus pour un régime de faible perturbation des électrons, typiquement $\Delta T_{exc} < 200 K$. Dans ce régime, les propriétés de diffusion au sein du gaz d'électrons sont essentiellement déterminées par les électrons non perturbés. La relaxation des électrons excités est alors quasiment indépendante de la puissance de pompe. Ceci n'est plus le cas lorsque la perturbation est plus forte ; la relaxation du gaz d'électrons dépend alors de la quantité d'énergie injectée^[93].

Les mesures de changement de réflectivité $\Delta R/R$ effectuées par Sun et ses collaborateurs dans un film d'or de 20 nm d'épaisseur (*Figure III-12*) illustrent ce phénomène. Lorsque le taux d'excitation augmente, la montée du signal devient plus rapide, et, à l'inverse, le temps de relaxation est plus lent. Cette diminution du temps de montée s'explique qualitativement par la forte diminution du nombre d'occupation des états électroniques autour de l'énergie de Fermi, ce qui augmente le nombre d'états finals pour les processus de diffusion électrons/électrons et donc leur efficacité du fait de la réduction des effets d'exclusion liés au principe de Pauli.

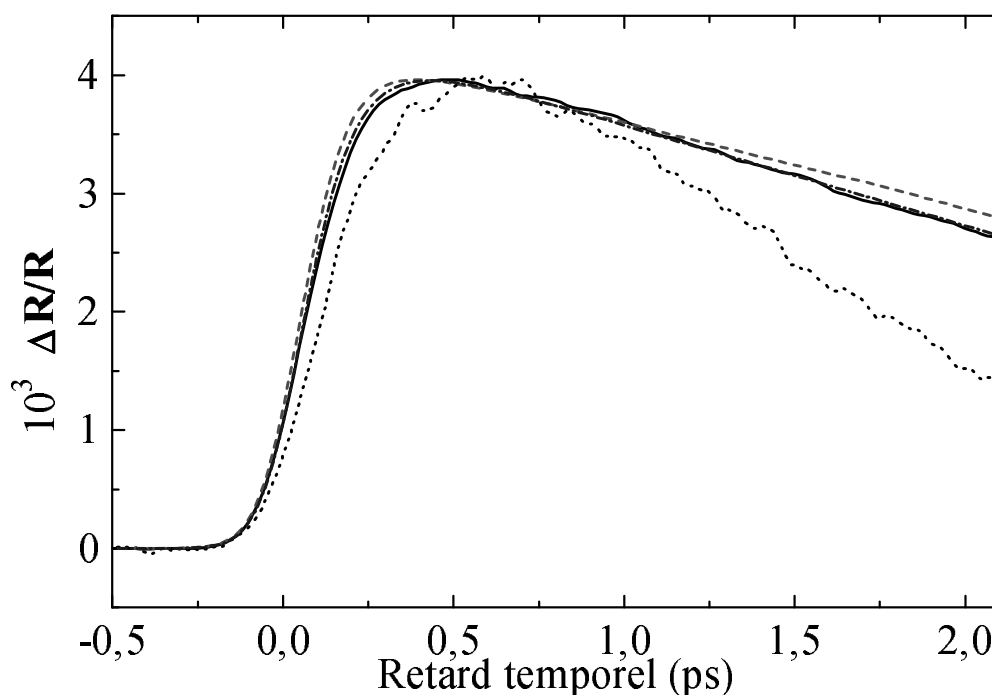


Figure III-12 : Mesure du changement de réflexion d'un film d'or de 20 nm pour un photon de sonde de 2,5 eV et pour une élévation de température équivalente à 15 K (pointillés) et 1300 K (trait plein). Les

simulations numériques correspond à une élévation de température de 1300 K et 1100 K sont représentées en tirets et tirets-points respectivement.

L'accélération de la thermalisation électronique est reproduite quantitativement en utilisant notre modèle. Cependant, pour reproduire correctement la courbe obtenue expérimentalement pour 1300K, il est nécessaire de supposer une élévation de température de 1100 K seulement. Cet écart peut être attribué à l'effet de moyenne qui a lieu sur la tache focale du faisceau, la variation transverse de l'intensité de pompe correspondant à un gradient de température, et/ou à une surestimation du coefficient d'absorption du film (ces deux effets n'influencent bien sûr pas les mesures dans un régime de faible perturbation).

Pour quantifier cette accélération de la thermalisation électronique, nous avons représenté sur la *Figure III-13* la durée après laquelle le signal calculé ($\Delta T/T$ ou $\Delta R/R$) atteint 90% de sa valeur finale en fonction du taux d'excitation dans l'argent (des résultats similaires sont obtenus pour l'or). Un changement notable de l'allure temporelle du signal apparaît pour des élévations de température supérieures à 400 K environ.

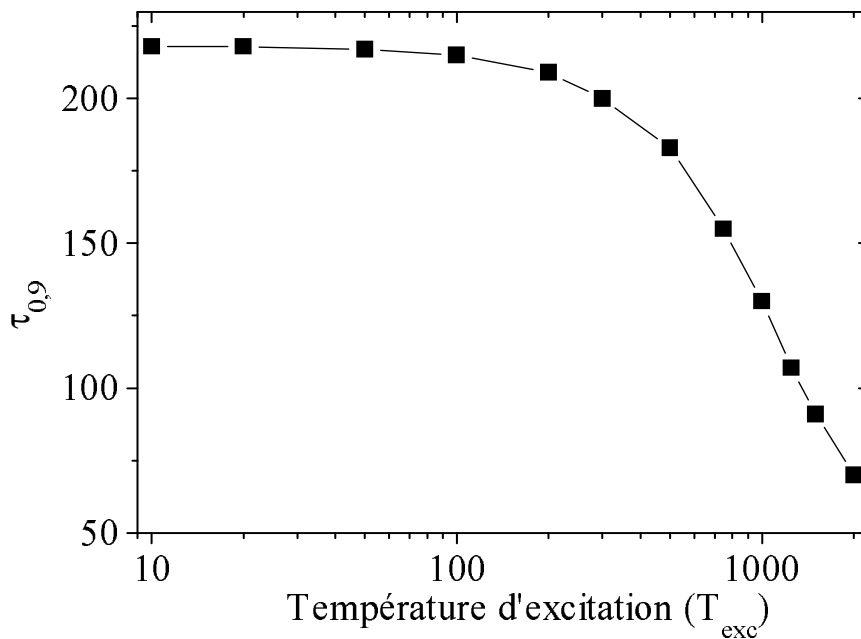


Figure III-13 : Temps pour lequel le changement de transmission calculé pour $\hbar\omega_s = 4$ eV dans l'argent a atteint 90% de sa valeur maximale en fonction de l'élévation équivalente de la température électronique (ΔT_e) induite par une impulsion de pompe à 940 nm.

L'effet d'allongement apparent du temps de décroissance du signal (couplage électrons/phonons) s'explique simplement dans le cadre du modèle à deux températures. En effet, après thermalisation interne du gaz d'électrons, celui-ci peut être décrit par sa seule tempéra-

ture T_e . Les échanges d'énergie avec le réseau cristallin, régis par l'équation de Boltzmann, conduisent, pour des distributions thermalisées, au système d'équations (3.6).

$$\begin{cases} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -g(T_e - T_L) \\ C_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = g(T_e - T_L) \end{cases} \quad (3.6)$$

où T_L est la température du réseau et g la constante de couplage électrons/phonons, liée au potentiel de déformation Ξ par^{[94], [95]} :

$$g = \frac{k_B m^2 q_D^4 \Xi^2}{16 \rho \pi^3 \hbar^3} \quad (3.7)$$

Pour une faible perturbation, la capacité thermique électronique C_e peut être supposée constante et identifiée à sa valeur à l'équilibre $C_e(T_0)$. La résolution du système d'équations conduit alors à une décroissance exponentielle du signal avec un temps caractéristique $\tau_{e-ph} \approx C_e/g \approx \gamma T_0/g$. A l'inverse, pour une forte excitation, la dépendance en température de C_e n'est plus négligeable ; la décroissance de T_e devient non exponentielle et se déroule sur une échelle de temps plus longue. Or les signaux mesurés au seuil des transitions interbandes reflètent les changements de la distribution électronique qui peuvent être décrits par la seule température lorsque la thermalisation est effectuée, d'où l'allongement de la relaxation observée. L'évolution temporelle des signaux mesurés est en accord quantitatif avec celle calculée par notre modèle numérique (*Figure III-12*). Dans le régime de forte excitation, la détermination des paramètres fondamentaux des interactions électroniques (électron/électron et électron/phonon) est délicate car elle nécessite la connaissance précise de ΔT_e . Pour éviter ce problème, nous avons réalisé l'ensemble de nos mesures en régime de faible perturbation.

III- Cas des nanocristaux

1. Relation entre constantes diélectriques et propriétés optiques

Dans les matériaux composites formés de nanoparticules métalliques dans une matrice de verre, la résonance plasmon de surface influence non seulement la réponse optique linéaire (chapitre II) mais aussi la réponse non linéaire. Dans le cadre de nos expériences, ceci se traduit par une modification des coefficients (t_1, t_2) et (r_1, r_2) liant les changements de transmission et de réflexion du milieu composite aux changements de la constante diélectrique du

métal des nanoparticules (en supposant la matrice non modifiée par l'excitation). Pour calculer ces nouvelles relations, nous utiliserons l'expression générale de la constante diélectrique effective du milieu (1.41).

L'échantillon est modélisé par une lame à faces parallèles d'épaisseur L plongée dans l'air d'indice n_0 (Figure III-14). Pour une incidence normale, le facteur de transmission de la lame s'écrit :

$$T \approx (1 - R_{12})e^{-\alpha L}(1 - R_{21}) \quad (3.8)$$

Pour une faible fraction volumique de métal, la partie réelle de $\tilde{\epsilon}_1$ peut être identifiée à ϵ_m et on a donc :

$$R_{12} = R_{21} = \left| \frac{n_0 - \tilde{n}}{n_0 + \tilde{n}} \right|^2 \approx \left(\frac{1 - n_m}{1 + n_m} \right)^2$$

Les coefficients de réflexion aux interfaces ne dépendent donc pas des constantes diélectriques du métal et ne seront pas affectés par la mise hors équilibre du système. De même les effets Fabry-Perot ne sont pas modifiés et peuvent donc être négligés.

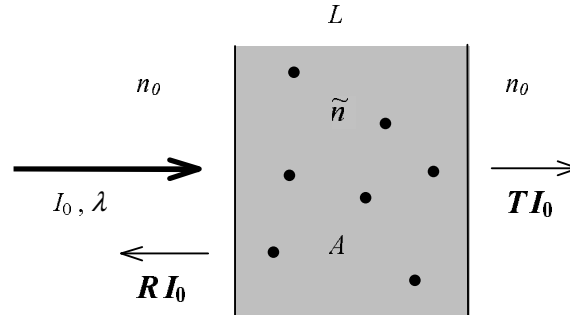


Figure III-14 : Transmission et réflexion d'un milieu composite (matrice de verre dopée par des nanoparticules métalliques).

Lors de l'excitation du système, le coefficient de transmission de l'échantillon change et, d'après (3.8), est lié au changement d'absorption par :

$$\Delta T/T = -L\Delta\alpha \quad (3.9)$$

Les changements de transmission sont alors liés aux changements des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal par :

$$\frac{\Delta T}{T} = -L \left[\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_1} \Delta \epsilon_1 + \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_2} \Delta \epsilon_2 \right] \quad (3.10)$$

Les coefficients reliant $\Delta T/T$ à $\Delta \epsilon_1$ et $\Delta \epsilon_2$ peuvent donc être calculés à partir de l'expression générale de l'absorption (3.11).

$$\alpha(\omega) = 2\kappa\omega/C = \frac{9pn_m^3}{\hbar C} \cdot \frac{\hbar\omega\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (3.11)$$

ϵ_1 et ϵ_2 sont déterminés à partir de la reproduction de l'absorption linéaire (c'est-à-dire en reconduisant les contributions interbandes du film et en utilisant g_s comme paramètre dans la contribution intrabande (Chapitre II, § II.2)).

a. Nanoparticules d'argent

Pour des nanoparticules d'argent de rayon $R = 3$ nm, les changements des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique calculés après 1 ps sont présentés sur la *Figure III-15* ainsi que le changement de transmission correspondant (*Figure III-16*) calculé grâce à (3.10).

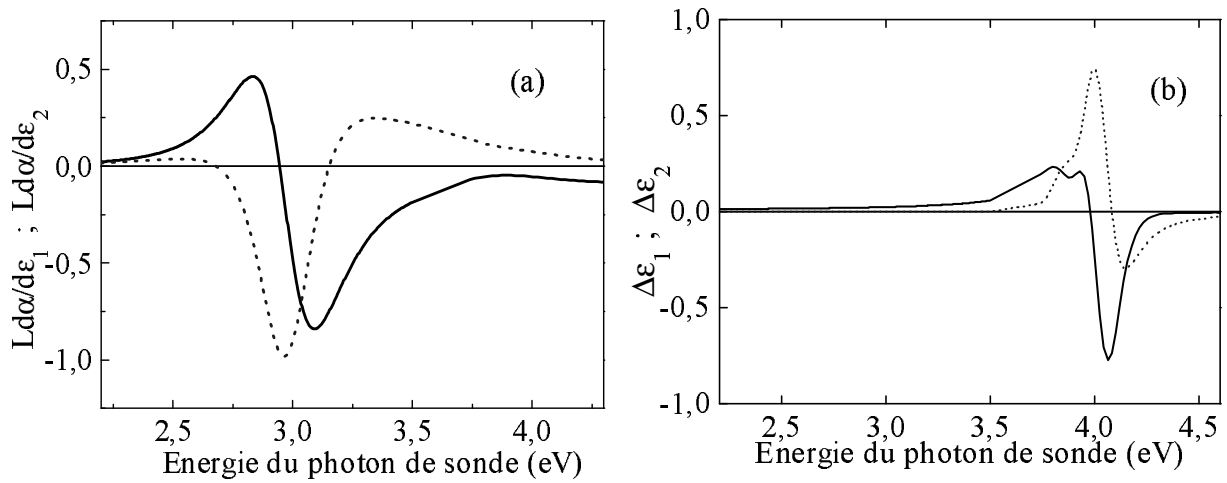


Figure III-15 : (a) Dispersion des coefficients reliant les changements des constantes diélectriques réelle (trait plein) et imaginaire (pointillés) du métal au changement d'absorption d'un matériau composite de 12 μm d'épaisseur formé de nanoparticules d'argent ($R = 3$ nm) dans un verre 50BaO-50P₂O₅ ; (b) Changements calculés après 1 ps des constantes diélectriques réelle (trait plein) et imaginaire (pointillés) dans l'argent massif. Tous ces coefficients sont normalisés.

La résonance plasmon de surface induit une forte amplification du signal autour de $\hbar\Omega_R = 3$ eV, dans une zone spectrale où les changements de la constante diélectrique sont faibles et peu dispersés. Dans cette gamme de fréquences, le film d'argent présente une réponse faible ; l'exaltation dans les milieux composites est reliée à l'augmentation de la réponse optique au voisinage de la résonance plasmon de surface. Elle permet d'obtenir des réponses importantes pour une sonde hors résonance. A l'inverse, au seuil des transitions interbandes, ces coefficients sont assez peu dispersés (*Figure III-15(a)*), alors que les change-

ments de constante diélectrique le sont fortement. Dans cette zone spectrale, la réponse est alors proche de celle mesurée dans les films. L'approche utilisée dans les films peut donc être étendue au cas des milieux composites, ce qui nous permettra d'étudier la dynamique de thermalisation interne du gaz d'électrons.

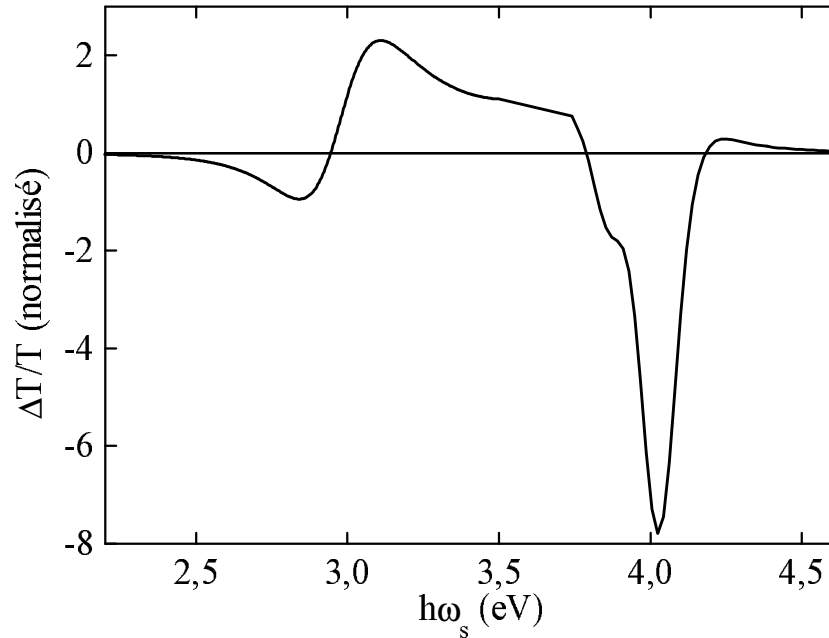


Figure III-16 : Changement de transmission calculé pour un matériau composite formé de nanoparticules d'argent de 3 nm de rayon dans un verre $50B_aO-50P_2O_5$, en fonction de l'énergie du photon de sonde, pour un retard de 1 ps.

b. Nanoparticules d'or

Les mêmes simulations ont été effectuées pour des nanoparticules d'or. Pour ce métal, le seuil des transitions interbandes est superposé à la résonance plasmon de surface. Les coefficients reliant le changement de transmission aux changements de la constante diélectrique sont fortement dispersés autour de $\hbar\Omega_R \approx \hbar\Omega_{ib} \approx 2,5$ eV (Figure III-17), de même que les changements des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique (Figure III-18). Les changements de transmission autour de cette longueur d'onde seront plus difficiles à comparer à ceux mesurés avec un film d'or, car les effets dus aux transitions interbandes et à la résonance plasmon de surface se superposent. Pour cette raison, nous avons tout d'abord effectué des mesures systématiques sur des matériaux composites formés de particules d'argent, considérées comme un système « modèle » (cf. §. 4 et 5), avant d'étudier les échantillons d'or (cf. §. III.6).

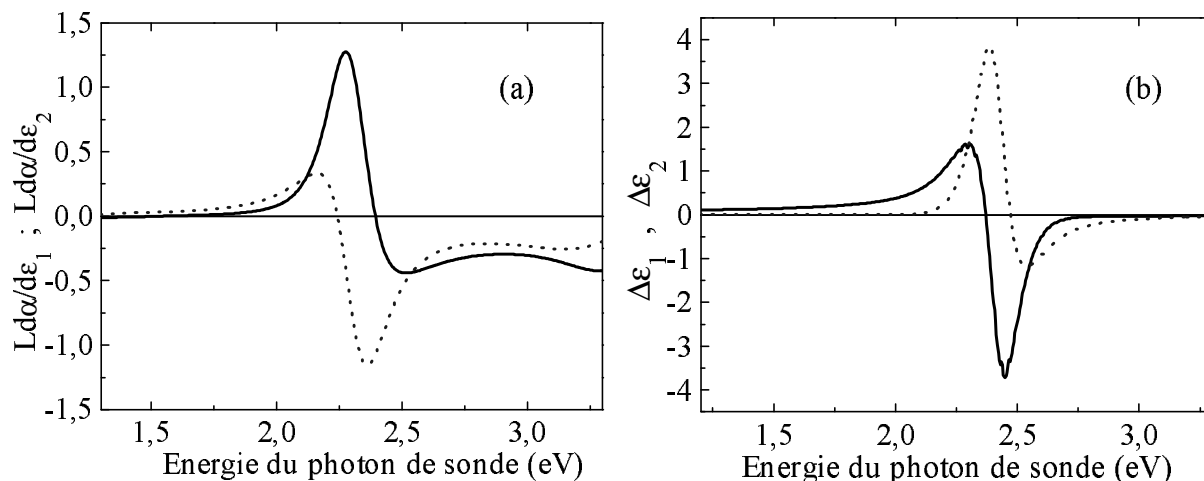


Figure III-17 : (a) Dispersion des coefficients reliant les changements des constantes diélectriques réelle (trait plein) et imaginaire (pointillés) du métal au changement d'absorption d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 10 nm de rayon ; (b) Changements calculés après 1 ps des constantes diélectriques réelle (trait plein) et imaginaire (pointillés) dans l'or massif.

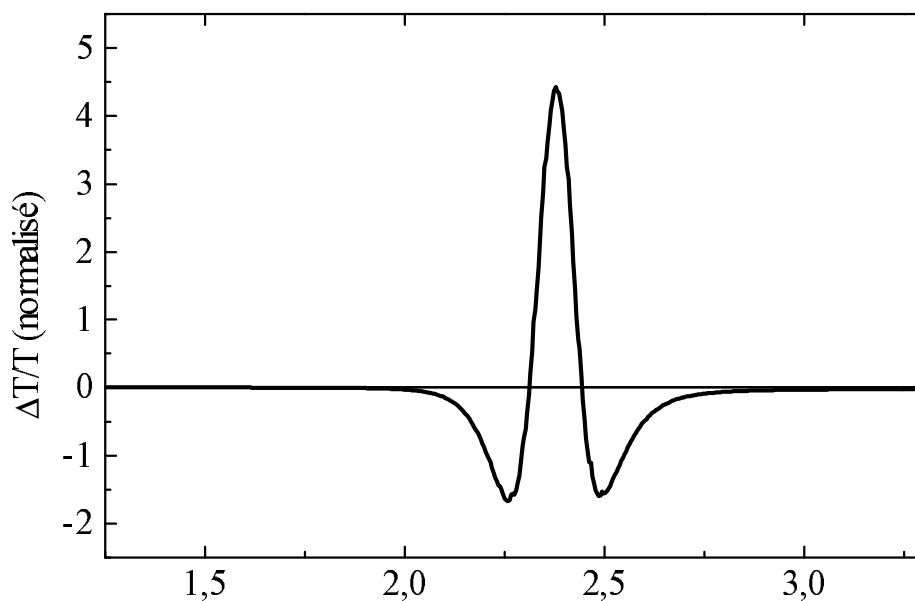


Figure III-18 : Changement de transmission calculé pour une suspension colloïdale aqueuse de nanoparticules d'or de 10 nm de rayon.

2. Mise hors équilibre du milieu

Dans des conditions d'excitation similaires à celles présentées pour le film (cf. § I), l'élévation de température dans les nanoparticules peut être bien plus importante, car on ne

peut plus aborder simplement le problème en terme de densité d'énergie moyenne. Nous allons discuter le taux d'excitation pour des nanoparticules de rayons $R=13$ nm et $R=1,6$ nm qui correspondent à nos échantillons d'argent de plus grande et de plus petite taille.

Si A est le coefficient d'absorption de l'échantillon et p sa fraction volumique de métal, le nombre moyen de photons $\bar{N}$ absorbés par particule de volume Ω est :

$$\bar{N} = A \frac{4P_p \Omega}{f_{rep} \pi \Phi_p^2 p L \hbar \omega} \quad (3.12)$$

Pour un flux incident de $120 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (c'est-à-dire $P_p=100$ mW et $\Phi_p=40 \mu\text{m}$) dans l'infrarouge, on obtient le tableau suivant pour les deux échantillons de rayon moyen 13 et 1,6 nm.

Rayon (nm)	A	pL (nm)	$\bar{N}$
13 nm	0,8%	2,1 nm	160
1,6 nm	3,5%	8	0,33

Tableau III-1 : Coefficient d'absorption autour de ($\lambda = 940$ nm), produit de l'épaisseur de l'échantillon par sa concentration volumique en métal, et nombre moyen de photons absorbés par particules pour deux échantillons contenant des particules de 13 et 1,6 nm de rayon pour un flux de $120 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Pour estimer l'élévation de température induite, nous supposons que la capacité thermique électronique des particules est le produit de leur volume par la capacité thermique volumique du gaz d'électrons dans le matériau massif. Dans le cas des grosses nanoparticules, le grand nombre de photons absorbés permet d'appliquer la formule (3.4) avec :

$$u_{abs} = \frac{\bar{N} \hbar \omega}{4/3 \pi R^3} \quad (3.13)$$

soit $\Delta T_e = 160\text{K}$ pour une longueur d'onde de pompe de 940 nm (1,3 eV). D'après les résultats du § II.4, une telle élévation de température reste dans le domaine de faible perturbation.

En revanche, dans le cas des petites nanoparticules, une estimation utilisant simplement le nombre moyen de photons absorbés par particule n'a plus de signification, car $\bar{N}$ est inférieur à 1. Seules les particules excitées contribuent au signal, l'élévation de température minimale correspondant à l'absorption d'un photon. L'élévation de température induite en fonction de la taille des particules pour l'absorption de 1, 2 ou 3 photons dans l'infrarouge ($\hbar \omega_p = 1,3$ eV) est présentée sur la *Figure III-19*.

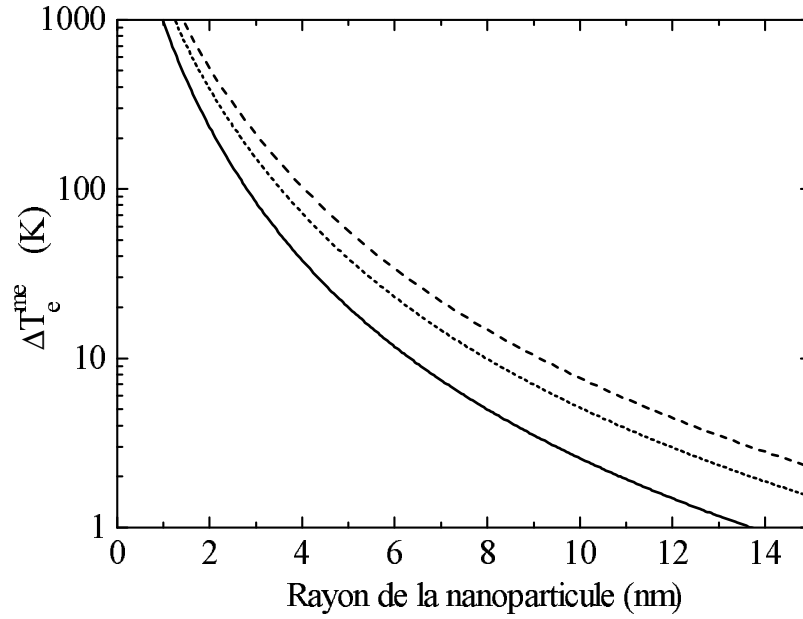


Figure III-19 : Élévation de température pour l'absorption de un (trait plein), deux (pointillés) ou trois (tirets) photons IR (1,3 eV) en fonction du rayon des nanoparticules.

Pour estimer le taux d'excitation des particules contribuant au signal mesuré, il faut donc calculer leur probabilité d'absorber 1, 2 ou n photons. Si on appelle x la probabilité pour une particule d'absorber au moins un photon, la probabilité d'absorber un seul photon est donnée par $x - x^2$ et celle d'absorber exactement i photons est : $p_i = x^i - x^{i+1}$. Le nombre moyen de photon absorbé par particule est donc :

$$\begin{aligned}\bar{N} &= 1 \cdot p_1 + 2 \cdot p_2 + \dots + i \cdot p_i + \dots \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} n(x^n - x^{n+1}) = \frac{x}{1-x}\end{aligned}$$

Finalement, $x = \frac{\bar{N}}{1 + \bar{N}}$.

Dans les conditions expérimentales décrites dans le *Tableau III-1* pour les particules de 1,6 nm de rayon, on trouve que 75 % des particules n'absorbent aucun photon. Parmi celles qui en absorbent et qui donc, contribuent au signal non linéaire, 75 % ont absorbé un seul photon, 18 % en ont absorbé deux, 4,5% en ont absorbé trois et 2 % plus de trois. La même estimation a été faite pour une excitation dans la région bleue du spectre ($\hbar\omega_{pp} = 2,6$ eV) avec $P_p = 1$ mW, $\Phi_p = 30$ μm et $A = 90$ %. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Nombre de photons absorbés pour R=1,6 nm	Excitation IR		Excitation B	
	ΔT_e	Taux de particules excitées	ΔT_e	Taux de particules excitées
1	360 K	(75 %)	610 K	(97,5 %)
2	610 K	(18 %)	970 K	(2,4%)
3	800 K	(4,5%)	1230 K	(< 0,1 %)

Tableau III-2 : Élévation de température et taux de particules concernées parmi les particules excitées pour l'absorption de 1, 2 ou 3 photons pour des particules de 1,6 nm de rayon et pour des impulsions dans l'infrarouge (flux de 120 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) ou dans le bleu (1,8 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$).

Pour une faible puissance de pompe, la plupart des nanoparticules excitées ont absorbé un seul photon. Pour ces petites nanoparticules, l'excitation minimale induite par la pompe se situe à la limite du domaine de faible perturbation, mais ne peut être réduite sans diminuer l'énergie des photons de pompe. Pour vérifier l'influence de l'excitation sur la réponse mesurée, il sera donc nécessaire de faire des mesures en fonction de la longueur d'onde de pompe. Pour des nanoparticules encore plus petites (cas que nous n'avons pas étudié expérimentalement pour l'argent mais uniquement pour l'or (cf. § II-5-b)), les effets de forte perturbation doivent donc *a priori* être pris en compte avant de comparer les résultats obtenus pour différentes tailles de particules. Ce n'est pas le cas (tout au moins pour l'argent) dans la gamme de taille étudiée ($1,6 \text{ nm} \leq R \leq 13 \text{ nm}$), ce que nous avons vérifié expérimentalement.

3. De la nature de la résonance plasmon de surface

La résonance plasmon de surface s'interprète classiquement comme une oscillation collective du nuage d'électrons dans la nanoparticule, entrant en résonance pour une fréquence particulière de la fréquence du champ exciteur. Comme pour un système oscillant mécanique, l'énergie de ce champ n'est absorbée que si le système est dissipatif (frottements dans le cas mécanique, interactions des électrons avec les phonons ou les surfaces dans notre cas). On peut alors se demander si cette absorption (hors résonance pour une excitation dans le bleu) influence le mécanisme d'excitation décrit par un processus où un électron absorbe un photon et voit son énergie augmenter de $\hbar\omega$.

Dans le cas d'un film métallique d'argent, où une telle résonance n'existe pas, il est possible de vérifier ce mécanisme d'excitation en pompant avec une impulsion dans le bleu et en sondant le changement de transmission dans l'infrarouge ($\hbar\omega_{pp} = 2\hbar\omega_s = 2,9 \text{ eV}$). La somme des énergies des photons pompe et sonde ($3\hbar\omega_s \approx 4,4 \text{ eV}$) est supérieure à l'énergie de seuil

pour les transitions interbandes (4 eV). Pendant et après une très courte durée suivant l'excitation, la distribution électronique est fortement athermale et est modifiée sur toute la zone $[E_F - \hbar\omega_{pp}; E_F + \hbar\omega_{pp}]$ (Figure III-2). En particulier, les états finals de faible énergie $E_F - (\hbar\Omega_{ib} - \hbar\omega_s)$, correspondant à l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega_s$, voient leur nombre d'occupation réduit (puisque $E_F - (\hbar\Omega_{ib} - \hbar\omega_s) > E_F - \hbar\omega_{pp} = E_F - 2\hbar\omega_s$), induisant une absorption interbande transitoire à la fréquence sonde.

En réalisant les mesures simultanées du changement de transmission et du changement de réflexion induits à $\hbar\omega_s$ pour le film d'argent (Figure III-20(a)), nous pouvons extraire les valeurs des changements de $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$ en fonction du temps en utilisant une inversion du système d'équations (2.13). Les résultats sont reportés sur la Figure III-20(b)).

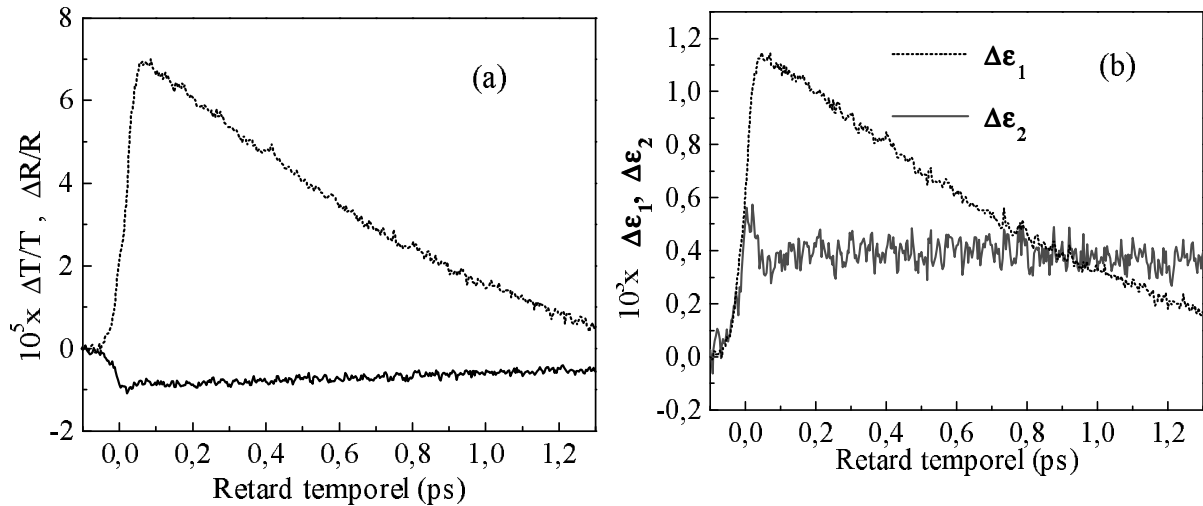


Figure III-20 : (a) Changements de transmission (pointillés) et de réflexion (trait plein) d'un film d'argent de 30 nm d'épaisseur, mesurés pour une longueur d'onde de pompe de 420 nm et une longueur d'onde de sonde de 840 nm. (b) Changements des parties réelle (pointillés) et imaginaire (trait plein) de la constante diélectrique déduite des mesures précédentes en utilisant (2.13).

La présence d'un pic transitoire pour $\Delta\epsilon_2$ aux temps courts est la signature de l'absorption interbande transitoire induite. Ce pic est absent lors d'une excitation infrarouge (pour une même sonde), aucune transition interbande n'étant alors induite. La largeur temporelle de ce pic et le temps de montée du signal sont pratiquement identiques à ceux de la corrélation croisée pompe/sonde indiquant une excitation instantanée sur notre échelle de temps. Aux temps longs, $\Delta\epsilon_2$ est dominé par le changement de la partie intrabande de la constante diélectrique.

Des résultats similaires sont obtenus pour des nanoparticules d'argent (de rayon 3 nm), l'excitation étant alors réalisée à la fréquence de la résonance plasmon de surface. (Seul $\Delta T/T$ a pu être mesuré ici, les changements de réflexion du milieu composite étant très faibles.) Comme dans le cas du film, une réduction transitoire de $\Delta T/T$ est observée, indiquant une absorption transitoire induite. Celle-ci peut également être calculée à partir des changements de la constante diélectrique mesurée dans les films d'argent, en utilisant (3.10). Les résultats sont comparables, indiquant des mécanismes d'absorption présentant des dynamiques similaires (c'est-à-dire quasi-instantanées) dans les deux systèmes.

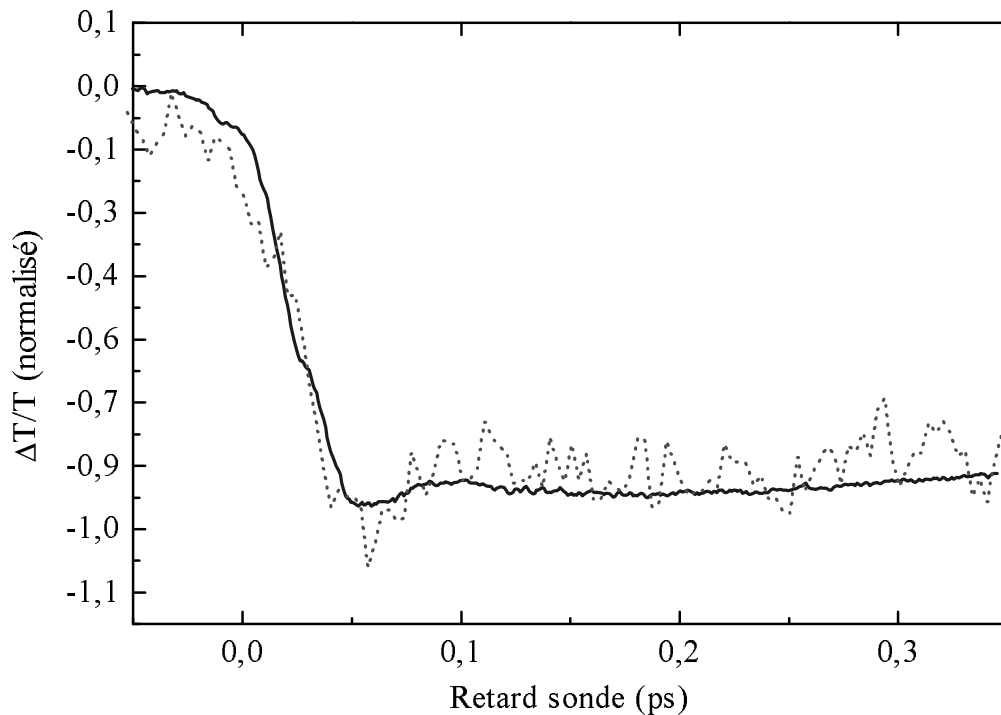


Figure III-21 : Changement de transmission mesuré (trait plein) pour des nanoparticules d'argent de rayon $R = 13$ nm pour une excitation dans le bleu ($\lambda_{pp} = 410$ nm) et une sonde dans l'infrarouge ($\lambda_s = 820$ nm). La courbe pointillée correspond au changement de transmission déduit à partir des mesures de $\Delta\epsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta\epsilon_2(\omega_s)$ effectuées dans un film d'argent.

4. Résultats expérimentaux dans le cas de l'argent

a. Principe général de l'étude

Les dépendances temporelles et en longueur d'onde des changements de transmission observés sont similaires pour tous les échantillons étudiés. Ils sont représentés sur la Figure III-22 dans le cas de nanoparticules de rayon $R=3$ nm dans un verre 50 BaO-50 P₂O₅.

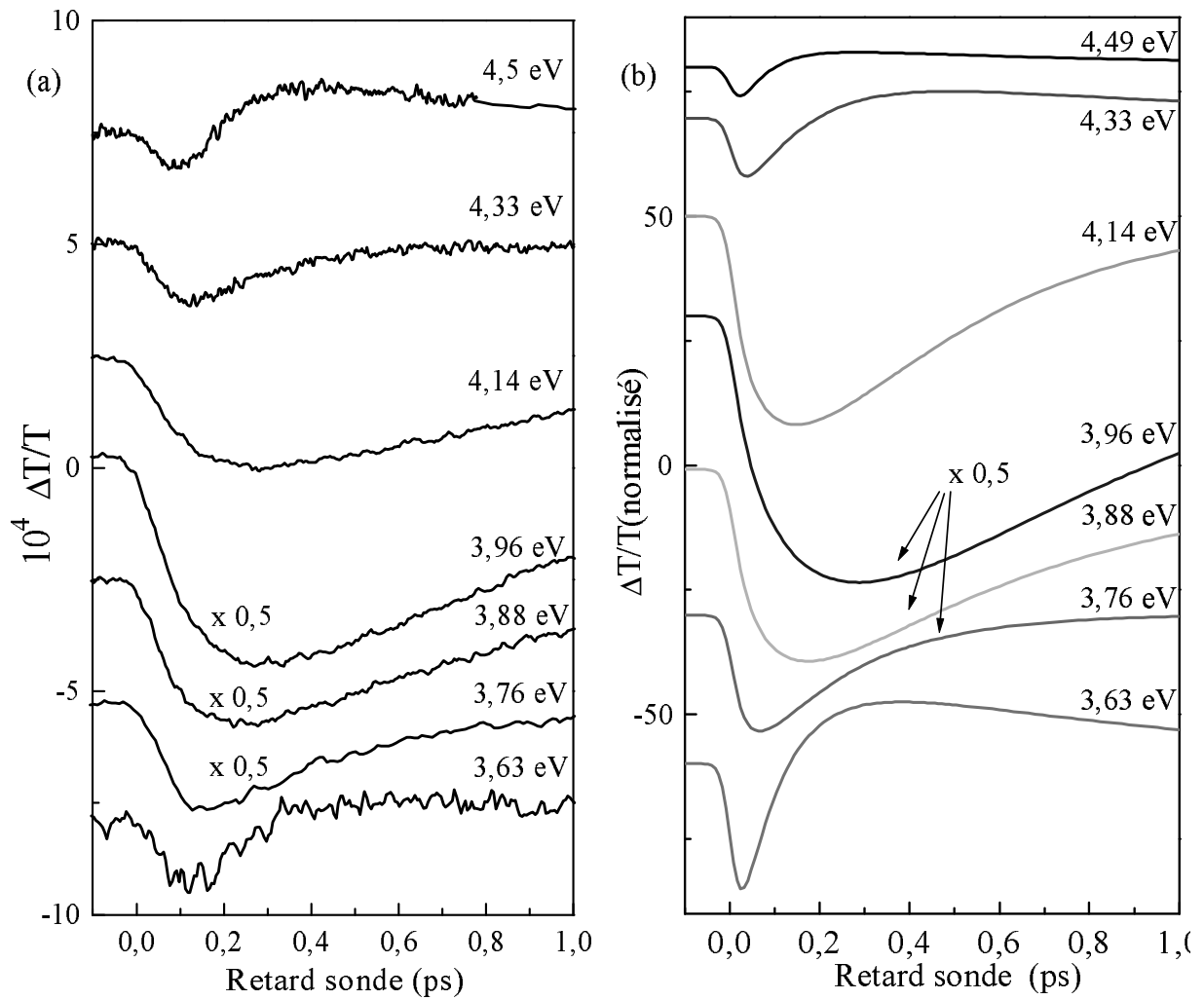


Figure III-22 : (a) Évolution temporelle du changement de transmission mesuré pour différentes longueurs d'onde de sonde dans des nanoparticules d'argent ($R = 3$ nm) en matrice de verre 50BaO-50P₂O₅. (b) Changements de transmission calculés pour les mêmes conditions.

Comme dans les films, le signal présente une évolution complexe avec changement de signe pour les énergies des photons de sonde les plus hautes et les plus basses autour de celle correspondant au maximum de l'amplitude de $\Delta T/T$ ($\hbar\omega_s \approx 3,96$ eV). Cet effet est lié aux changements de dispersion de $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$ lors de la thermalisation électronique. Dans le voisinage du maximum d'amplitude, l'allure du signal est plus simple. Le maximum (en valeur absolue) du signal est obtenu après 350 fs environ dans le cas des particules de 3 nm de rayon, montrant que la montée du signal n'est pas instantanée (la corrélation croisée pompe-sonde a une largeur totale de 80 fs environ). Comme dans les films, l'évolution temporelle de $\Delta T/T$ peut alors être décrite par la fonction phénoménologique (3.5) ce qui nous permettra de définir un temps caractéristique de thermalisation du gaz d'électrons (cf. § III.1).

Il est intéressant de comparer la dispersion de $\Delta T/T$ à celle que l'on peut calculer à partir des résultats numériques dans les milieux massifs pour $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$. Pour des rayons de particules supérieurs à 1 nm, les changements de structure de bande du métal, et en particulier ceux associés aux transitions interbandes, par rapport au matériau massif peuvent être négligés. En utilisant cette approche, nous obtenons les résultats des *Figure III-15 et III-16*, qui sont reportés sur la *Figure III-23(b)* au voisinage de 4 eV pour une situation fortement athermale (retard 20 fs) et pour une situation quasi thermalisée (retard 400 fs). Dans le cas athermale, le changement de transmission est de faible amplitude et peu dispersé ; à l'inverse, lorsque le gaz d'électrons est quasi-thermalisé, le changement de transmission présente un maximum au voisinage de 4 eV qui reflète l'augmentation progressive de $|\Delta f|$ au voisinage du niveau de Fermi, c'est-à-dire la thermalisation du gaz d'électrons.

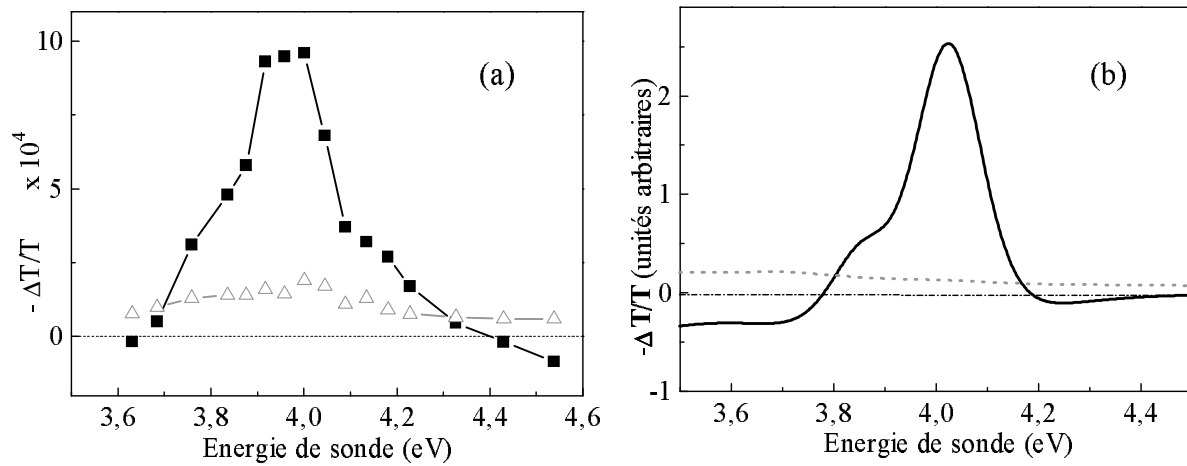


Figure III-23 : Dispersion du changement de transmission mesuré (a) et calculé (b) pour un retard pompe/sonde de 20 fs (triangles (a) et pointillés (b)) ou 400 fs (carrés (a) ou trait plein (b)) dans des nanoparticules d'argent de rayon $R=3\text{nm}$; la largeur spectrale de sonde de 70 meV.

Le spectre mesuré est en accord qualitatif avec les simulations à la fois pour le cas thermal et le cas athermal. Des résultats comparables ont été obtenus pour tous les échantillons étudiés quelle que soit leur taille. Ceci confirme que les changements de structure de bandes sont négligeables dans la gamme de tailles étudiée. Tous les échantillons sont donc sondés dans les mêmes conditions, ce qui nous permettra de comparer les résultats obtenus.

Le spectre de $\Delta T/T$ pour une situation quasi-thermalisée se décale cependant légèrement lorsque la taille des nanoparticules diminue (*Figure III-24*).

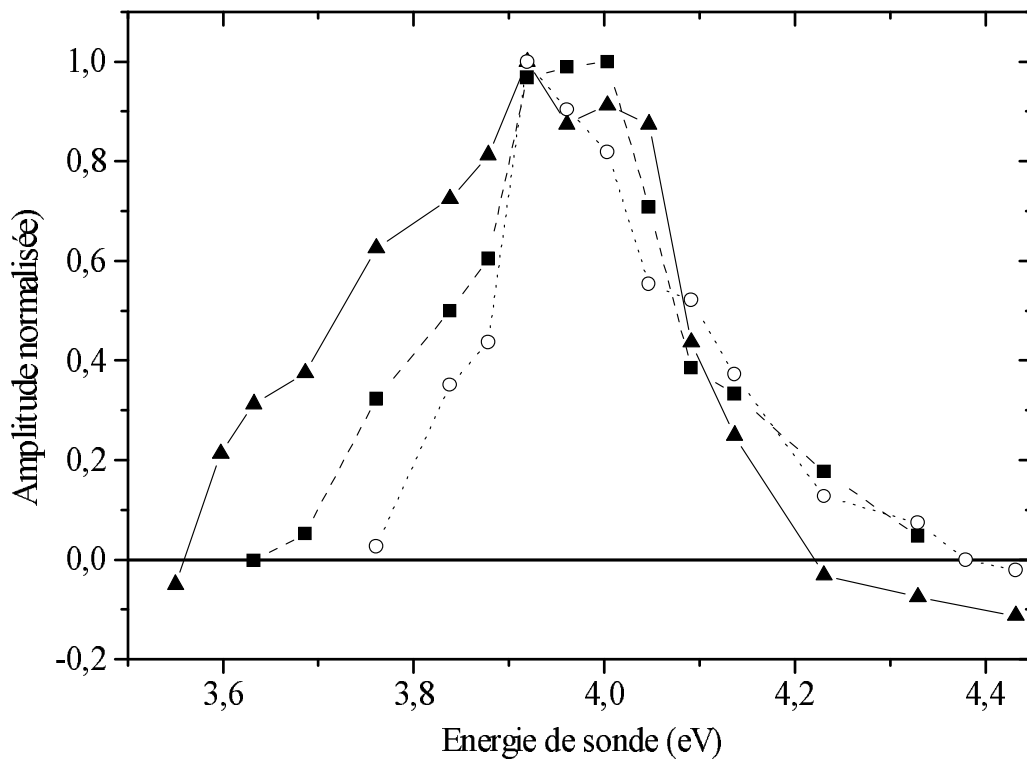


Figure III-24 : Dispersion mesurée du changement de transmission autour de 4 eV pour des nanoparticules d'argent en matrice de verre 50BaO-50P₂O₅ de rayon 1,6 nm (cercles), 3 nm (carrés) et 12,1 nm (triangles), pour un retard pompe/sonde de 400 fs.

Cet effet est particulièrement visible en observant la position spectrale du changement de signe de $\Delta T/T$ du côté des faibles énergies de photon de sonde. Ce changement de signe a lieu autour de 3,8 eV pour les plus petites particules (1,6 nm) et autour de 3,6 eV pour $R = 13$ nm (Figure III-24). Cet effet, bien qu'assez faible, est parfaitement détectable et est en accord avec notre modélisation théorique (Figure III-25). Dans ces calculs, les mêmes valeurs de $\Delta\epsilon_1^{ib}$ et $\Delta\epsilon_2^{ib}$ que dans le métal massif ont été utilisées ; la seule dépendance en taille provient du terme additionnel en $g\nu_F/R$ dans la contribution intrabande à la constante diélectrique. Ce terme affecte les coefficients reliant $\Delta T/T$ à $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$ (équ. (3.10) et (3.11)) et est donc à l'origine de ce déplacement en fréquence.

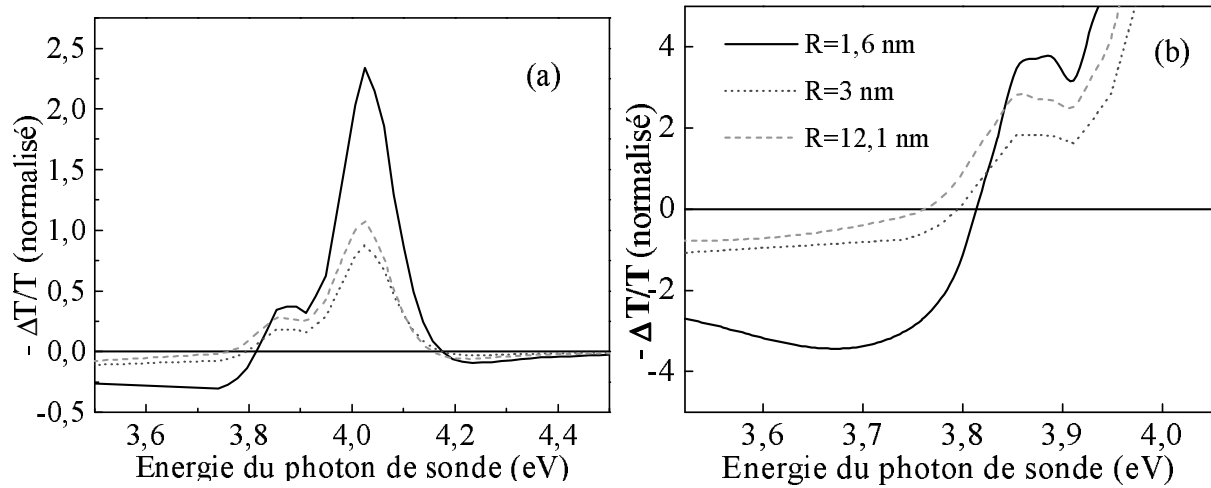


Figure III-25 : Dispersion calculée de $\Delta T/T$ autour de 4eV (a) et de façon plus détaillée autour du changement de signe du côté rouge du maximum (b), pour des distributions électroniques thermalisées et pour des nanoparticules de rayon 12,1 nm (tirets), 3 nm (pointillés) et 1,6 nm (trait plein).

Le changement de transmission est dû à la fois à la partie réelle et à la partie imaginaire de $\Delta\epsilon^{ib}$ comme le montre la Figure III-26 pour une distribution thermalisée.

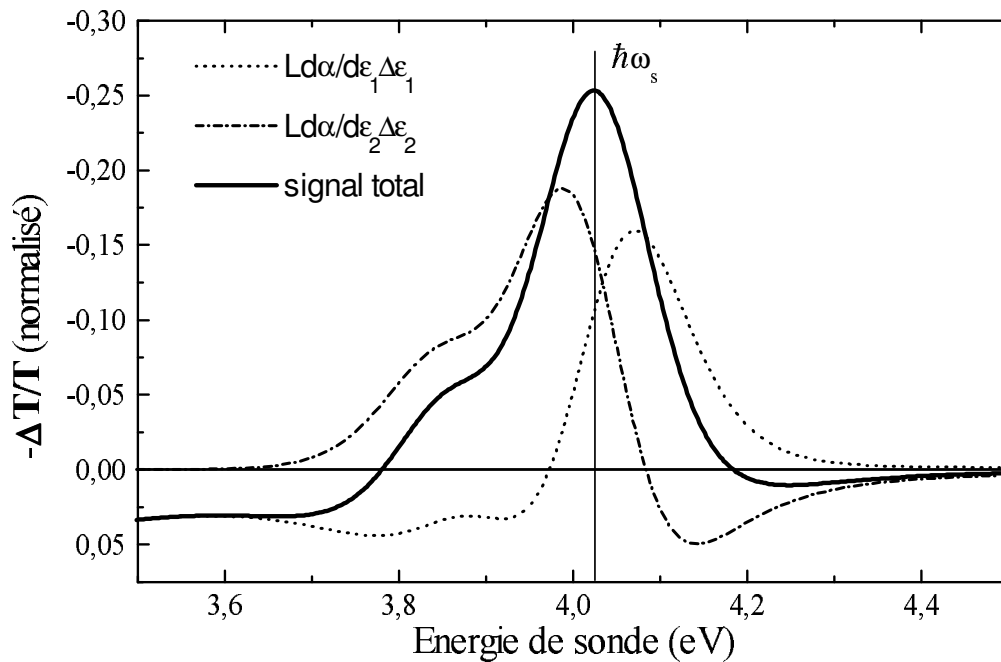


Figure III-26 : Contributions respectives calculées des parties imaginaire (tirets-points) et réelle (pointillés) du changement de constante diélectrique au changement de transmission total (trait plein) pour une distribution thermalisée.

Au voisinage du maximum d'amplitude, l'évolution temporelle calculée est indépendante de l'énergie de photon de sonde en accord avec les résultats expérimentaux dans la gamme [3,9 eV – 4,05 eV]. La dynamique de thermalisation du gaz d'électrons sera donc comparée pour les différentes tailles grâce à l'étude du changement de transmission autour de 4 eV.

Dans le cas de nanoparticules d'argent de 3nm de rayon, un ajustement du signal expérimental à $\hbar\omega_s = 4$ eV avec la fonction (3.5) convoluée avec la corrélation croisée pompe/sonde, permet d'estimer un temps de thermalisation électronique τ_{th} de 275 fs.

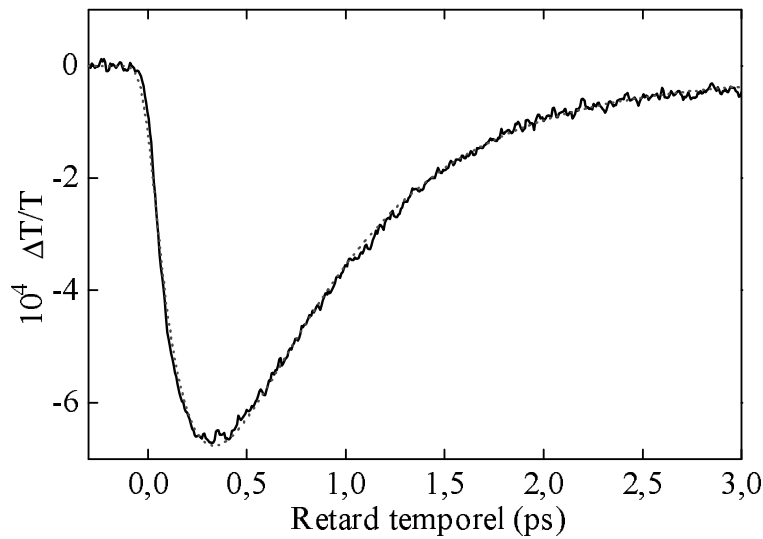


Figure III-27 : Évolution temporelle du changement de transmission pour une énergie des photons de sonde de 4 eV (trait plein) dans des nanoparticules d'argent ($R=3$ nm) dans une matrice BaO- P_2O_5 ; le trait pointillé correspond à l'ajustement avec la fonction phénoménologique (3.5) convoluée avec la corrélation croisée pompe/sonde pour $\tau_{e-e}=275$ fs et $t_{e-ph}=680$ fs.

Cette valeur est comparable à celle obtenue pour un film d'argent ($\tau_{th} = 350$ fs) tout en étant significativement plus faible, indiquant une dépendance en taille que nous allons examiner dans le paragraphe suivant.

b. Comparaison des résultats en fonction de la taille

Les changements de transmission mesurés pour $\hbar\omega_s = 4$ eV sont présentés sur la *Figure III-28* pour des nanoparticules de rayon moyen 12,1 nm, 3 nm et 1,6 nm. Le temps de montée s'accélère nettement lorsque la taille des particules diminue alors qu'il est pratiquement identique à celui mesuré dans le film d'argent pour les particules de rayon $R = 12,1$ nm.

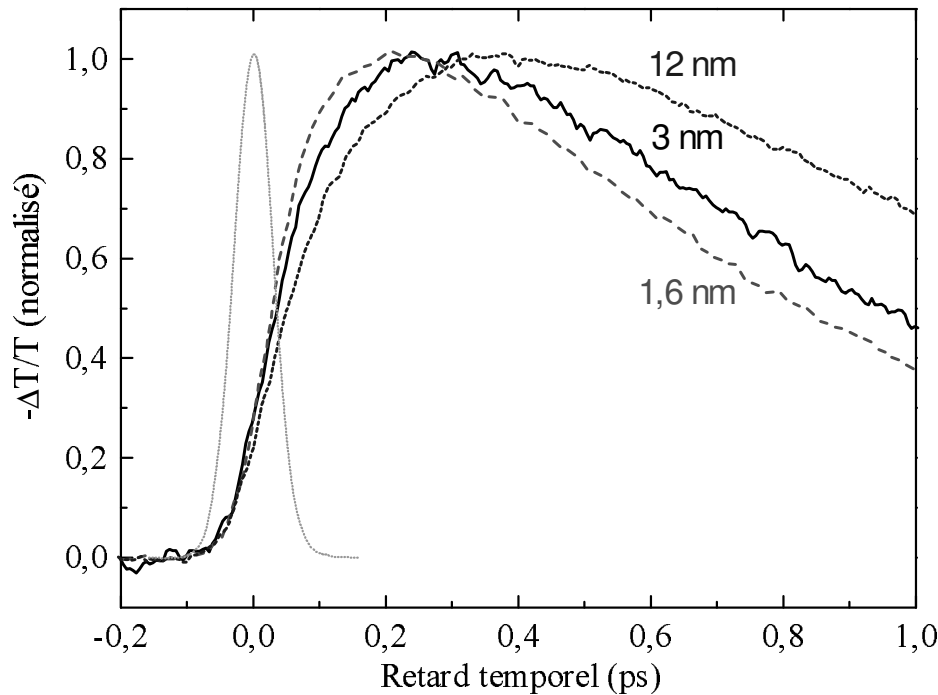


Figure III-28 : Mesure du changement de transmission pour un photon sonde de 3,95 eV pour des nanoparticules de 12,1 nm (pointillés), 3 nm (trait plein) et 1,6 nm (tirets). On a également fait figurer la corrélation croisée pompe/sonde.

Pour vérifier que les effets de température ne sont pas à l'origine de la réduction du temps de thermalisation pour les petites nanoparticules, nous avons vérifié que les dynamiques mesurées sont indépendantes de l'énergie incidente de la pompe et de sa fréquence (§. III.2). Pour cela, nous avons réalisé des mesures similaires en excitant les particules dans le bleu, c'est-à-dire avec des photons d'énergie double par rapport à la situation précédente et pour une même impulsion de sonde. Les signaux obtenus dans les deux cas sont identiques (Figure III-29), montrant que les effets de température n'affectent pas nos mesures.

Comme précédemment, les résultats peuvent être reproduits en utilisant la fonction de réponse phénoménologique (3.5) ce qui permet d'extraire le temps caractéristique τ_{th} . Les résultats sont présentés Figure III-30 en fonction de la taille des particules. Pour $R \geq 5nm$, le temps de thermalisation interne est comparable à celui obtenu pour le film (350 fs), alors que pour les particules plus petites, il diminue fortement avec la taille : par exemple, $\tau_h = 160fs$ pour $R = 1,6 nm$. Les résultats obtenus sont comparables quelle que soit la matrice contenant les particules (50 BaO-50P₂O₅, alumine poreuse, ou particules couvertes de thiols déposées en surface). Ces résultats indiquent que le processus de thermalisation est indépendant de l'environnement et de la méthode de préparation des nanoparticules. La dépendance en taille de la dynamique électronique est donc un effet intrinsèque dû au confinement.

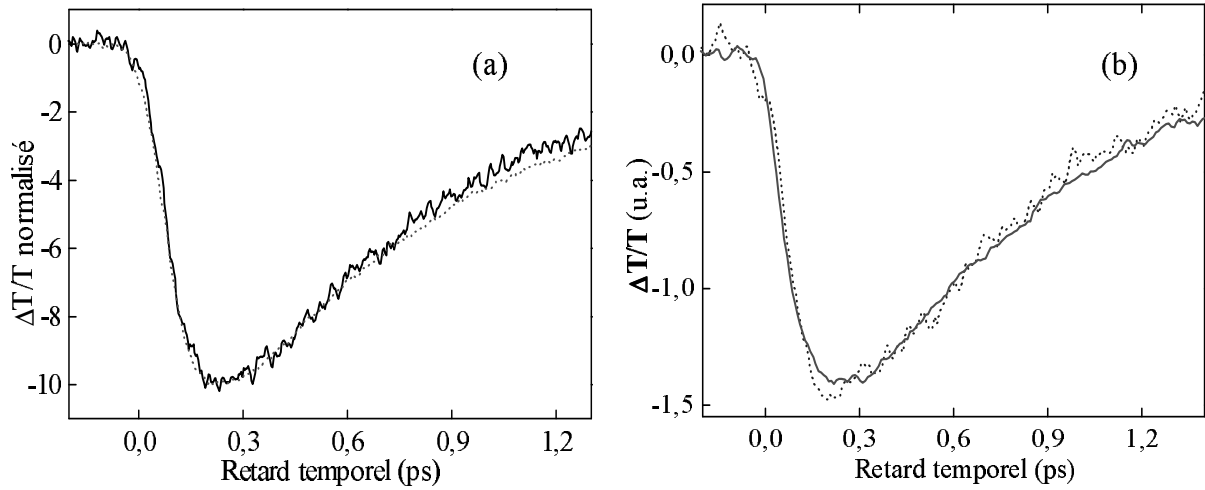


Figure III-29 : Nanoparticules d'argent : changements de transmission mesurés à $\hbar\omega_s = 4$ eV pour une excitation dans l'IR ($\hbar\omega_p = 1,33$ eV) (trait plein) et dans le bleu ($\hbar\omega_p = 2,66$ eV) (pointillés) ; (a) : $R=3$ nm ; (b) $R=1,6$ nm.

5. Interprétation et modélisation

Les temps de thermalisation mesurés dans les plus grosses nanoparticules étant pratiquement identiques à celui déterminé dans le film, nous avons interprété nos résultats en partant de la description des interactions électroniques dans le milieu massif et en introduisant des corrections dues à la réduction de taille. Dans la théorie du liquide de Fermi dans le métal massif, les interactions entre électrons sont décrites par un potentiel coulombien écranté par les autres électrons de conduction, ainsi que par les électrons de cœur (électrons des bandes d dans le cas des métaux nobles). En supposant un écrantage statique, la dépendance du taux de diffusion d'un électron hors de son état de départ, en fonction de la densité électronique (électrons libres) et de l'écrantage des électrons de cœur, s'écrit (cf. Chapitre I, § IV.3.c) :

$$\gamma_{e-e} \propto n_e^{-5/6} \epsilon_d^{-1/2} \quad (3.14)$$

où ϵ_d est la contribution des électrons d à la constante diélectrique statique du métal. Ces deux dépendances proviennent essentiellement des effets d'écrantage. Dans le cas des faibles perturbations, τ_{th} est directement proportionnel à γ_{e-e}^{-1} , ce qui a été confirmé par nos simulations numériques et par les résultats obtenus dans les films d'or et d'argent (cf §.II.3).

Dans les nanoparticules, la forte influence des surfaces conduit à une modification importante de la répartition électronique dans la particule et donc de l'environnement des électrons

de conduction par rapport au matériau massif. Il a été montré en particulier, que les fonctions d'onde des électrons de conduction s'étendent au delà du rayon de la particule (c'est-à-dire de la zone définie par le réseau cristallin). La probabilité de présence non nulle des électrons au delà de la sphère ionique conduit à une réduction de la densité électronique moyenne de la particule (effet de *spillout*)^[96]. Elle est à l'origine du déplacement vers le rouge de la résonance plasmon de surface lorsque la taille décroît pour les alcalins^{[43], [44]}. A l'inverse, les fonctions d'onde des électrons d sont localisées dans la partie interne de la particule, et ces électrons sont exclus d'une zone proche de la surface, diminuant la contribution à l'écrantage dans cette zone. Ces deux effets conduisent à une réduction de l'écrantage des interactions coulombiennes au voisinage de la surface et peuvent donc contribuer à l'augmentation de l'efficacité des processus de diffusion électron/électron dans les petites nanoparticules.

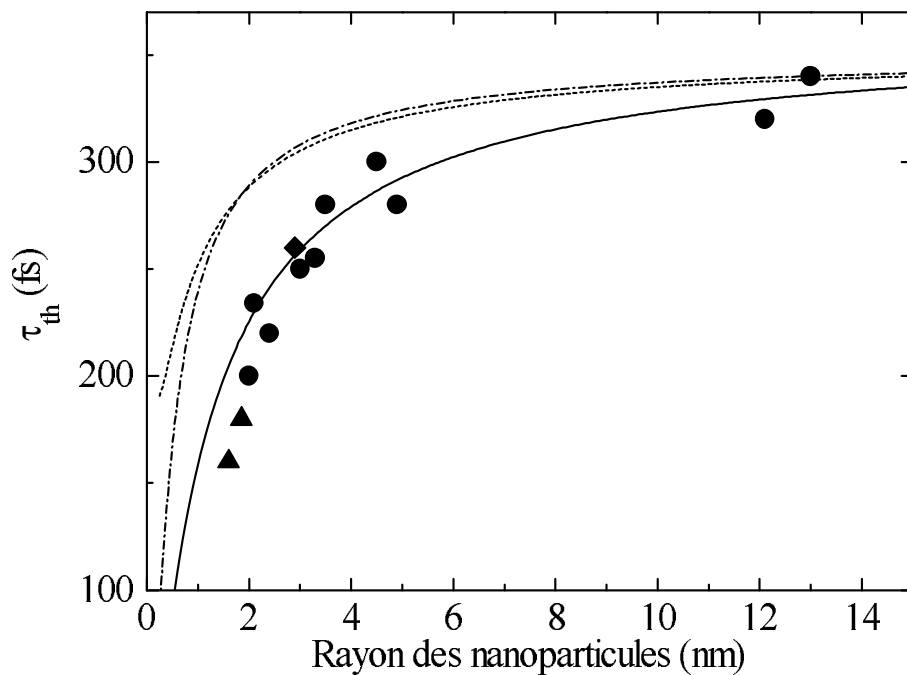


Figure III-30 : Dépendance en taille du temps de thermalisation électronique pour des nanoparticules d'argent dans une matrice 50BaO-50P₂O₅ (points), d'alumine poreuse (triangles), ou déposées sur un substrat de verre (particules entourées de thiols) (losange). Le trait plein représente le temps de thermalisation calculé en prenant en compte les effets de *spillout* et de localisation des électrons de cœur ; les lignes en pointillés et tiret-point représentent leurs contributions respectives.

Pour évaluer l'amplitude de ces effets, nous avons estimé le taux global de diffusion électronique sur l'ensemble de la particule en utilisant un taux local de diffusion donné par l'expression (3.14) du métal massif, en incluant la dépendance spatiale de la densité électro-

nique et de la constante ε_d . Le taux global de diffusion $\bar{\gamma}_{e-e}$ est alors la moyenne spatiale de γ_{e-e} sur l'ensemble de la particule, pondérée par le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque zone (n_e) :

$$\bar{\gamma}_{e-e} \propto \frac{1}{N} \iiint_{\Omega} n_e(r) [n_e^{-5/6} \varepsilon_d^{-1/2}] 4\pi r^2 dr \quad (3.15)$$

où N est le nombre total d'électrons dans la particule.

Bien que cette approche locale soit une approximation assez forte (en contradiction avec la notion de constante diélectrique et de structure de bandes qui sont des notions non locales), elle est en partie justifiée par le fait que la distance moyenne d'écrantage des interactions coulombiennes dans un métal est très faible (de l'ordre de l'inverse du vecteur d'onde de Thomas-Fermi, c'est-à-dire environ 1 Å).

Les variations spatiales de n_e et de ε_d ont été modélisées pour analyser la dépendance en taille de la position de la résonance plasmon de surface pour les petites nanoparticules^{[97], [41]}. Nous utiliserons ici cette approche avec les valeurs numériques données par J. Lermé et ses collaborateurs^[41].

- Dans ces modèles, la répartition des électrons de cœur est décrite de façon simplifiée par un modèle à deux sphères concentriques. Dans un cœur sphérique de rayon $R_c = R - c$ où R est le rayon ionique, la constante diélectrique ε_d prend la valeur du matériau massif, tandis que dans la couronne externe, $\varepsilon_d = 1$ (absence totale d'électrons d) (*Figure III-31*). Nous utiliserons ici la valeur $c = 3,5$ u. a. obtenue à partir de la reproduction de la dépendance en taille de la résonance plasmon de surface dans l'or et l'argent^[41].
- La variation spatiale de n_e est calculée en utilisant le modèle du *jellium*. Ces calculs ont été réalisés par J. Lermé au LASIM pour différentes tailles de nanoparticules et différents environnements. Les résultats sont présentés sur la *Figure III-31* pour une particule de rayon $R = 1,9$ nm (2048 atomes).

Pour des rayons supérieurs à 1 nm, l'effet du *spill-out* est indépendant de la taille, et la densité électronique au voisinage de la surface est similaire à celle présentée *Figure III-31*. La nature de la matrice et sa porosité modifient légèrement le profil de cette distribution, mais l'effet de cette modification sur la valeur de $\bar{\gamma}_{e-e}$ est faible et peut être négligé dans cette première approche.

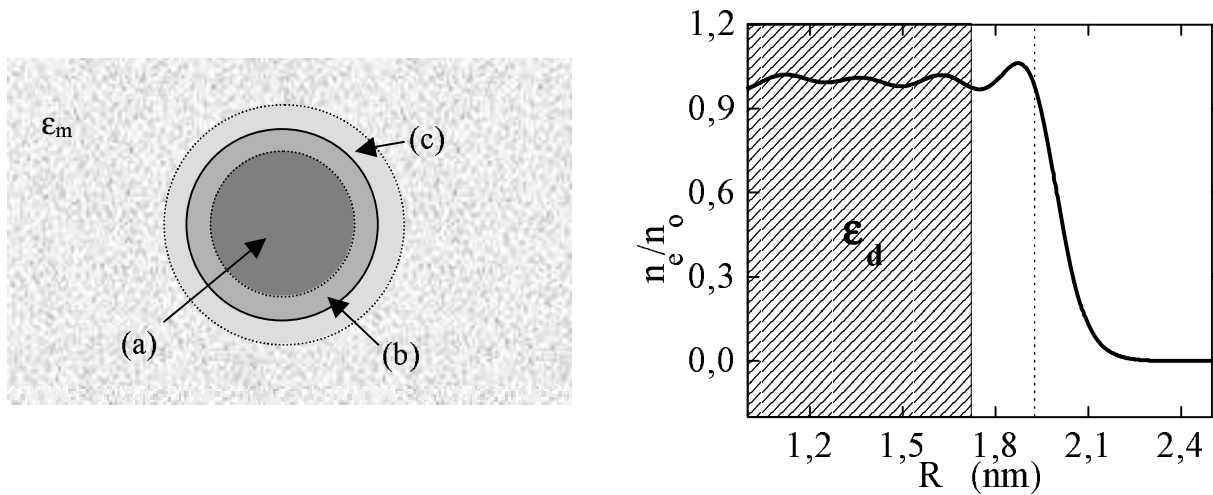


Figure III-31 : A gauche : représentation schématique des différentes zones pour la répartition électronique dans la particule (a) : cœur de rayon $R - c$ où les propriétés sont similaires à celles du matériau massif ; (b) : couronne comprise entre $R - c$ et R où les électrons de cœur sont absents ($\epsilon_d = 1$) ; (c) : couronne externe à la sphère ionique R où la probabilité de présence des électrons de conduction est non nulle. A droite : dépendance spatiale calculée de la densité électronique au voisinage de la surface pour une nanoparticule d'argent dans une matrice d'alumine poreuse et localisation des électrons d .

En supposant $\tau_{th} \propto 1/\bar{\gamma}_{e-e}$, on obtient une bonne reproduction de la dépendance en taille mesurée de τ_{th} (Figure III-30). Aucun paramètre libre n'a été utilisé dans ce modèle ; seule l'amplitude de τ_h calculé a été ajustée pour que sa valeur asymptotique pour les grandes valeurs du rayon soit égale à celle mesurée dans le film. Les deux effets (*spillout* et localisation des électrons de cœur) donnent des contributions comparables.

Le profil spatial de n_e près de la surface étant quasiment indépendant de la taille de la particule dans la gamme étudiée^[96], l'évolution de τ_{th} avec la taille résulte essentiellement de l'accroissement des effets de surface pour les petites nanoparticules, c'est-à-dire de l'évolution du nombre relatif d'électrons au voisinage de la surface. Par exemple, pour $R=2$ nm, 25% d'entre eux sont en dehors de la zone de cœur, alors que pour $R=12$ nm, seuls 4% sont dans la couronne externe, rendant les effets de surface beaucoup plus faibles.

Bien que les résultats expérimentaux soient globalement bien reproduits par ce modèle, avec cependant une déviation systématique pour les faibles rayons (Figure III-30), il ne doit être considéré que comme une première description phénoménologique très simplifiée des effets de surface sur les interactions électroniques. En particulier, les fonctions d'onde électroniques

confinées sont utilisées pour calculer la densité électronique alors que les interactions entre électrons sont décrites en utilisant le modèle massif (et donc entre autres des fonctions de Bloch pour les électrons). Cette approche suppose en particulier la conservation du vecteur d'onde lors des collisions, alors que cet effet est relaxé par la présence des surfaces (approche classique), *i. e.* $\vec{k}$ n'est plus un « bon » nombre quantique. Il faudrait ici utiliser les fonctions d'onde des électrons confinés dans une nanoparticule pour calculer les interactions entre électrons et introduire un potentiel coulombien d'interaction écranté tenant compte des effets de surface^[98].

6. Comparaison avec les résultats obtenus pour des nanoparticules d'or

L'étude présentée dans les paragraphes précédents pour des nanoparticules d'argent montre que l'accélération du temps de thermalisation du gaz d'électrons lorsque la taille de la particule diminue, est un effet intrinsèque dû au confinement. En particulier, contrairement à ce qu'auraient pu laisser supposer les études sur la variation de largeur de la résonance plasmon avec l'environnement^[47], celui-ci n'influence pas les interactions entre les électrons. Pour confirmer ces résultats et la dépendance en taille de τ_{th} , nous avons mené des études similaires sur des nanoparticules d'or en suspension colloïdale et en matrice d'alumine poreuse.

a. Constantes diélectriques et changement de transmission

Dans le cas de l'or, la résonance plasmon de surface est partiellement superposée avec le seuil des transitions interbandes (cf. *Figure II-18*). L'interprétation des résultats expérimentaux est donc beaucoup plus délicate que dans le cas de l'argent, car il faut à la fois tenir compte des effets dus aux changements de transitions interbandes (c'est-à-dire $\Delta\epsilon_1^{ib}$ et $\Delta\epsilon_2^{ib}$) et de l'exaltation des effets non linéaires due à la résonance plasmon de surface (c'est-à-dire à la dispersion des coefficients $L\frac{d\alpha}{d\epsilon_1}$ et $L\frac{d\alpha}{d\epsilon_2}$ (éq.(3.10)).

La dépendance spectrale de ces effets calculée en utilisant l'approche discutée au §.III.1, est présentée *Figure III-17* pour des nanoparticules de rayon 10 nm en solution colloïdale dont le spectre d'absorption linéaire est donné sur la *Figure II-16*. La dispersion du changement de transmission mesuré pour un retard pompe/sonde de 1 ps (électrons thermalisés) dans une suspension colloïdale d'or (rayon $R = 10$ nm) est représentée sur la *Figure III-32(a)*. Comme dans le cas de l'argent, une excitation infrarouge ($\hbar\omega_p$) a été utilisée, l'impulsion sonde étant à la fréquence double ($\hbar\omega_s = 2\hbar\omega_p$).

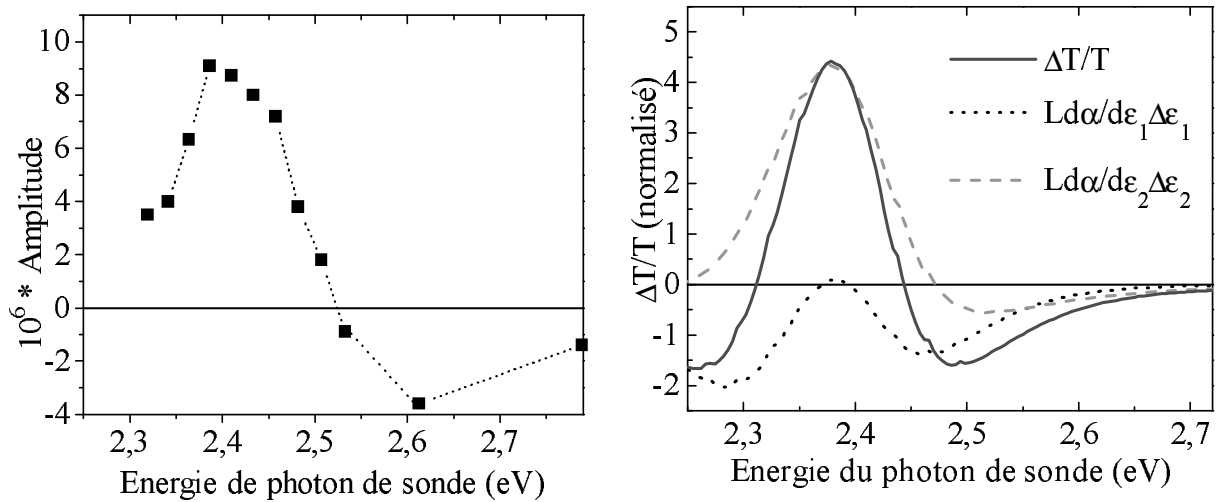


Figure III-32 : (a) Suspension colloïdale de particules d'or de 10 nm de rayon : changement de transmission mesuré après 1 ps en fonction de la longueur d'onde de sonde. (b) : Changement de transmission calculé après 1 ps pour les mêmes particules (trait plein). Contribution du changement de la partie réelle de la constante diélectrique (pointillés). Contribution de la partie imaginaire (tirets).

Les mesures sont limitées à des énergies supérieures à 2,3 eV par la limite de fonctionnement du laser Ti :saphir ($\lambda \leq 1075$ nm soit 2,3 eV pour l'harmonique deux). L'allure générale de cette dispersion est comparable à celle qui a été mesurée par d'autres groupes en régime de forte excitation^{[99], [100], [101], [102]} et est en accord avec les résultats du modèle théorique. Des résultats similaires ont été obtenus avec les différents systèmes étudiés. La position du maximum d'amplitude correspond à la fréquence de la résonance plasmon de surface pour l'absorption linéaire et globalement, la dispersion observée peut être définie comme un effet d'élargissement de la résonance plasmon de surface. C'est cette approche qui a été utilisée dans les études précédentes^[99]. Dans le cas de l'or, elle n'est cependant pas justifiée car on ne peut définir correctement la largeur de la résonance plasmon de surface, la largeur effective étant liée à la fois à ε_1 et ε_2 . C'est également le cas pour $\Delta T/T$ dont la dispersion fait intervenir à la fois les changements des parties réelles et imaginaires de ε^{ib} (Figure III-32(b)). Comme dans l'argent, l'amplitude de $\Delta T/T$ pour une fréquence de sonde correspondant au maximum spectral d'amplitude augmente lors de la thermalisation interne des électrons, ce qui permet a priori de suivre sa dynamique. La position spectrale du maximum n'est en revanche pas reliée directement aux changements de ε^{ib} , mais plutôt à celle de la fréquence de la résonance plasmon de surface ; elle dépend donc du type d'échantillon étudié et donc de son environnement. Mesurer la dynamique à la position de ce maximum et la comparer pour

les différents systèmes n'est plus justifié car celle-ci reflète alors les changements $\Delta\epsilon^{ib}$ à différentes fréquences, suivant la position du maximum. Pour palier ce problème, nous avons comparé les résultats obtenus pour différentes nanoparticules à une longueur d'onde de sonde fixée.

b. Résultats expérimentaux

Les changements de transmission mesurés pour une longueur d'onde de sonde de 520 nm (2,4 eV) sont reportés pour différentes tailles de particules et un film d'or sur la *Figure III-33*. Comme dans l'argent, une réduction du temps de montée du signal et donc du temps de thermalisation interne est observée lorsque la taille diminue.

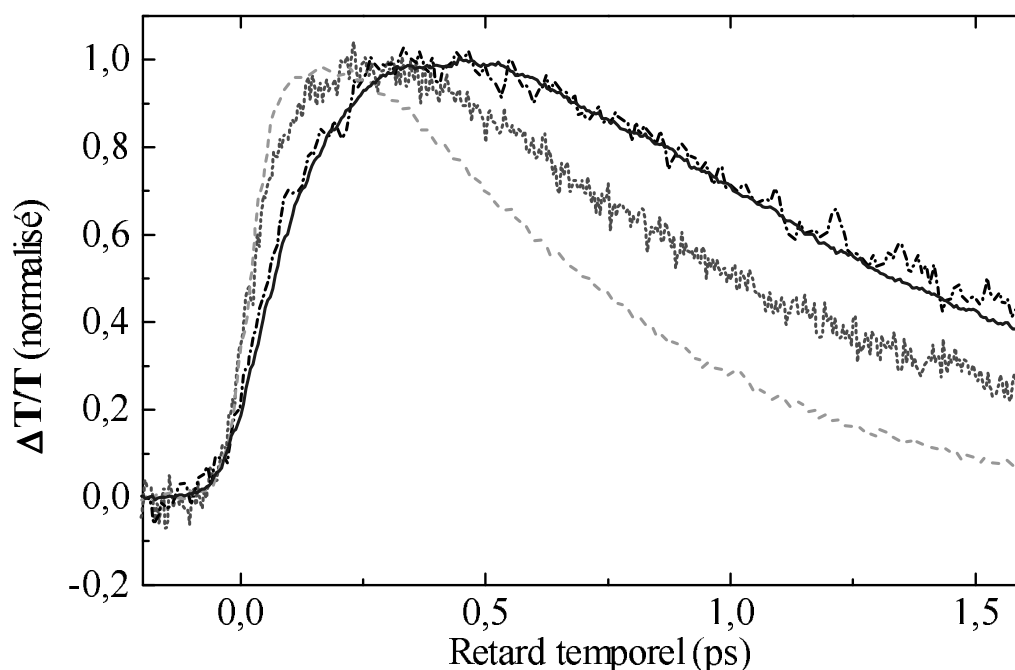


Figure III-33 : Dépendance temporelle du changement de transmission mesuré à 520 nm pour des nanoparticules d'or de 1,1 nm de rayon en matrice d'alumine poreuse (tirets), de rayons 2,5 nm (pointillés) et 10 nm (tirets-points) en suspension colloïdale aqueuse et pour un film d'or de 27 nm d'épaisseur (trait plein) sur un substrat en silice.

Les dynamiques mesurées dans le film et dans les plus grosses des nanoparticules ($R=10$ nm) sont comparables, avec dans ces dernières un temps de thermalisation estimé à 450 fs, en reproduisant la courbe expérimentale avec la fonction phénoménologique (3.5). Pour des rayons plus petits, une réduction du temps de montée et donc une accélération du temps de thermalisation est observée avec $\tau_{th} = 125$ fs pour les plus petites d'entre elles ($R = 1,07$ nm).

Pour les nanoparticules en suspension colloïdale, l'extraction du temps de montée du signal est en fait rendue plus délicate par l'existence d'un signal transitoire instantané dû au solvant qui se superpose au signal dû aux particules elles-mêmes (*Figure III-34*). Pour obtenir la réponse des nanoparticules, nous avons mesuré les changements de transmission pour la suspension colloïdale et pour le solvant seul (eau distillée) dans les mêmes conditions, puis nous avons soustrait celui-ci au signal total. Ce sont ces résultats « corrigés » qui sont reproduits sur la *Figure III-33* pour les colloïdes. Le temps τ_{th} obtenu en reproduisant ces données corrigées est identique à celui que l'on peut extraire en réalisant cet ajustement uniquement sur la partie du signal où la contribution instantanée du solvant est devenue négligeable (après une cinquantaine de fs).

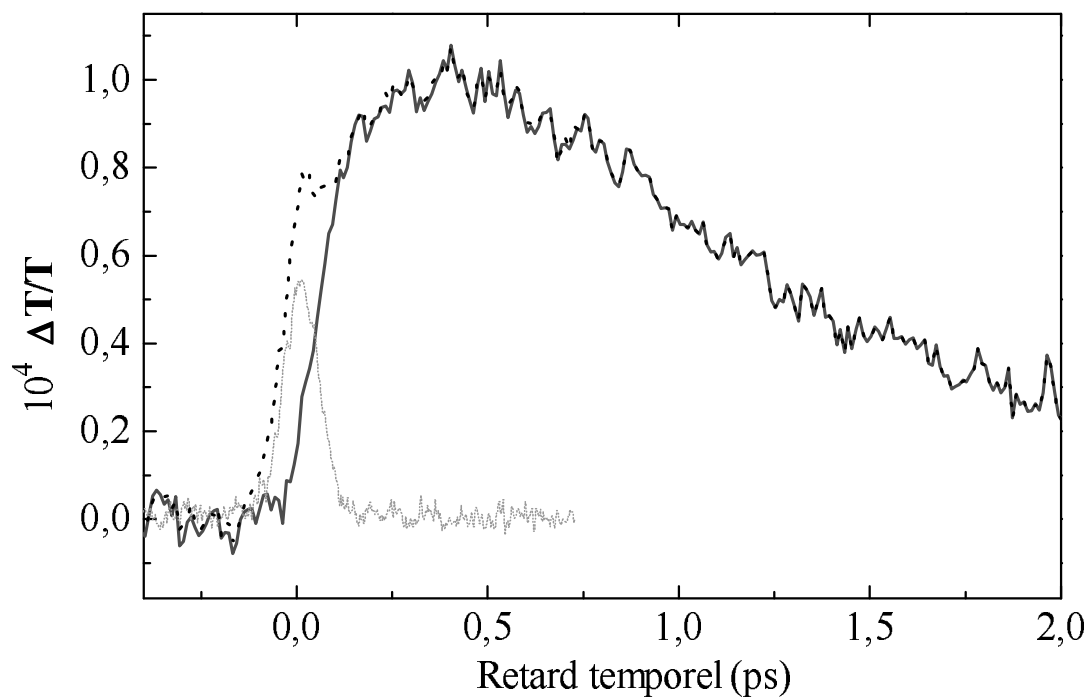


Figure III-34 : Dépendance temporelle du changement de transmission mesuré à 520 nm dans une solution colloïdale de nanoparticules de 10 nm de rayon (pointillés) et dans le solvant seul (pointillés fins) ; le signal corrigé de la contribution instantanée correspond au trait plein.

L'évolution, avec la taille des nanoparticules d'or, des temps de montée normalisés à la valeur dans le film, est récapitulée sur la *Figure III-35*. Comme dans le cas de l'argent, les résultats obtenus dans différents systèmes sont cohérents entre eux. De plus, le même modèle associé aux effets de modification de la répartition électronique au voisinage de la surface (§. III.5) permet de reproduire quantitativement l'évolution du temps de thermalisation interne

du gaz d'électrons de conduction avec la taille des particules d'or, en utilisant la même valeur de c (Figure III-35)^[41].

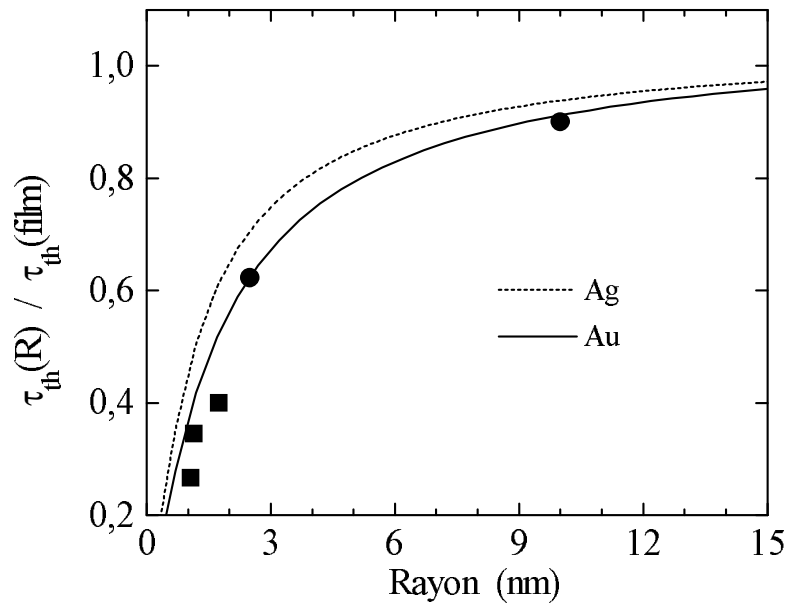


Figure III-35 : Variation du temps de thermalisation du gaz d'électrons normalisé à celui mesuré dans un film d'or, en fonction du rayon des particules mesuré dans des suspensions colloïdales (points) et dans des nanoparticules d'or dans une matrice d'alumine poreuse (carrés). Les résultats du modèle, tenant compte du spill-out et des effets de localisation des électrons d , sont représentés pour l'or (trait plein) et pour l'argent (pointillé).

La comparaison de l'évolution calculée du temps de thermalisation normalisé en fonction de la taille pour les particules d'or et d'argent fait apparaître un effet plus important dans le premier (Figure III-35). Ceci est dû au fait que l'écrantage des interactions coulombiennes par les électrons des bandes d est plus important dans le cas de l'or que de l'argent (conduisant à $\tau_h^{Au}(film) > \tau_h^{Ag}(film)$). Lorsque la taille des particules diminue, la réduction de cette contribution à l'écrantage dans la couronne externe de la particule, (de même taille dans l'or et l'argent), conduit donc à une plus forte accélération relative des interactions électron/électron dans cette zone et donc à une accélération globale normalisée plus importante (Figure III-35).

Nous disposons en outre, de deux échantillons de rayons assez proches et très petits (1,07 nm et 1,17 nm). La superposition des changements de transmission obtenus à 2,4 eV dans ces deux échantillons montre clairement une différence de temps de montée (Figure III-36). Celle-ci ne peut a priori que partiellement être attribuée aux effets de confinement car, pour ces tailles, les effets d'élévation de la température électronique ne peuvent plus être négligés. L'absorption d'un seul photon pour une particule conduit en effet à une élévation de

température électronique de l'ordre de 850 K pour $R = 1,07$ nm et de 650 K pour $R = 1,17$ nm (cf. § III.2). Ces valeurs correspondent à un régime de forte perturbation, avec pour conséquence, une accélération du temps de montée de $\Delta T/T$ liée en grande partie à un effet thermique (cf. § II-4).

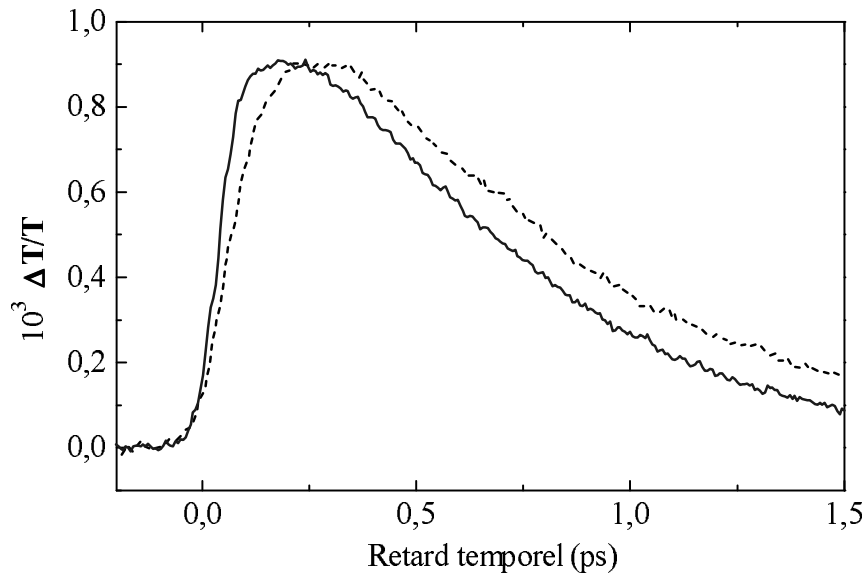


Figure III-36 : Dépendance temporelle de $\Delta T/T$ mesurée pour une longueur d'onde de sonde de 520 nm avec des échantillons de particules d'or en matrice d'alumine poreuse de rayon 1,07 nm (trait plein) et 1,17 nm (pointillés).

La dynamique électronique mesurée dans des nanoparticules de taille aussi faible doit donc être interprétée avec précaution. Des mesures complémentaires seraient nécessaires, en excitant beaucoup moins fortement les électrons, c'est-à-dire en utilisant des photons de pompe moins énergétiques,.

Conclusion

Au cours de cette étude nous avons mis en évidence l'influence du confinement sur l'efficacité des échanges d'énergie entre les électrons de conduction dans des nanoparticules d'or et d'argent. Celui-ci se manifeste par une diminution du temps de thermalisation interne du gaz d'électrons avec la taille des particules, pour des rayons inférieurs à 5 nm. Les mesures effectuées dans des échantillons de natures très diverses, tant pour la matrice (verre BaO-P₂O₅, alumine poreuse, particules déposées sur du verre, suspension colloïdale...), que pour la méthode de fabrication (traitement thermique, synthèse chimique ou co-déposition), nous ont permis de montrer que l'environnement externe de la particule joue un rôle négligeable dans les processus d'interaction entre électrons. La dépendance en taille mesurée peut donc être

attribuée à un effet de confinement intrinsèque. Elle a été discutée en termes de modification de la répartition électronique dans les nanoparticules dans une zone proche de la surface. Un modèle simple, basé sur une extension de l'approche dans les métaux massifs incluant les effets de *spill-out* et de localisation des électrons de cœur nous a permis d'interpréter les phénomènes observés. Le développement d'un modèle théorique introduisant plus correctement les effets de confinement quantique des états électroniques est cependant nécessaire pour interpréter plus finement les résultats obtenus, notamment pour les plus faibles tailles.

DYNAMIQUE DE L'INTERACTION ELECTRON/PHONON

Introduction

Dans le Chapitre III, nous avons décrit les processus de diffusion électron/électron qui permettent aux électrons directement excités par l'impulsion laser de pompe, de redistribuer leur énergie aux autres électrons de la bande de conduction, c'est-à-dire d'établir une température électronique. Cependant, ces collisions électron/électron ne font que redistribuer l'énergie au sein du gaz d'électrons et ne font donc pas varier son énergie moyenne (ou sa température effective). Celle-ci va diminuer par transfert d'énergie vers le réseau grâce aux collisions entre électrons et phonons (ou modes de vibration de façon plus générale). Après une étude des caractéristiques principales de cette interaction dans les matériaux massifs, représentés par les films métalliques, nous verrons comment ces caractéristiques sont altérées par le confinement dans des objets de taille nanométrique. Nous discuterons enfin les origines physiques possibles de ces changements.

I- Étude optique femtoseconde de la dynamique électron/phonon

Les aspects théoriques principaux de l'interaction électron/phonon ont été décrits au § IV-4 du Chapitre I. Nous nous attacherons ici à montrer comment un suivi optique de la dynamique de ces interactions par des techniques pompe/sonde femtoseconde est possible.

1. Changement de constante diélectrique hors résonance

Les changements des propriétés optiques d'un film ou d'un matériau composite métallique mesurés aux temps courts (quelques ps) par une technique pompe/sonde femtoseconde, sont essentiellement reliés à la réponse électronique et donc décroissent avec l'excès d'énergie (ou la température) du gaz d'électrons. La décroissance des signaux mesurés ($\Delta T/T$ ou $\Delta R/R$) contient donc des informations sur le transfert d'énergie électrons/réseau. Lorsque la sonde est en résonance avec les transitions interbandes, la montée du signal est due à la thermalisa-

tion interne du gaz d'électrons (cf. Chapitre III). Comme celle-ci a lieu sur des durées de plusieurs centaines de femtosecondes, elle masque ou influence la décroissance du signal dû aux échanges énergétiques vers le réseau jusqu'à des retards de l'ordre de la picoseconde (*Figure IV-1*).

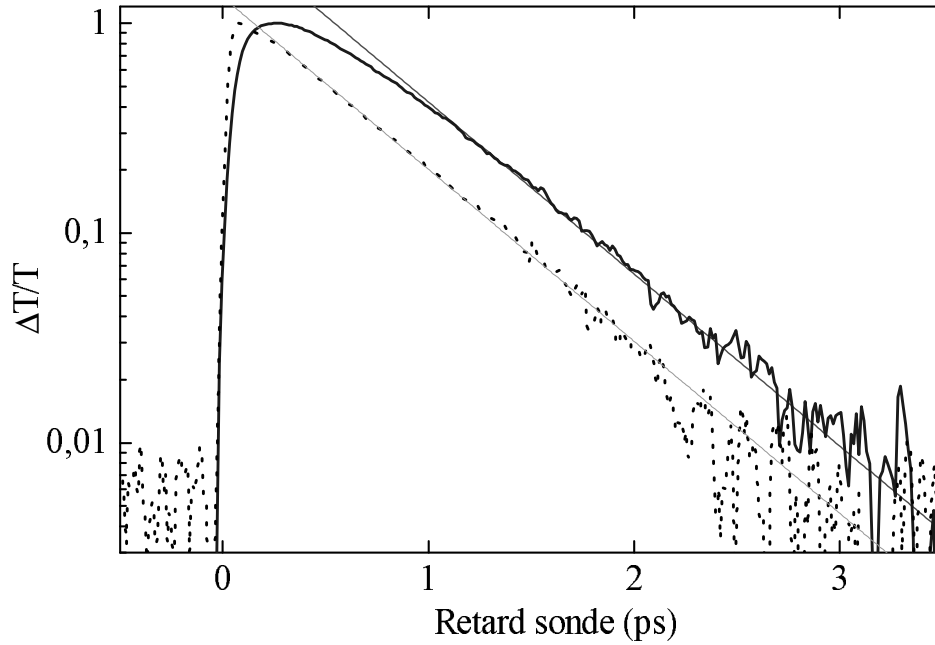


Figure IV-1 : Changement de transmission (échelle logarithmique) dans des nanoparticules d'argent de 1,6 nm de rayon en matrice d'alumine poreuse pour une impulsion de pompe dans l'infrarouge et une impulsion de sonde en résonance avec les transitions interbandes (ultraviolet) (trait plein) ou dans le bleu (pointillés).

Seul le signal aux temps longs, avec un rapport signal sur bruit assez faible, est alors utile pour étudier la dynamique électrons/réseau, limitant la précision des mesures. En particulier, les informations concernant cette dynamique pour une distribution électronique athermale sont perdues. Ces transferts d'énergie peuvent être étudiés sélectivement, et donc plus précisément, en utilisant une sonde hors résonance avec les transitions interbandes.

La constante diélectrique complexe d'un métal se compose d'une partie due aux transitions interbandes et d'une partie intrabande décrite par le modèle de Drude ; elle s'écrit :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{cases} \quad (4.1)$$

Lorsque le gaz d'électrons est excité par l'impulsion laser de pompe, ces deux contributions sont modifiées. Examinons tout d'abord les changements des termes interbandes pour une fréquence sonde hors résonance avec les transitions interbandes ($\omega_s \ll \Omega_{ib}$).

Dans ces conditions, le modèle de Rosei de structure de bande ne peut plus être utilisé (Chapitre I, §.IV.6.b). Nous lui préférons le modèle parabolique avec bandes de valence d non dispersées (Figure IV-2).

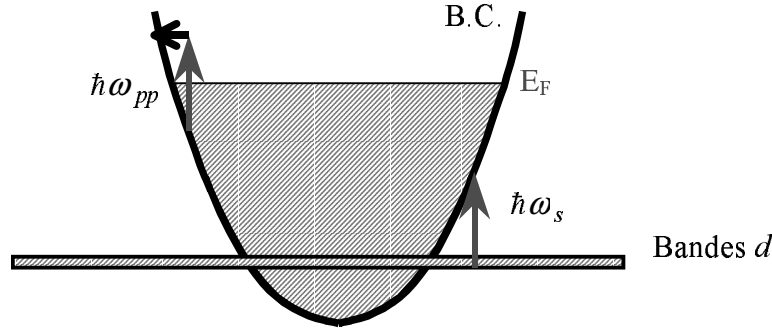


Figure IV-2 : Structure de bandes schématique des métaux nobles avec un modèle parabolique pour la bande de conduction et des bandes d non dispersées. $\hbar\omega_{pp}$ et $\hbar\omega_s$ sont les énergies des photons de pompe et de sonde pour une excitation et un sondage hors résonance.

Le changement de la partie imaginaire de la contribution interbandes à la constante diélectrique est alors donné par (équ. (1.91)) :

$$\Delta\epsilon_2^{ib}(\omega_s) \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega_s + E_F - \hbar\Omega_{ib}}}{\omega_s^2} \Delta f(\hbar\omega_s + E_F - \hbar\Omega_{ib}) \quad (4.2)$$

Pour une fréquence de sonde vérifiant la condition $\omega_{pp} + \omega_s < \Omega_{ib}$, le nombre d'occupation des états accessibles n'est pas modifié par la pompe : le changement $\Delta\epsilon_2^{ib}(\omega_s)$ est alors nul. La situation est différente pour $\Delta\epsilon_1^{ib}(\omega_s)$ qui dépend des changements de $\Delta\epsilon_2^{ib}$ sur l'ensemble du spectre, y compris aux fréquences affectées par le changement de distribution. En utilisant les relations de Kramers-Krönig (1.90), on obtient :

$$\Delta\epsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto -\int \frac{\sqrt{E'} [f(E') - f_0(E')]}{(E' - E_F + \hbar\Omega_{ib}) [(E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})^2 - (\hbar\omega_s)^2]} dE' \quad (4.3)$$

où la sommation sur les fréquences a été remplacée par une sommation sur les énergies finales. En dehors des tout premiers instants (quelques dizaines de femtosecondes), où la distribu-

tion est très fortement athermale et où Δf est très étendue, le changement de nombre d'occupation est localisé autour de l'énergie de Fermi (*Figure III-2*). On peut alors développer l'expression (4.3) en supposant : $(\hbar\omega_S)^2 \ll (\hbar\Omega_{ib})^2 \approx (E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})^2$ et $(E' - E_F)/\hbar\Omega_{ib} \ll 1$. On obtient :

$$\Delta\epsilon_1^{ib}(\omega_S) \propto - \int \frac{\sqrt{E'}[f(E') - f_0(E')]}{\hbar\Omega_{ib}((E' - E_F)/\hbar\Omega_{ib} + 1)[(\hbar\Omega_{ib})^2]} dE' \propto \int E' \sqrt{E'}[f(E') - f_0(E')] dE' = \Delta u_e$$

en utilisant $\int \sqrt{E'} \Delta f(E') dE' = 0$ (conservation du nombre d'électrons).

Hors résonance, le changement de la partie interbande réelle de la constante diélectrique est donc proportionnel à l'excès d'énergie Δu_e stocké dans le gaz d'électrons et indépendant de sa distribution. L'évolution temporelle de $\Delta\epsilon_1^{ib}(\omega_s)$ va donc refléter les pertes d'énergie vers le réseau et permettra de remonter à la dynamique de l'interaction électron/phonon.

Par ailleurs, pour des conditions de sonde hors résonance, la contribution de la partie intrabande au changement de la partie réelle de la constante diélectrique est négligeable par rapport à la partie interbande. Ceci peut être démontré expérimentalement en mesurant à la fois $\Delta\epsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta\epsilon_2(\omega_s)$. La contribution interbande de ce dernier est nulle et $\Delta\epsilon_2(\omega_s)$ correspond uniquement à la partie intrabande, c'est-à-dire au changement du taux de collision électronique $\Delta\gamma$ (Chapitre I). En utilisant (4.1), on obtient :

$$\Delta\epsilon_1^{intra} \approx \frac{2\gamma}{\omega} \Delta\epsilon_2^{intra} \ll \Delta\epsilon_2^{intra} \quad (4.4)$$

Expérimentalement, $\Delta\epsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta\epsilon_2(\omega_s)$ sont comparables, ce qui prouve que la contribution intrabande à $\Delta\epsilon_1(\omega_s)$ est négligeable. Dans les films métalliques, les mesures simultanées des changements de transmission et de réflexion permettent de déduire $\Delta\epsilon_1(\omega_s) \approx \Delta\epsilon_1^{ib}(\omega_s)$, et donc de remonter à la dynamique de l'interaction électron/phonon. De telles mesures ne peuvent pas être réalisées dans les nanoparticules car le changement de réflectivité du milieu composite est très faible (du second ordre en p , fraction volumique de métal). Néanmoins, en première approximation, les changements de $\Delta\epsilon_2(\omega_s)$ sont également, proportionnels à l'excès d'énergie Δu_e , ce qui permet de généraliser cette approche (cf. §.II.1.a). Hors résonance avec les transitions interbandes, le signal aura un temps de montée

donné par l'injection d'énergie dans le milieu (c'est-à-dire par la durée des impulsions dans le milieu), contrairement au cas d'une sonde en résonance, ce qui nous permettra de définir plus précisément le temps de décroissance. Cette différence entre sonde en résonance ou hors résonance est illustrée *Figure IV-1* où nous avons porté le changement de transmission mesuré pour des nanoparticules d'argent de rayon $R = 1,6$ nm pour les deux conditions de sondage.

Dans le cas de l'argent, nous pouvons, avec notre système expérimental, effectuer un sondage hors résonance dans deux configurations différentes : la configuration dégénérée IR/IR, où les impulsions pompe et sonde sont à la même fréquence dans l'infrarouge, ou la configuration à deux couleurs IR/B où l'impulsion pompe est dans l'infrarouge et celle de sonde à la fréquence double dans le bleu. La différence majeure entre ces deux configurations est que la première est strictement hors résonance, tandis que la seconde permet une ouverture transitoire des transitions interbandes ($\Delta\mathcal{E}_2^{ib}(\omega_s) \neq 0$) car $\hbar\omega_{IR} + \hbar\omega_B = 3\hbar\omega_{IR} \approx \hbar\Omega_{ib}$. Cet effet ne va contribuer au signal que sur des temps très courts (de l'ordre de la durée des impulsions)^[61], où la distribution électronique est fortement athermale, et est modifiée jusqu'à une énergie de $E_F - \hbar\omega_{pp}$ (cf. Chapitre III, § III.3). Les deux situations deviennent ensuite équivalentes. Pour des raisons liées au meilleur rapport signal sur bruit et à l'aspect expérimental moins délicat, nous utiliserons le plus souvent la configuration à deux couleurs. Pour l'or, les conditions hors résonance ne sont réalisées que dans la première des configurations car le seuil des transitions interbandes est plus bas.

Il est à noter que dans le cas de l'argent, la configuration dégénérée permet d'étudier la dynamique électrons/réseau dans les tout premiers instants, c'est-à-dire en régime fortement athermal. Cette étude a déjà été réalisée et a permis de mettre en évidence une réduction du couplage électrons/réseau lorsque la distribution électronique est fortement athermale. Celui-ci augmente lors de la thermalisation interne du gaz d'électrons, traduisant l'accroissement du nombre de porteurs hors d'équilibre susceptibles de transférer leur énergie vers le réseau^[103].

2. Cas des films métalliques

a. Film d'argent

La *Figure IV-3* présente les mesures de changements de réflexion et de transmission d'un film d'argent pour une excitation infrarouge et une sonde dans le bleu ($\hbar\omega_s = 2,9$ eV). Au premier ordre, les changements de transmission et de réflexion sont des combinaisons linéaires des changements des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique (4.5).

$$\begin{cases} \frac{\Delta T}{T}(\omega) = t_1(\omega)\Delta\epsilon_1(\omega) + t_2(\omega)\Delta\epsilon_2(\omega) \\ \frac{\Delta R}{R}(\omega) = r_1(\omega)\Delta\epsilon_1(\omega) + r_2(\omega)\Delta\epsilon_2(\omega) \end{cases} \quad (4.5)$$

où les coefficients t_i et r_i ont été calculés au Chapitre III, §.II.1 (*Figure III-6*)^[21].

Les évolutions temporelles de $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$ déduites de ces mesures sont présentées *Figure IV-3(b)*.

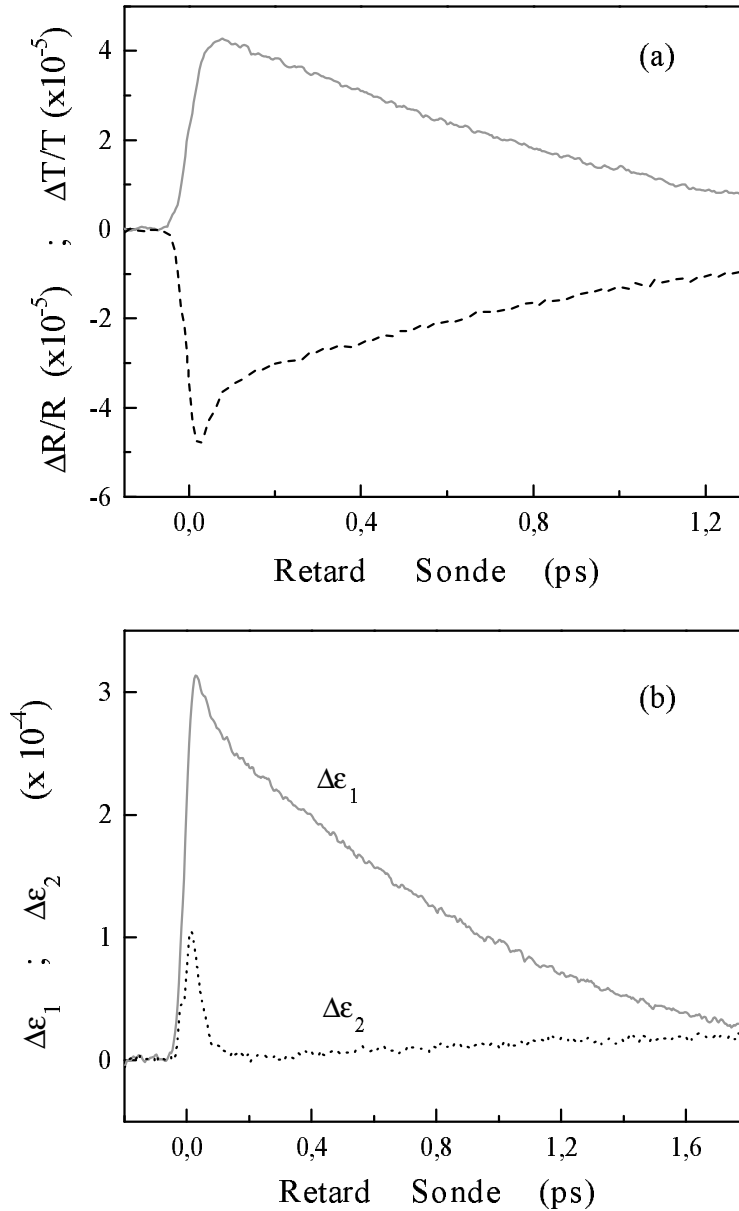


Figure IV-3 : (a) Mesure dans une configuration à deux couleurs ($\hbar\omega_S = 2\hbar\omega_{pp} = 2,9$ eV) des changements de transmission et de réflexion d'un film d'argent de 23 nm d'épaisseur. L'intensité de pompe correspond à une élévation de température de 18 K pour les électrons. (b) Changement des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique déduit de ces mesures.

En dehors des tout premiers instants, où l'ouverture transitoire des transitions interbandes (décrite au paragraphe précédent) se reflète directement sur $\Delta\epsilon_2$, $\Delta\epsilon_1$ présente une décroissance exponentielle traduisant la perte d'énergie des électrons vers le réseau. En traçant la même grandeur sur échelle logarithmique, on observe une décroissance exponentielle du signal pour $t > 0,4$ ps, ce qui permet d'extraire le temps caractéristique de décroissance $\tau_{e-ph} \approx 900$ fs (Figure IV-4).

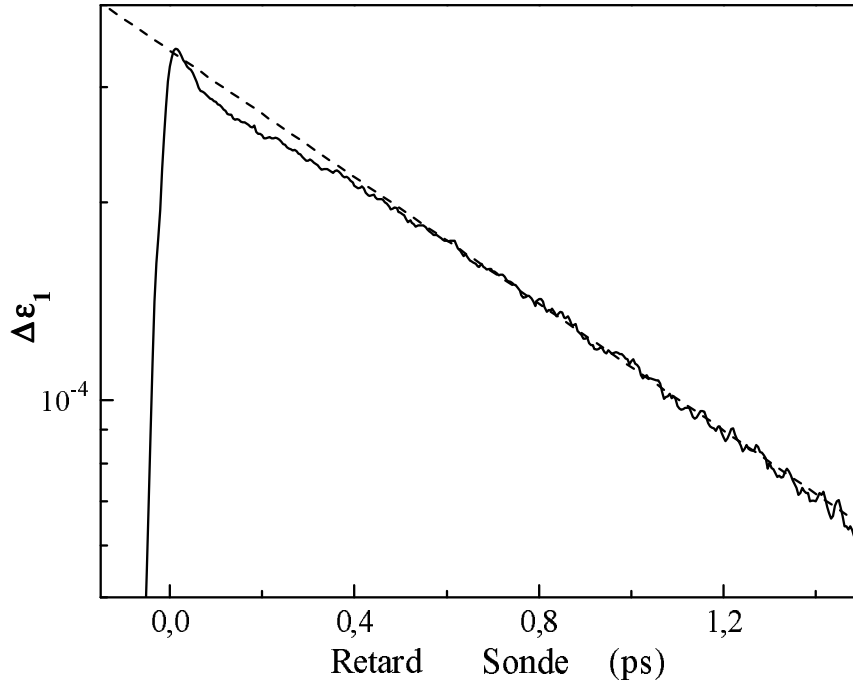


Figure IV-4 : Changement de la partie réelle de la constante diélectrique, sur échelle logarithmique, pour un film d'argent avec $\hbar\omega_S = 2\hbar\omega_{pp} = 2,9$ eV. En pointillés : ajustement linéaire de la décroissance aux temps longs de type exponentiel avec une constante de temps de 900 fs.

Il est à noter que la réduction du taux de transfert observée aux temps courts est due à la modification des échanges d'énergie électrons/réseau pour une distribution athermale^{[61], [103]}. Cette décroissance exponentielle est en très bon accord avec le modèle à deux températures, qui dérive lui-même du bilan de diffusion électrons/phonons de l'équation de Boltzmann (Chapitre I §.IV.4). Ce modèle suppose le gaz d'électrons thermalisé à une température T_e supérieure à celle du réseau T_L et correspond donc à un simple bilan d'énergie (Chapitre III §.II.4).

Pour les faibles perturbations, la capacité thermique électronique C_e peut être supposée constante, conduisant à une décroissance exponentielle de la température électronique T_e avec un temps caractéristique $\tau_{e-ph} \approx C_e/g \approx C_0 T_0/g$.

L'excès d'énergie des électrons $\Delta u_e = 1/2 C_0 (T_e^2 - T_0^2) \approx 1/2 C_0 T_0 \Delta T_e$, décroît également de manière exponentielle et avec la même constante de temps (ce qui n'est pas le cas en régime de forte perturbation, cf. Chapitre III §. II.4). La valeur de g déduite de ces mesures ($g \approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$) est en accord avec les mesures précédentes⁸⁶.

b. Film d'or

Des mesures similaires ont été effectuées sur un film d'or, qui présente l'avantage de n'être pas suspecté d'oxydation. La configuration dégénérée IR/IR correspond à une situation en limite de résonance, équivalente à la configuration à deux couleurs dans l'argent, (car le seuil des transitions interbandes dans l'or se situe autour de 3 eV). Les résultats obtenus (*Figure IV-5*) sont très similaires à ceux obtenus pour l'argent. En particulier, une décroissance exponentielle de $\Delta \varepsilon_1$ n'apparaît qu'après un temps de l'ordre de 800 fs, lorsque la distribution est quasi-thermalisée (cette thermalisation étant plus lente que dans l'argent, cf. Chapitre III, § II.4). Le temps caractéristique de cette décroissance exponentielle, c'est-à-dire du couplage avec le réseau, est légèrement supérieur à celui de l'argent, proche de 1 ps, ce qui correspond à une constante de couplage de l'ordre de $g \approx 2,1 \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, en accord avec les mesures précédentes^{[91], [93]}.

Comme dans l'argent, $\Delta \varepsilon_2$ présente un petit pic caractéristique de l'ouverture transitoire des transitions interbandes. Ce pic est cependant prolongé ici par un quasi-plateau qui peut être attribué à une augmentation de la partie intrabande de ε_2 . Celle-ci reflète l'accélération des collisions électroniques, due à l'échauffement des électrons et, sur une échelle de temps plus longue, à l'échauffement résiduel du réseau. Cette contribution du terme de Drude est plus importante que dans le cas de l'argent, la sonde utilisée ici étant dans l'infrarouge et non dans le bleu ($\Delta \varepsilon_2^{intra}(\omega_s) \propto \frac{\Delta \gamma}{\omega^3}$) (cf. (4.1)). Aux temps longs, seul l'échauffement du réseau contribue à cette augmentation de $\Delta \varepsilon_2$, avec $\Delta T_L \approx 0,4 \text{ K}$ dans nos conditions (fluence de $90 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). (On néglige les phénomènes de diffusion thermique qui ont lieu sur une échelle de temps plus longue.) En effet, la probabilité de collision électron/phonon augmente de façon significative, proportionnellement au nombre de phonons (cf. Chapitre I § II.2.a). Or, à tem-

température ambiante ($T_0 \gg \theta_D$), le nombre d'occupation des phonons est proportionnel à la température. La probabilité de collision électron/phonon augmente donc linéairement avec la température. On en déduit que l'augmentation de ε_2^{intra} peut s'écrire :

$$\Delta\varepsilon_2^{intra}(\omega) \approx \varepsilon_2^{intra}(\omega) \cdot \frac{\gamma_{e-ph}}{\gamma_{tot}} \cdot \frac{\Delta T_L}{T_L} \approx 2.10^{-3} \quad (4.6)$$

en accord qualitatif avec la valeur mesurée (Figure IV-5(a))

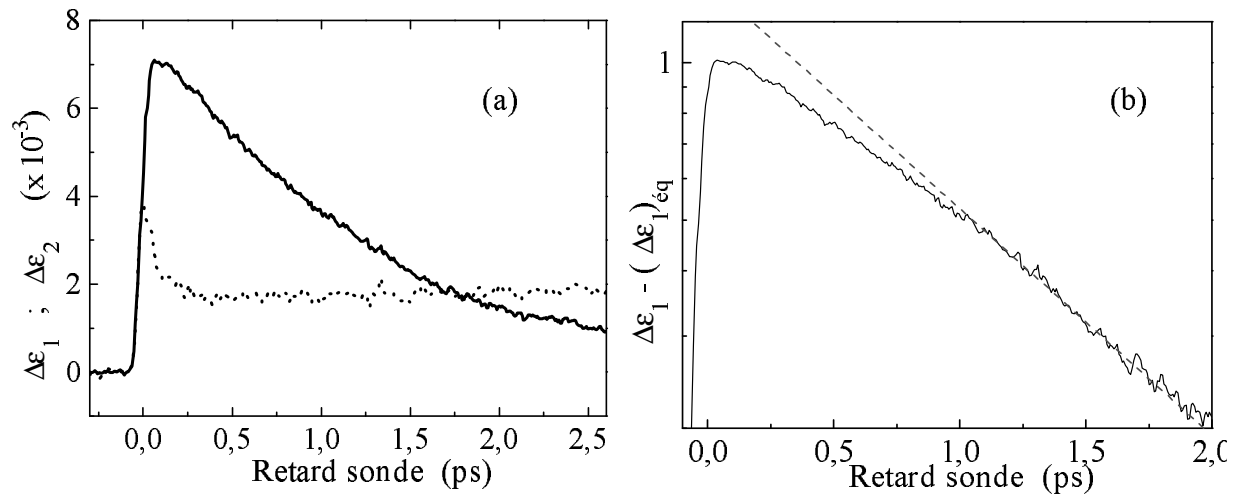


Figure IV-5 : (a) Changements des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique d'un film d'or (épaisseur 28 nm) déduits des mesures des changements de réflexion et de transmission en configuration dégénérée pour $\hbar\omega_{pp} = \hbar\omega_s = 1,45$ eV. (b) $\Delta\varepsilon_1 - (\Delta\varepsilon_1)_{eq}$ sur une échelle logarithmique où $(\Delta\varepsilon_1)_{eq}$ est la valeur de $\Delta\varepsilon_1$ mesurée aux temps longs (5 ps) ; la droite pointillée correspond à une décroissance exponentielle avec une constante de temps de 1 ps.

Toutes les mesures décrites ici ont été réalisées en régime de faible perturbation du milieu, ce qui nous a permis de mesurer directement τ_{e-ph} , c'est-à-dire la constante de couplage électrons/phonons. Pour de fortes excitations, les décroissances de la température et de l'énergie électronique ne sont plus identiques ni exponentielles. La dynamique mesurée dépend alors de l'origine de la réponse (proportionnelle à Δu_e ou à ΔT_e) et de l'excès d'énergie injecté, rendant difficile la détermination quantitative du paramètre de couplage^{[104],[105],[106] et [107]}.

II-Effet du confinement sur l'interaction électron/phonon

L'effet de la réduction de la taille du système (nanoparticule métallique ou semiconductrice) sur le couplage électrons/phonons a fait l'objet de plusieurs études expérimentales sur les métaux nobles^{[105], [108], [109], [110], [111]}, l'étain^[117] le gallium^[119] et des particules de type coeur/couronne^[112]. Les résultats expérimentaux obtenus ne permettent cependant pas de conclure en ce qui concerne la dépendance en taille des échanges d'énergie électrons/réseau dans les nanoparticules. Certaines publications concluent à une accélération de ces derniers lorsque la taille diminue^{[110], [111], [117], [119]}, alors que d'autres concluent à une absence de variation jusqu'à des rayons de 1 nm^{[105], [113], [107]}, où même à un ralentissement^[108]. Un effet possible noté par plusieurs auteurs est l'influence de la matrice sur la relaxation observée^[110]. La quasi-totalité de ces expériences ont été réalisées en régime de forte perturbation avec des systèmes femtosecondes amplifiés, les dépendances en fonction de l'intensité de pompe ayant été utilisées pour extrapoler le couplage effectif^{[105], [107]}. Nous avons donc entrepris une étude systématique du couplage électrons/réseau dans des nanoparticules d'argent et d'or, dans différents environnements et en régime de faible perturbation.

1. Étude expérimentale dans des nanoparticules d'argent

a. Étude optique de la thermalisation électrons/réseau

Comme nous l'avons montré au chapitre III, le changement de transmission d'un échantillon composite est proportionnel au changement de son absorption. Dans le cas de l'argent, il est intéressant d'utiliser l'exaltation de la réponse non linéaire au voisinage de la résonance plasmon de surface pour sonder le système hors résonance avec les transitions interbandes. Le signal mesuré est alors relié à la dynamique de la résonance plasmon de surface. Le principe d'une telle étude a déjà été présenté dans le cas de nanoparticules d'argent dans une matrice de verre^[114]. La résonance plasmon de surface pouvant être décrite par sa fréquence Ω_R et sa largeur Γ , le changement d'absorption peut être relié aux changements de sa fréquence ($\Delta\Omega_R$) et de sa largeur ($\Delta\Gamma$). En faisant des mesures en fonction de la fréquence de sonde au voisinage de Ω_R , il est possible de séparer ces deux contributions et d'en déduire leur dynamique. On montre alors que pour des retards supérieurs à environ 200 fs, elles décroissent toutes les deux avec une constante de temps similaire, qui correspond au temps de relaxation de l'énergie des électrons vers le réseau. En effet, la fréquence Ω_R , étant reliée à ϵ_1^{ib} par (1.44), on déduit que son changement est relié à celui de ϵ_1^{ib} par :

$$\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R + \Delta\Omega_R, f_0 + \Delta f) + 2\varepsilon_m = \frac{\omega_p^2}{(\Omega_R + \Delta\Omega_R)^2} \quad (4.7)$$

Pour de faibles perturbations, on peut différencier l'expression précédente, en faisant apparaître le changement de ε_1^{ib} dû au glissement de fréquence $\left(\frac{\partial \varepsilon_1^{ib}}{\partial \omega} \Big|_{\Omega_R} \cdot \Delta\Omega_R \right)$ et celui dû aux modifications de la distribution électronique, noté $\Delta\varepsilon_1^{ib}$. On déduit alors :

$$\Delta\Omega_R = - \frac{\frac{\Omega_R^3}{2\omega_p^2} \Delta\varepsilon_1^{ib}}{1 + \frac{\Omega_R^3}{2\omega_p^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_1^{ib}}{\partial \omega} \right)_{\Omega_R}} \quad (4.8)$$

Le glissement de fréquence est donc proportionnel à $\Delta\varepsilon_1^{ib}$, lui-même proportionnel à l'excès d'énergie Δu_e stocké dans le gaz d'électrons (cf. § I-1.a). La fréquence Ω_R ($\approx 3\text{eV}$) étant bien inférieure à Ω_{ib} ($\approx 4\text{eV}$), le terme $\frac{\Omega_R^3}{2\omega_p^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_1^{ib}}{\partial \omega} \right)_{\Omega_R}$ est faible et $\Delta\Omega_R$ évolue donc comme

l'excès d'énergie Δu_e , et décroît avec la constante de temps électron/phonon.

L'élargissement $\Delta\Gamma$ est lié à la partie intrabande de $\Delta\varepsilon_2$, c'est-à-dire à l'augmentation du taux de collisions électroniques (Chapitre I, § II.2.b), pour des temps supérieurs à environ 100 fs (dans les instants précédents, la contribution interbande transitoire à $\Delta\varepsilon_2$ n'est pas négligeable). Pour une faible perturbation, les différents processus conduisent à une augmentation de ce taux de collisions proportionnelle à ΔT_e et donc à l'excès d'énergie Δu_e , qui décroît avec la même constante de temps τ_{e-ph} . Globalement, les changements de transmission mesurés sont donc proportionnels à Δu_e et permettent ainsi de suivre son évolution temporelle.

b. Mise en évidence de l'effet

Nous avons effectué une étude systématique des échanges d'énergie en fonction de la taille pour des nanoparticules d'argent, en configuration à deux couleurs avec excitation dans l'infrarouge, et sonde au voisinage de résonance plasmon de surface (dans le bleu). Comme dans les films, le changement de transmission mesuré présente une montée instantanée à l'échelle de la corrélation pompe/sonde (de l'ordre de 40 fs), suivie par une décroissance ex-

ponentielle de $(\Delta T/T) - (\Delta T/T)_{eq}$ (Figure IV-6), où $(\Delta T/T)_{eq}$ correspond à la valeur résiduelle du signal due à l'échauffement du réseau. Son amplitude est toujours inférieure à 10 % de l'amplitude maximale (situation de quasi-équilibre électrons/réseau) et est mesurée pour un retard pompe/sonde d'environ 10 ps pour les faibles tailles ($R \leq 3$ nm). Pour les tailles plus grandes, $(\Delta T/T)_{eq}$ présente des oscillations (Chapitre V) dont la contribution doit être soustraite. Cette décroissance exponentielle permet une mesure précise de τ_{e-ph} et donc de sa variation en fonction de la taille des particules. Celle-ci apparaît clairement sur la Figure IV-6 où nous avons comparé les résultats observés pour des nanoparticules de rayons différents (3 et 13 nm) incluses dans des matrices du même type (verre BaO-P₂O₅) obtenues par traitement thermique, ainsi que pour le film.

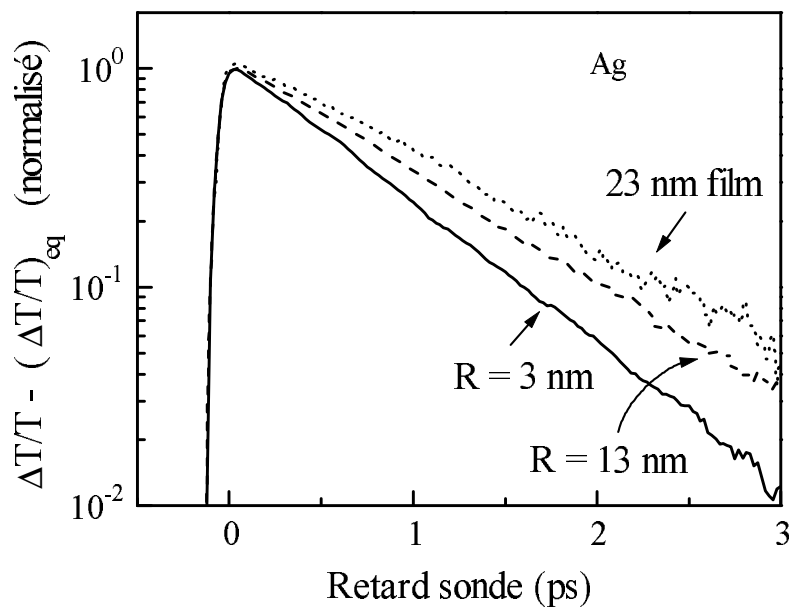


Figure IV-6 : Dépendance temporelle de la transmission différentielle représentée sur échelle logarithmique pour deux échantillons de nanoparticules d'argent de rayons 3 nm (trait plein) et 13 nm (tirets) obtenus par le même procédé (traitement thermique d'un verre dopé) et incluses dans la même matrice (verre BaO/P₂O₅). Ces mesures ont été effectuées pour une pompe dans l'infrarouge et une sonde dans le bleu autour de la résonance plasmon de surface. Les temps de décroissance mesurés sont de 710 fs et 820 fs respectivement. La courbe en pointillés représente la transmission différentielle mesurée dans un film d'argent pour une pompe et une sonde dans l'infrarouge et correspond à un temps de décroissance de l'ordre de 900 fs.

Pour les particules de plus grosse taille, le temps mesuré est très proche de celui observé dans le film. En revanche, lorsque la taille des particules diminue, on observe une accélération des échanges d'énergie électrons/réseau.

Il est important de souligner que ces mesures en été effectuées en régime de faible perturbation (fluence de pompe de 5 à $30\mu\text{J}/\text{cm}^2$), c'est-à-dire dans des conditions où le temps de relaxation ne dépend pas de l'énergie initialement injectée dans la particule. De même, les temps de décroissance observés ne dépendent pas de l'énergie des photon de pompe. Par ailleurs, des résultats très similaires ont été trouvés pour toutes les longueurs d'onde de sonde utilisées au voisinage de la résonance plasmon de surface. Le temps de décroissance est constant, contrairement à ce qui a été observé en régime de forte perturbation^{[115], [108]}.

c. Influence de la matrice

L'influence grandissante des effets de surface et donc des échanges d'énergie à la surface peuvent être à l'origine de la variation en taille observée comme l'ont proposé plusieurs groupes^{[116], [117], [108]}. Pour nous assurer qu'il s'agit bien d'un effet intrinsèque, concernant uniquement les processus microscopiques de diffusion au sein du métal, nous avons effectué des mesures dans des échantillons composés de matrices différentes, mais contenant des particules de rayon moyen très proches. La *Figure IV-7* présente les réponses obtenues pour des nanoparticules de rayon moyen égal à 2,4 nm et 2,5 nm dans des matrices de verre $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et de polymère (PMMA) respectivement. Ces deux matrices sont très différentes notamment en ce qui concerne leur coefficient de conductivité thermique. Celui du polymère est beaucoup plus faible que celui du verre. C'est la raison pour laquelle la courbe relative au polymère présente plus de bruit que les autres : afin de ne pas détruire l'échantillon au cours de la mesure par une trop forte élévation locale de température, nous avons été obligés de réduire fortement les puissances de pompe et de sonde. C'est ce paramètre (coefficient de conductivité thermique) qui a souvent été évoqué pour justifier l'influence de la matrice sur les temps de relaxation mesurés en régime de forte perturbation^{[118], [108]}. Nous n'avons pas observé un tel effet dans nos conditions expérimentales : les décroissances observées en régime de faible perturbation sont identiques quelle que soit la matrice (*Figure IV-7*). Il est à noter que les particules utilisées ont également été préparées par des techniques très différentes (fusion et traitement thermique pour les premières, synthèse chimique pour les secondes (cf. Chapitre II, §. III)). Nous avons également réalisé des mesures sur les mêmes particules de rayon 2,5 nm, entourées de ligands (thiols, cf. chapitre II) et déposées en surface sur une lame de verre, sans

matrice. Ces mesures confirment la valeur du temps électron/phonon obtenue pour les deux échantillons précédents.

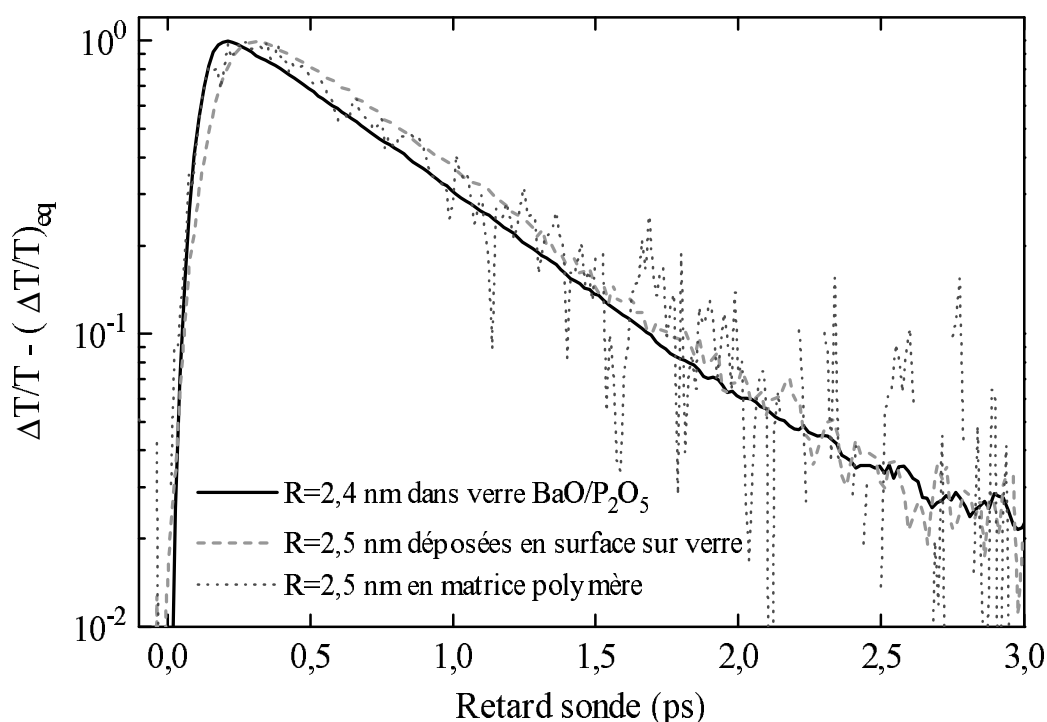


Figure IV-7 : Évolution temporelle de la transmission différentielle, représentée sur échelle logarithmique, pour deux échantillons de nanoparticules d'argent de rayon 2,4 nm et 2,5 nm, dans des matrices de verre BaO/P_2O_5 (trait plein) et de polymère (PMMA) (pointillés) respectivement, ainsi que pour des particules de 2,5 nm de rayon déposées sur une lame de verre (tirets). La pompe est dans l'infrarouge et la sonde au voisinage de la résonance plasmon de surface. Le temps de montée plus lent pour les particules déposées, s'explique par des durées d'impulsions plus longues dans la gamme de longueurs d'ondes correspondant à la RPS dans ce système ($\lambda_s \approx 470$ nm).

Nous avons également pu comparer les signaux obtenus avec des particules de plus faible taille ($R \approx 1,5$ nm), dans des matrices de verre (BaO/P_2O_5), des matrices poreuses d'alumine ou de fluorure de magnésium. Ces deux derniers types d'échantillons ont été préparés par dépôt d'agrégats (technique LECBD, cf. Chapitre II, §.III.1). Les caractéristiques mécaniques et thermiques de ces matrices sont très différentes ; les deux dernières (alumine et fluorure de magnésium) sont poreuses avec une porosité de l'ordre de 40% (cf. chapitre II), alors que la première est dense. Les conductivités thermiques sont également très différentes, de $0,3 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'alumine, de $0,01 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le verre et de l'ordre de $3.10^{-3} \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le fluorure de magnésium, soit 100 fois moins que pour l'alumine. Ce dernier échantillon présente d'ailleurs une très faible tenue au flux, certainement liée à cette

faible conductivité. De plus, nous avons observé une augmentation du temps de décroissance du signal pour de plus fortes intensités de pompe, associée à une forte augmentation du signal résiduel ($(\Delta T/T)_{eq}$) par rapport à l'amplitude maximale. Cet effet n'est pas lié à une modification des propriétés intrinsèques des échanges entre électrons et réseau, mais certainement à une élévation locale de température très importante. Pour des flux suffisamment faibles, le temps de relaxation mesuré est identique à celui obtenu dans les autres échantillons de cette taille (Figure IV-8).

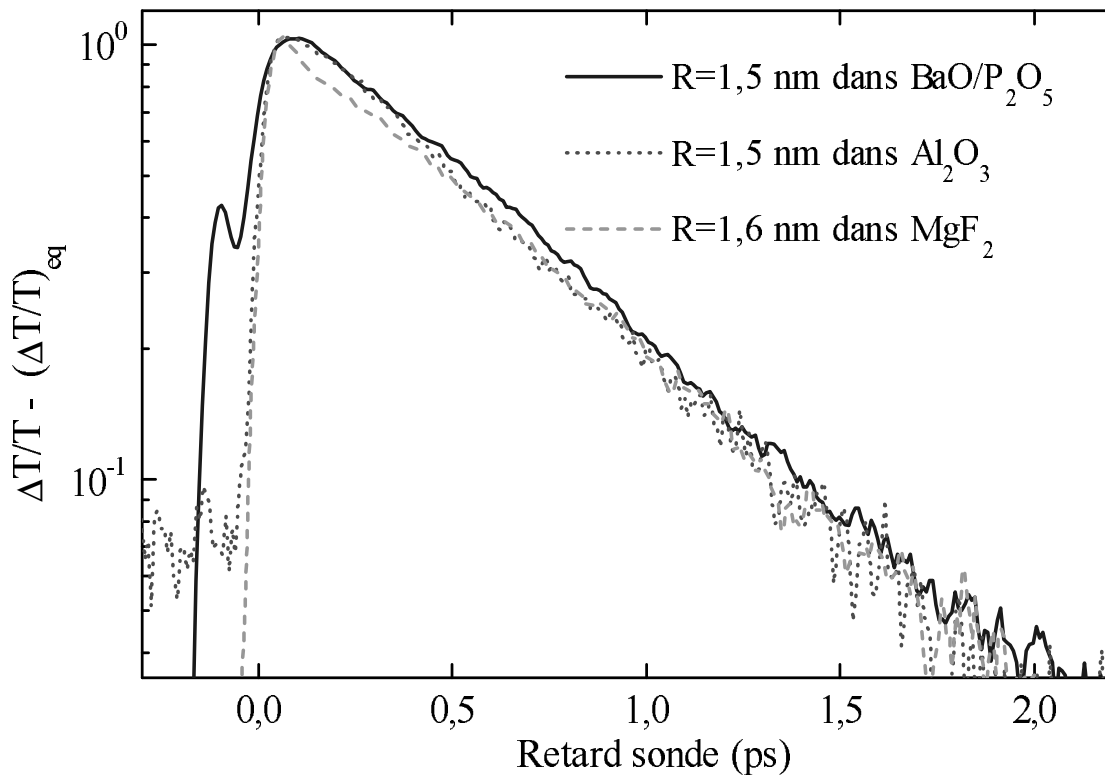


Figure IV-8 : Évolution temporelle de la transmission différentielle représentée sur échelle logarithmique pour trois échantillons de nanoparticules de taille similaire ($R \approx 1,5$ nm) dans des matrices de verre BaO/P_2O_5 (trait plein), d'alumine poreuse (pointillés) ou fluorure de magnésium poreux (tirets). Le petit pic transitoire sur la montée de la courbe en trait plein est dû à un signal instantané de la matrice. La fréquence d'excitation est dans l'infrarouge et la longueur d'onde de sonde est de 415 nm.

Cette variation du temps de décroissance en fonction du flux incident, même pour des valeurs faibles, rencontrée avec l'échantillon de matrice MgF_2 , pose le problème de la définition d'un régime de faible perturbation dans le cas des milieux composites. Dans ce cas, cette définition

ne dépend plus seulement des caractéristiques des particules, mais aussi de leur environnement et en particulier de sa conductivité thermique.

Les temps τ_{e-ph} déterminés dans les différents échantillons à notre disposition sont présentés en fonction du rayon des particules sur la *Figure IV-9*. L'ensemble des points expérimentaux, y compris ceux correspondant à des matrices et des techniques de synthèse très diverses, montrent une évolution comparable de τ_{e-ph} avec le rayon R .

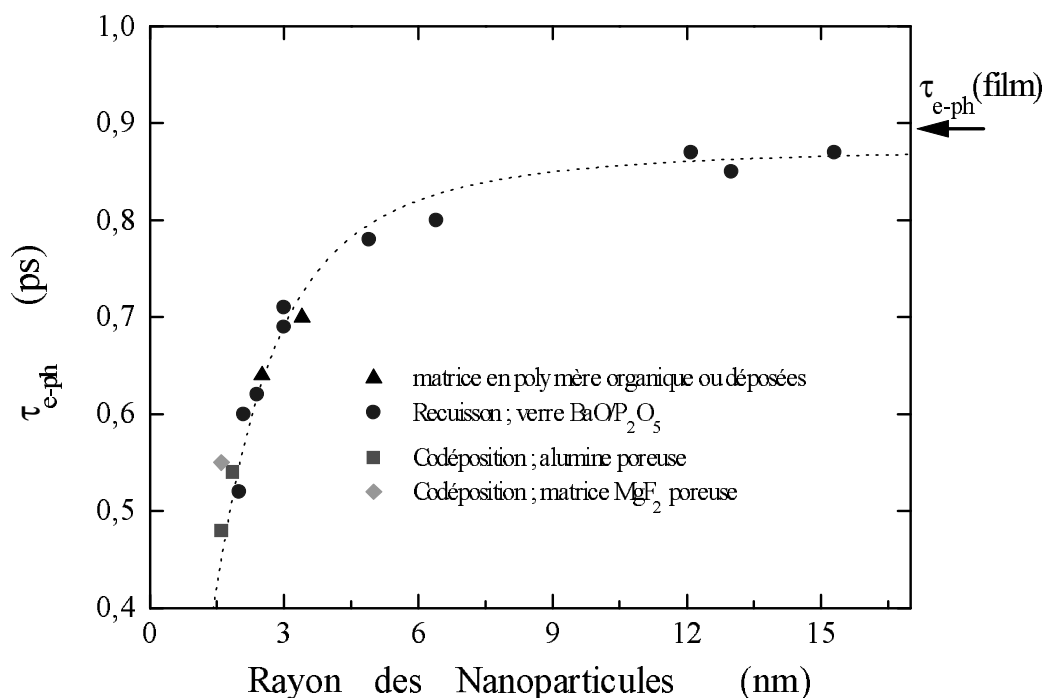


Figure IV-9 : Évolution du temps de transfert d'énergie électrons/réseau en fonction de la taille des nanoparticules d'argent fabriquées par divers procédés et dans diverses matrices : synthèse chimique et matrice polymère (triangles) ; traitement thermique et verre BaO-P₂O₅ (ronds), technique LECBD et matrice alumine (carrés) ou MgF₂ (losanges). La courbe en pointillé est un fit effectif.

Deux domaines de tailles peuvent être distingués.

Pour les particules de rayon supérieur à environ 5 nm, aucun effet de confinement n'est clairement détectable, le temps de relaxation de l'énergie étant très proche de celui mesuré dans les films ($\tau_{e-ph}(\text{film}) = 900$ fs), c'est-à-dire dans les milieux massifs.

Pour des particules plus petites en revanche, nous observons une forte réduction de τ_{e-ph} pour tous les types d'échantillons. La loi de variation est très rapide ; un fit effectif avec une loi en $1/\tau = 1/\tau_0 (1 + A/R^2)$, purement phénoménologique (où τ_0 représente la valeur observée dans le matériau massif), permet de reproduire les données de façon satisfaisante.

2. Interprétation

L'évolution du temps effectif de couplage électrons/réseau en fonction du rayon (*Figure IV-9*) est très semblable à celle du temps de couplage électrons/électrons (*Figure III-30*). Cette dernière a été interprétée en introduisant une réduction de l'écrantage coulombien au voisinage de la surface des nanoparticules. Les interactions électron/phonon, dont la nature est également d'origine Coulombienne (interactions électrons-ions), sont a priori également affectées par cet effet. La prise en compte de la réduction de l'écrantage est cependant difficile car les modèles d'interaction électrons/réseau ne font pas directement intervenir les paramètres d'écrantage (en particulier, le modèle du potentiel de déformation (cf. Chapitre I, §.IV.4) est valable pour des interactions électrons/phonons avec un faible échange d'impulsion, ce qui n'est pas le cas dans les métaux^[95]). De plus, le "débordement" des électrons de conduction (*spill out*) est difficile à décrire dans une approche classique, une partie des électrons se trouvant dans une région où les ions sont "absents". Leur interaction avec ceux-ci est a priori réduite (cependant, la densité électronique étant faible dans cette zone, la longueur d'écrantage des interactions coulombiennes est plus importante et les interactions sont à plus grande portée). Une modélisation simple est délicate à réaliser, car il est nécessaire de revenir à la description microscopique des interactions ; une analyse théorique est en cours au LASIM (Jean Lermé).

La réduction de la taille des particules entraîne également une modification des modes de vibrations (c'est-à-dire du spectre des phonons du milieu massif), en particulier pour les modes basses fréquences (beaucoup plus faible que la fréquence de Debye), dont la longueur d'onde devient comparable à la taille de la particule (Chapitre V). Le rôle de ces modes est certainement assez faible dans les échanges d'énergie, car une très faible quantité d'énergie est échangée lors de chaque collision. Cependant, une description détaillée devrait prendre en compte le confinement des électrons et celui des modes de vibration car, comme pour les collisions électron/électron, la conservation du "vecteur d'onde" n'est bien sûr plus réalisée.

Le taux de transfert d'énergie électrons/réseau a également été étudié par Nisoli et col. dans des nanoparticules de gallium et d'étain de tailles comparables aux nôtres (R compris entre 5 nm et 9 nm)^[119]. Dans cette gamme, une variation linéaire du temps τ_{e-ph} avec R a été observée, ce qui est contraire à nos résultats dans les métaux nobles (τ_{e-ph} variant faiblement dans cette gamme de tailles). Cette dépendance a été interprétée en utilisant le modèle de Belotskii et Tomchuk^{[120], [121]}. Celui-ci, valable uniquement pour des nanoparticules, est basé sur l'hypothèse que pour des diamètres plus faibles que le libre parcours moyen des électrons (30

nm dans l'argent), les interactions entre les électrons et les modes de vibration du matériau massif sont bloquées et que seules les interactions avec les modes de surface (capillaires) sont possibles.

Ce modèle prévoit que le taux de transfert d'énergie électrons/réseau est plus faible dans les nanoparticules que dans le milieu massif (environ deux ordres de grandeurs dans l'or). Nos observations expérimentales mettent au contraire en évidence un taux comparable et une variation en sens inverse entre le matériau massif et les systèmes confinés (la comparaison entre milieu massif et nanoparticules n'a pas été réalisée dans le cas de l'étain et du gallium). Ce modèle n'est donc pas applicable aux métaux nobles.

3. Étude dans des nanoparticules d'or

Dans le but de confirmer la dépendance en taille de l'efficacité des échanges d'énergie électrons/réseau, nous avons réalisé des études similaires dans des nanoparticules d'or en solution ou en matrice d'alumine.

a. Transitions interbandes et résonance plasmon de surface

L'analyse théorique effectuée au §. I-1 reste valable dans le cas de l'or et, il est donc également préférable d'effectuer des mesures hors résonance pour déterminer précisément l'évolution temporelle de l'excès d'énergie du gaz d'électrons. Dans le cas de l'argent, nous avons utilisé l'augmentation de la réponse optique non linéaire au voisinage de la résonance plasmon de surface pour observer ce signal non résonant, habituellement faible. Dans le cas de l'or, les transitions interbandes sont à plus basse énergie (Chapitres II et III) et se superposent avec la résonance plasmon de surface. Cette caractéristique complique l'interprétation de la dynamique mesurée au voisinage de la résonance plasmon de surface, car la présence d'une contribution interbande est responsable d'un temps de montée significatif du signal (cf. §.I), de l'ordre de 500 fs pour l'or, qui se superpose à la décroissance attendue.

Les contributions interbandes ($\Delta\epsilon_{1,2}^{ib}$) et l'effet de résonance ($L \frac{d\alpha}{d\epsilon_i}$) sont tous les deux fortement dispersés (*Figure III-17*) avec une dynamique fortement influencée par la thermalisation électronique interne. Cet effet est illustré sur la *Figure IV-10*, où nous avons simulé l'évolution temporelle de $\Delta T/T$ pour des nanoparticules de rayon $R = 10$ nm en solution. (On a utilisé la même approche que pour calculer les courbes de la *Figure III-22 (b)*.)

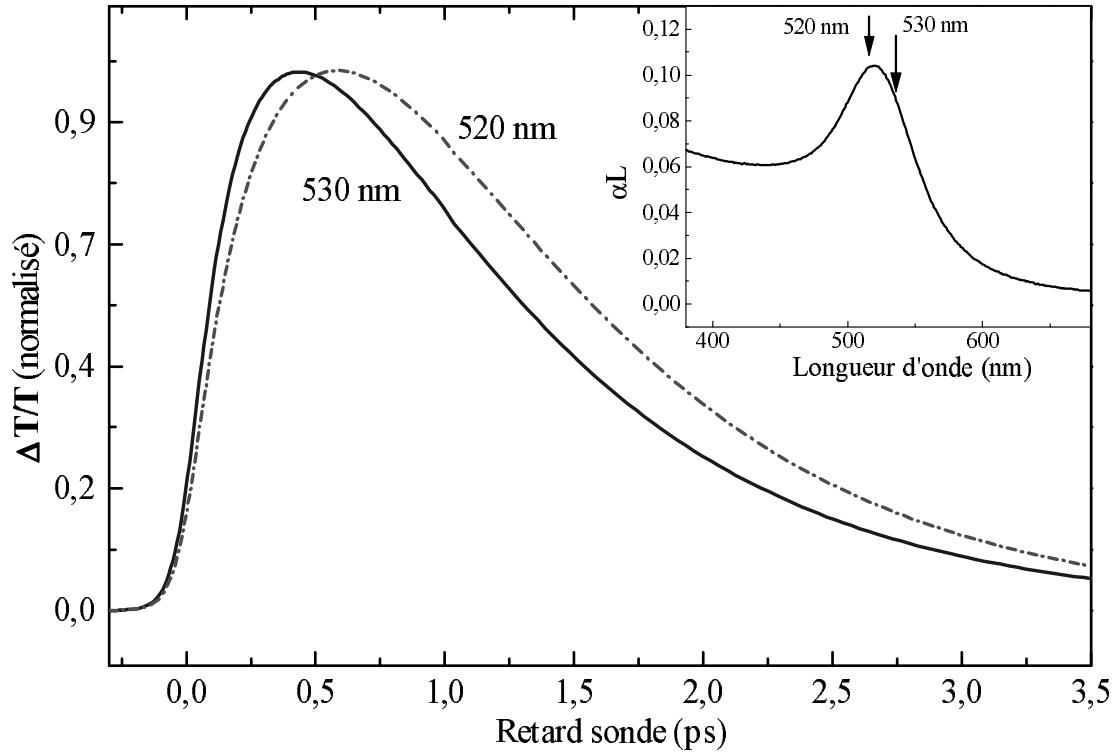


Figure IV-10 : Simulation des réponses temporelles de nanoparticules d'or de 10 nm de rayon pour une sonde à 520 nm et 530 nm (pointillés et trait plein respectivement).

La différence d'évolution temporelle visible entre les deux courbes résulte des changements dans la dispersion de $\Delta\epsilon_{1,2}^{ib}$ au fur et à mesure de la thermalisation interne. Ces variations de la dynamique en fonction de la longueur d'onde sont observées expérimentalement (Figure IV-11) et rendent délicate l'extraction du temps de décroissance, celui-ci n'ayant la même valeur pour les différentes longueurs d'onde de sonde qu'après un certain retard (de l'ordre de 2 ps).

Malgré ces difficultés, nous avons réalisé des mesures au voisinage de la résonance plasmon de surface, car l'amplitude du signal obtenu en sondant dans l'infrarouge est insuffisante pour réaliser des mesures correctes en configuration hors résonance dégénérée IR/IR.

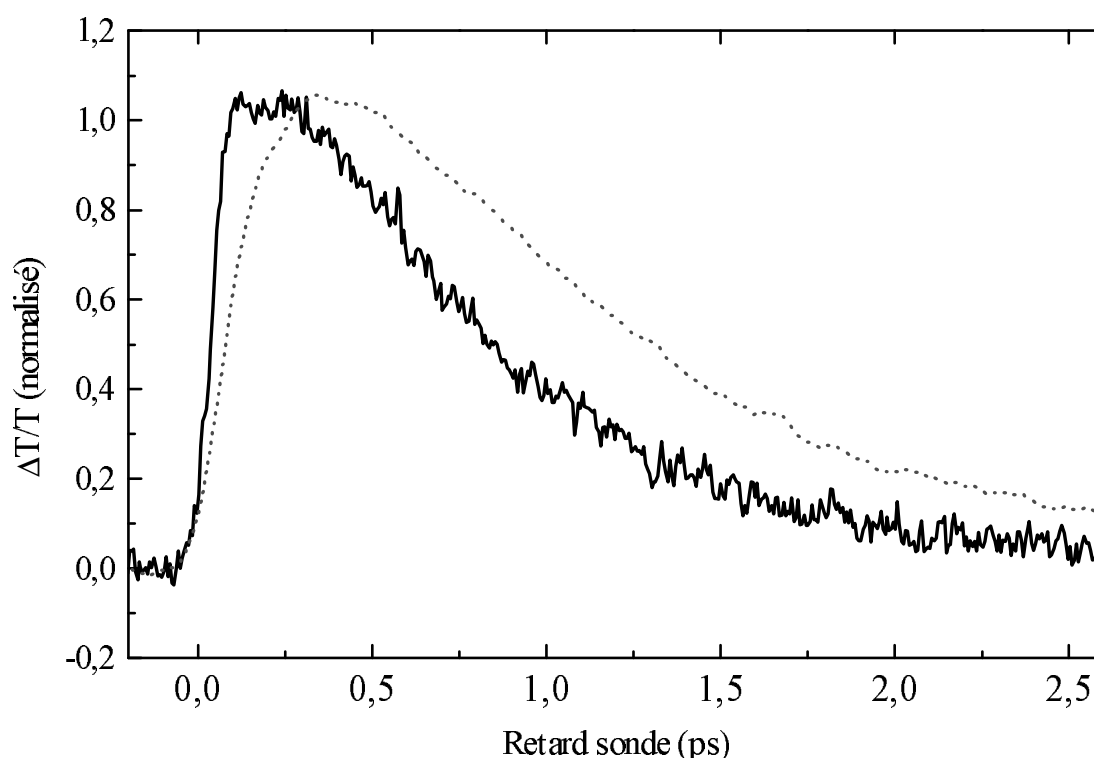


Figure IV-11 : Évolution temporelle des changements de transmission de suspensions colloïdales d'or de nanoparticules de 10 nm de rayon. L'excitation est réalisée dans l'infrarouge et le sondage à 535 nm (trait plein) et 517 nm (pointillés)

b. Résultats expérimentaux

Les changements de transmission mesurés dans des nanoparticules d'or de rayon $R = 10$ nm au voisinage de la résonance plasmon de surface sont présentés sur la *Figure IV-11* pour deux longueurs d'onde de sonde. Les temps de décroissance mesurés à la fréquence Ω_R dans différents échantillons sont récapitulés sur la *Figure IV-12*. Comme dans le cas de l'argent, les résultats obtenus dans les différents types d'échantillons (obtenus par co-déposition dans une matrice d'alumine poreuse ou échantillons obtenus par synthèse chimique en solution aqueuse) sont comparables. Nous n'avons cependant pas pu faire d'étude comparative en fonction de la matrice, comme nous l'avons fait dans le cas de l'argent, car nous ne disposons pas de particules de taille comparable pour chaque type d'échantillon. L'allure générale de la dépendance en taille est très proche de celle obtenue pour les particules d'argent (*Figure IV-9*) avec des temps proches de ceux du matériau massif pour les plus grosses particules et une accélération du taux de transfert d'énergie des électrons vers le réseau lorsque la taille diminue.

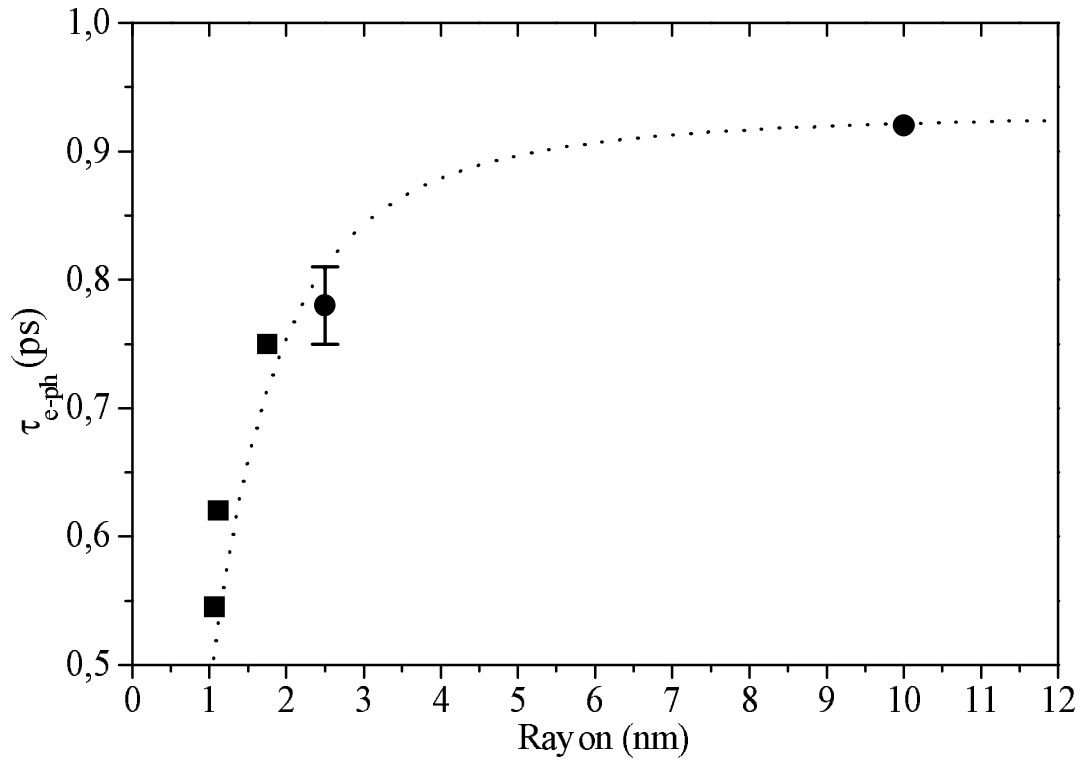


Figure IV-12 : Évolution en fonction de la taille du temps de couplage électrons/réseau pour des nanoparticules d'or en suspension colloïdale (cercles) et en matrice d'alumine (carrés). En pointillés, un ajustement effectif.

III- Autres métaux et alliages

Il serait intéressant d'étendre ces études à d'autres types de métaux ou à des systèmes bimétalliques notamment dans le cas d'une ségrégation des métaux constitutants. Des études préliminaires ont été effectuées sur des particules formées d'un alliage or/argent, sur des particules de nickel et sur des particules bimétalliques constituées d'un cœur de nickel et d'une couronne en argent.

1. Alliage or/argent

Ces deux métaux ont des caractéristiques très proches, et les propriétés optiques linéaires des nanoparticules d'alliage sont comparables à celles des métaux purs. En particulier, la RPS est située à 471,5 nm pour une fraction molaire en or de l'ordre de 0,6 et se trouve entre celle de l'argent et celle de l'or. Il en est de même pour la dynamique mesurée : le temps de décroissance électron/phonon $\tau_{e-ph} \approx 540$ fs, mesuré pour une longueur d'onde de 445 nm,

(Figure IV-13) correspond à une valeur comprise entre celle des deux métaux constitutants pour des particules de même rayon $R = 1,15 \text{ nm}$ ($\tau_{e-ph}(\text{Ag}) \approx 480 \text{ fs}$ et $\tau_{e-ph}(\text{Au}) \approx 560 \text{ fs}$).

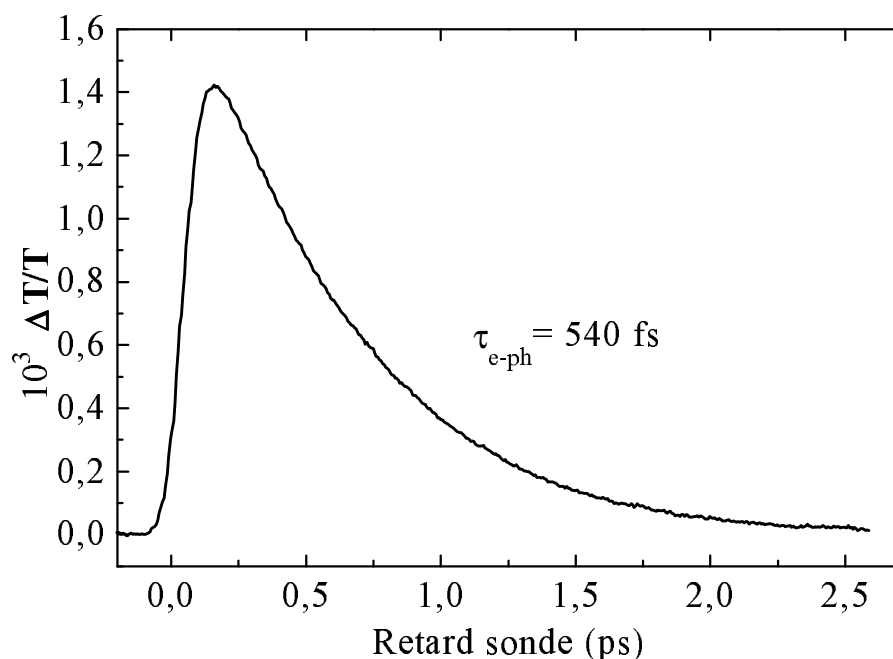


Figure IV-13 : Changement de transmission mesuré dans des particules de rayon moyen $R = 1,15 \text{ nm}$, en alliage or/argent. La longueur d'onde de sonde est de 445 nm (avec une excitation infrarouge à 990 nm). La fraction molaire en or est 0,6.

Ces résultats indiquent que le désordre introduit par l'effet d'alliage joue un rôle négligeable sur le couplage électrons/réseau. Les mesures restent cependant très préliminaires et il serait intéressant de mener des investigations détaillées en fonction de la fraction molaire des métaux, ou de comparer l'évolution avec la taille dans le cas des métaux purs et dans le cas de l'alliage.

2. Particules de nickel et bimétalliques argent/nickel

Des mesures préliminaires ont également été effectuées dans des nanoparticules de nickel (Figure IV-14). Ce métal ne fait pas partie de la famille des métaux nobles et sa structure de bandes ne peut pas être modélisée aussi simplement que pour ces derniers. Les propriétés magnétiques du nickel en font un matériau très intéressant pour l'étude des effets de confinement notamment sur la dynamique des spins dans les nanosystèmes magnétiques^[122].

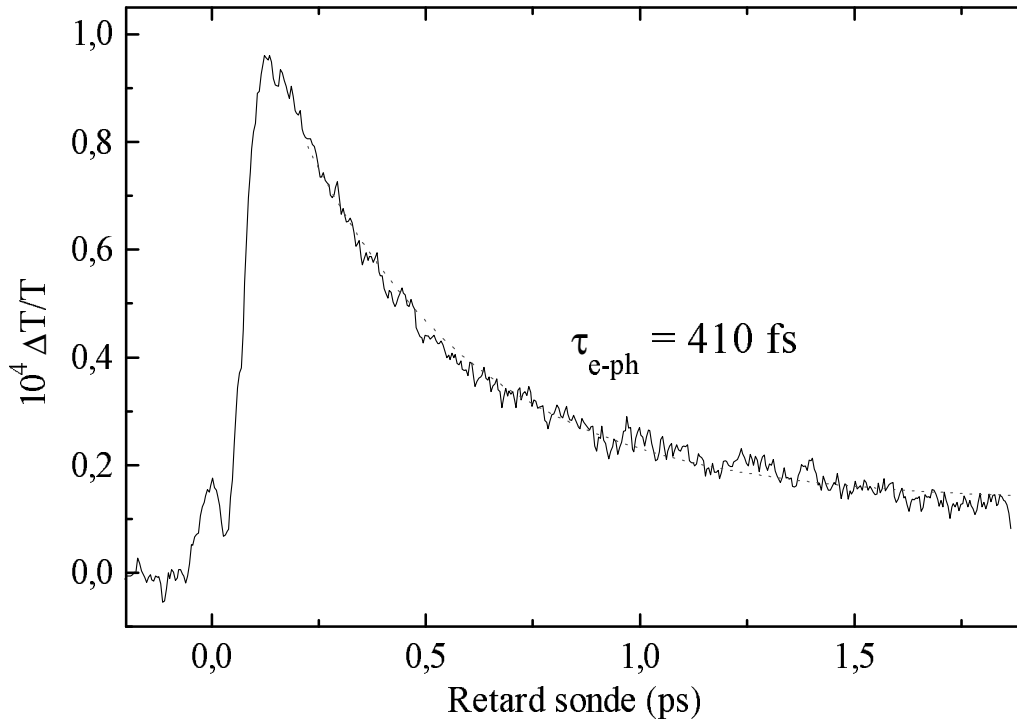


Figure IV-14 : Évolution temporelle du changement de transmission mesuré dans des nanoparticules de nickel ($R = 2,2$ nm, estimation), pour une longueur d'onde de sonde de 465 nm. Le temps de décroissance du signal est de 410 fs.

Le temps de thermalisation mesuré ici $\tau_{e-ph} = 410$ fs est plus rapide que celui obtenu dans le nickel massif (film)^[122] $\tau_{e-ph}(\text{film}) = 1$ ps indiquant, comme dans les métaux nobles, un effet important du confinement. Des études complémentaires en fonction du rayon sont évidemment nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Des mesures préliminaires ont également été réalisées dans des nanoparticules bimétalliques ségréguées nickel/argent (cœur de nickel, couronne d'argent). Les temps de relaxation mesurés sont comparables à ceux obtenus dans les nanoparticules de même taille de nickel ou d'argent pur. Des études systématiques en fonction de la longueur d'onde et de la taille des particules sont cependant nécessaires pour compléter l'interprétation de ces premiers résultats.

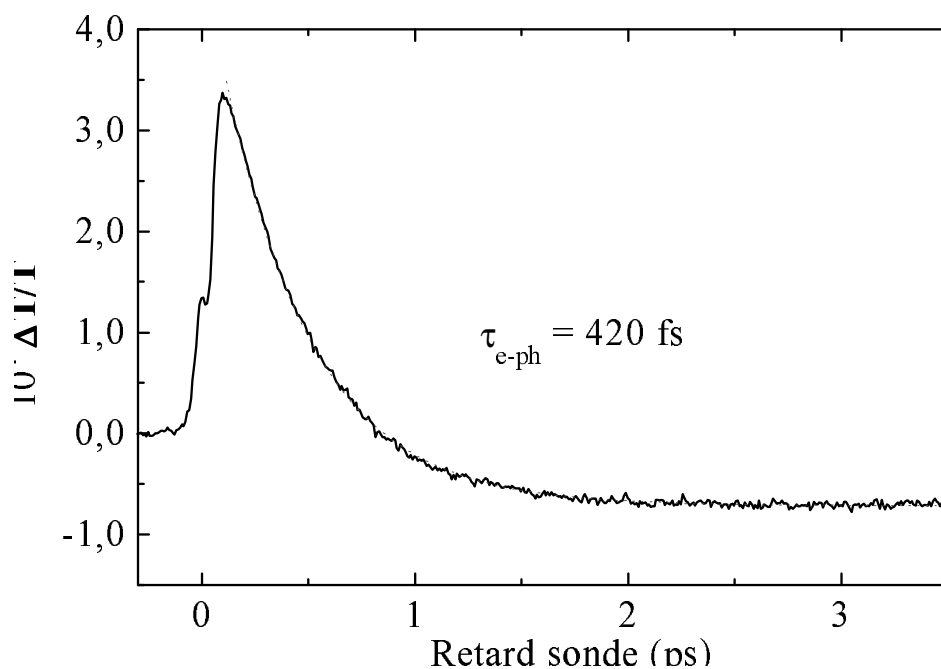


Figure IV-15 : Évolution temporelle du changement de transmission dans des nanoparticules bimétalliques nickel/argent ségrégées de rayon $R = 1,5$ nm de rayon. L'impulsion de pompe est dans l'infrarouge à 840 nm et la sonde à 420 nm.

Conclusion

Nous avons étudié les échanges d'énergie électrons/réseau dans des nanoparticules d'argent et d'or par une technique pompe/sonde femtoseconde en régime de faible perturbation. La décroissance des signaux observés est exponentielle ; elle permet de définir un temps caractéristique de couplage électrons/réseau. Dans des nanoparticules métalliques, pour des tailles inférieures à 5 nm, nous avons observé une très forte diminution de ce temps caractéristique alors que pour des tailles plus importantes, les résultats sont similaires à ceux obtenus dans le milieu massif. Cet effet est indépendant de la nature du métal noble (or ou argent), de la matrice environnante (alumine ou fluorure de magnésium poreux, verre BaO-P₂O₅, polymère, particules déposées) et de la technique de préparation (déposition (LECBD), traitement thermique, synthèse chimique). Comme dans le cas des échanges d'énergie électrons/électrons, cette augmentation de l'efficacité des pertes d'énergie des électrons vers le réseau peut donc être associée à une augmentation du couplage électrons/réseau dans une nanoparticule. Afin d'interpréter plus précisément les résultats obtenus, une description plus complète est nécessaire. Celle-ci devrait prendre en compte les effets d'écrantage électrostatique et ses variations au voisinage des surfaces, ainsi que l'effet du confinement sur les fonctions d'ondes électroniques et sur les modes de vibration de la particule.

OSCILLATIONS ACOUSTIQUES DES NANOPARTICULES METALLIQUES : INTERACTION PARTICULE/MATRICE

Introduction

Les modes de vibration du réseau cristallin du métal massif (phonons) sont modifiés par le confinement lorsque la taille de la particule est réduite. Les conditions aux limites imposées par la surface doivent alors être prises en compte pour les phonons dont la longueur d'onde est supérieure à la longueur de confinement. En particulier, les modes acoustiques de basse fréquence (c'est-à-dire de grande longueur d'onde) sont fortement affectés et la structure de bande habituelle doit être remplacée par des modes de vibration confinés. Ces changements restent en revanche très faibles pour les modes de grand vecteur d'onde (en bord de zone de Brillouin), tout au moins pour les tailles considérées ici ($R \geq 2$ nm). Les modes acoustiques quantifiés peuvent alors être décrits comme des modes de déformation d'une sphère élastique. Les techniques optiques résolues en temps permettent de suivre en temps réel le mode de respiration des nanoparticules et de déterminer sa fréquence et son amortissement. Ces techniques ont déjà été utilisées pour des nanoparticules semi-conductrices^{[123], [124]} ou de nanoparticules métalliques^{[125], [126], [127], [128], [129], [130]}. Nous les exploiterons ici pour des échantillons de particules d'argent dans des environnements très divers (matrice vitreuse, suspension colloïdale, particules déposées, échantillons comprimés) en particulier pour analyser le rôle de la qualité de l'interface particule/matrice et de la nature de la matrice sur l'amortissement.

I- Modes de déformation d'une sphère élastique

Les modes de vibration acoustique d'une sphère métallique seront décrits ici comme modes de déformation d'une sphère élastique continue et homogène. Les caractères périodique et discontinu du réseau cristallin seront donc négligés, ce qui est possible pour les fréquences

étudiées, associées à des longueurs d'onde des phonons acoustiques très grandes devant la distance inter-atomique.^[131]

1. Éléments de théorie d'élasticité

a. Tenseur des déformations

La position d'un point matériel dans un solide est repérée par son vecteur $\vec{r} = x_1\hat{x}_1 + x_2\hat{x}_2 + x_3\hat{x}_3$ dans un repère de vecteurs de base $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3)$. Lorsque ce solide subit une déformation, le point matériel se retrouve dans une nouvelle position de coordonnées (x', y', z') dans le même repère. Le vecteur déplacement est défini par : $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$.

En supposant faibles les valeurs de ce déplacement et de ses dérivées par rapport à la position après déformation du solide, la distance élémentaire dl' entre deux points initialement séparés de dl , s'écrit au premier ordre^[132] :

$$dl' \approx dl \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k \right] = dl (1 + \varepsilon_{ik} dx_i dx_k)$$

où on utilise la règle de sommation implicite sur les indices répétés.

Cette expression permet de définir le tenseur symétrique des déformations :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (5.1)$$

La trace de ce tenseur $\left(\sum_i \varepsilon_{ii} = \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right)$, invariante par changement de repère, est liée à la notion de dilatation du solide : $\delta V' - \delta V = \delta V \cdot \left(\sum \varepsilon_{ii} \right)$.

b. Tenseur des contraintes

Lorsque le solide est déformé, il apparaît des contraintes qui tendent à le ramener à sa position d'équilibre. Sur un élément de volume V , la résultante dans la direction i de ces forces s'écrit :

$$F_i = \iiint_V f_i d^3V$$

où f_i est la force par unité de volume dans la direction i . Le théorème de Green-Ostrogradsky permet alors d'écrire :

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (5.2)$$

où $\underline{\underline{\sigma}}$ est le tenseur des contraintes. σ_{ij} représente la force exercée par unité de surface dans la direction i sur une surface unité dont la normale pointe dans la direction j . Le travail élémentaire de ces forces lors d'une déformation élémentaire $d\vec{u}$ du solide s'écrit^[132] :

$$\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{r} dV = f_i du_i dV = -\sigma_{ik} d\epsilon_{ik} dV$$

La variation élémentaire d'énergie libre volumique se met donc sous la forme :

$$dF = SdT + \sigma_{ik} d\epsilon_{ik} \quad \text{d'où} \quad \sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial \epsilon_{ik}} \quad (5.3)$$

Dans le cas d'une transformation isotherme de faible amplitude on peut développer F autour de la position d'équilibre. Par définition, à l'équilibre, $\sigma_{ik} = 0$ et $u_{ik} = 0$, donc les termes d'ordre 1 sont nuls. Au deuxième ordre, pour un milieu isotrope où tous les indices i, k doivent pouvoir être échangés sans modifier le résultat, seuls deux coefficients indépendants sont à déterminer :

$$F \approx F_0 + \frac{1}{2} \lambda (u_{ii})^2 + \mu \sum u_{ik}^2$$

où λ et μ sont les coefficients de Lamé (λ constante d'élasticité liée à la dilatation, et μ constante de rigidité liée au cisaillement). Reprenant l'expression (5.3), on déduit la loi de Hooke :

$$\sigma_{ik} = \lambda \delta_{ik} \epsilon_{ll} + 2\mu \epsilon_{ik} \quad (5.4)$$

qui donne une relation linéaire entre contrainte et déformation pour de faibles déformations.

Finalement, en utilisant la définition (5.2), on trouve l'équation de Navier régissant la dynamique d'un élément de volume d'un solide de densité ρ :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = \lambda \frac{\partial u_{ll}}{\partial x_i} + 2\mu \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}$$

que l'on peut mettre sous forme vectorielle :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \Delta \vec{u} \quad (5.5)$$

Cette équation est également connue sous d'autres formes faisant intervenir le module d'Young E , le coefficient de Poisson σ ou les modules de rigidité B ou de compressibilité K .

Elle permet de calculer les vitesses transverses et longitudinales du son dans le milieu, reliées aux coefficients de Lamé par les relations :

$$C_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \text{ et } C_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (5.6)$$

2. Modes de vibration d'une sphère élastique dans une matrice infinie

a. Conditions aux limites

En première approximation, une nanoparticule métallique peut être modélisée par une sphère élastique isotrope de rayon R plongée dans une matrice infinie elle-même isotrope et élastique. Les grandeurs relatives à la sphère seront notées $x^{(s)}$ et celles relatives à la matrice, $x^{(m)}$. La détermination des modes propres de vibration se fait en imposant aux solutions de l'équation (5.5) les conditions aux limites adéquates en $r = R$. Celles-ci doivent traduire la continuité du vecteur déplacement $\vec{u}$ et de la contrainte $\vec{\sigma}$ à l'interface. La surface séparant les deux milieux étant une sphère, son vecteur directeur est radial, et la contrainte $\vec{\sigma}$ a donc pour composantes : $\vec{\sigma}(\sigma_{rr}, \sigma_{r\theta}, \sigma_{r\varphi})$. Ce vecteur est nul dans le cas de la sphère libre.

b. Solutions de l'équation de Navier

L'équation de Navier se résout en décomposant le vecteur déplacement en trois termes :

$$\vec{u} = \vec{\nabla} \psi_0 + \vec{\nabla} \wedge (\psi_1 \vec{r}) + \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge (\psi_2 \vec{r})) \quad (5.7)$$

s'exprimant chacun à l'aide d'un potentiel scalaire ψ_i . L'équation de Navier se découple alors en trois équations d'ondes de type $C_i^2 \Delta \psi_i - \partial_t^2 \psi_i = 0$, avec $C_0 = C_l$ et $C_{1,2} = C_t$.

ψ_0 correspond aux modes sphéroïdaux qui sont associés à un changement de volume de la sphère. Les deux autres, ψ_1 et ψ_2 , à divergence nulle, correspondent aux modes torsionnels pour lesquels le mouvement se fait à volume constant. L'allure des déplacements correspondants est représentée sur la *Figure V-1* ^[133].

A l'intérieur de la sphère, on doit imposer $\vec{u}(0) = \vec{0}$ (pas de translation globale) et les solutions de ces équations se mettent sous la forme ^[134] :

$$\psi_k(\vec{r}, t) = \sum_{l,m} A_{l,m}^k \cdot j_l\left(\frac{\omega_{l,m} r}{C_k}\right) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \cdot e^{-i\omega_{l,m} t} + c.c. \quad (5.8)$$

Les solutions sont indexées par deux entiers l et m avec la condition $|m| \leq l$.

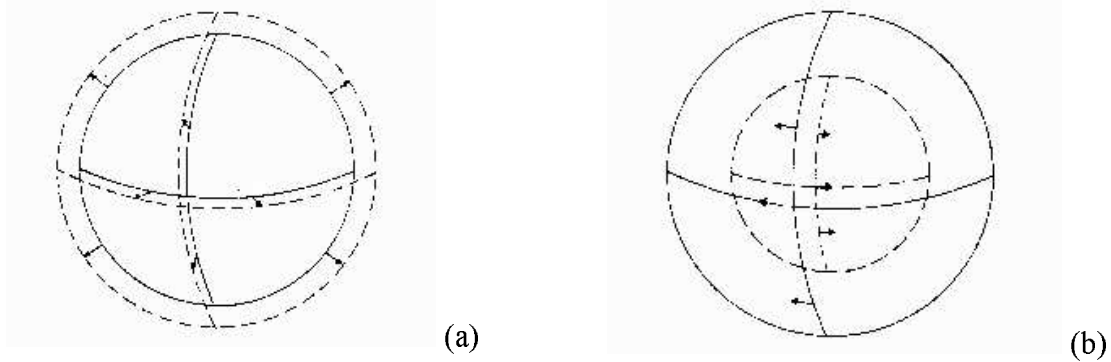


Figure V-1 : Allure générale des déplacements associés à des modes sphéroïdaux (a) et torsionnels (b).

La dépendance radiale des potentiels est donnée par les fonctions de Bessel de première espèce définies par : $j_l(x) = x^l \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \left(\frac{\sin x}{x} \right)$.

A l'extérieur de la sphère, on trouve des solutions du même type, où les fonctions de Bessel sont cette fois-ci du troisième type car elles doivent respecter la condition $\vec{u}(+\infty) = \vec{0}$. Pour chaque mode (l, m) , les six coefficients $A_{l,m}^{0,1,2}$ (trois pour les potentiels dans la sphère et trois pour l'extérieur) sont imposés par les conditions aux limites et par la relation entre contrainte et déformation donnée par la loi de Hooke. Leur détermination pour chaque type de mode (l, m) se ramène à la résolution d'un système homogène d'équations linéaires. Celui-ci admet des solutions non triviales si et seulement si son déterminant est nul, ce qui fournit l'équation de dispersion donnant les valeurs des pulsations $\omega_{l,m}$. On montre que ces fréquences ne dépendent finalement pas de m . Pour l donné il existe une infinité de solutions notées ω_l^k , chacune dégénérée $2l + 1$ fois^[135].

Les modes torsionnels sont obtenus pour $l \geq 1$. Les modes sphéroïdaux associent torsion et dilation. Ils sont obtenus pour toutes valeurs de l . Le caractère discontinu de la matière doit être réintroduit ici pour limiter le nombre de modes possibles en imposant la condition

$$l \leq l_{\max} \text{ avec } \sum_{k,l=0}^{k_{\max}, l_{\max}} (2l+1) = 3N - 3, \text{ où } N \text{ est le nombre d'atomes de la particule. } k_{\max} \text{ est}$$

donné par le fait que la distance entre deux nœuds successifs doit être plus grande que la distance interparticulaire.

Par la suite, nous nous intéresserons aux solutions correspondant à $l = 0$, car les déplacements associés sont isotropes et radiaux ($\vec{u} = u_r(r)\hat{r}$) et correspondent aux modes qui peuvent être observés dans nos expériences.

En utilisant le résultat (5.8) pour $l = m = 0$ et en reportant dans (5.7), on trouve :

$$u_{0k}(r) = A_{0k} \frac{d}{dx_k} \left(\frac{\sin x_k}{x_k} \right) = \frac{A_{0k}}{x_k^2} (x_k \cos x_k - \sin x_k) \quad (5.9)$$

avec $x_k = \frac{\omega_0^k r}{C_L^{(s)}}$. La pulsation ω_0^k est la $(k+1)^{\text{ème}}$ solution de l'équation aux valeurs propres,

qui s'écrit en utilisant la pulsation normalisée^[134] $x_R = \frac{\omega R}{C_L^{(s)}}$:

$$\frac{x_R}{\tan x_R} = 1 - \frac{x_R^2}{\eta} \cdot \frac{1 + i x_R / \alpha}{x_R^2 + 4(\alpha\gamma)^2 [\eta\beta^{-2} - 1] (1 + i x_R / \alpha)} \quad (5.10)$$

avec $\alpha = \frac{C_L^{(m)}}{C_L^{(s)}}$, $\beta = \frac{C_T^{(m)}}{C_T^{(s)}}$, $\gamma = \frac{C_T^{(m)}}{C_L^{(m)}}$, $\eta = \frac{\rho^{(m)}}{\rho^{(s)}}$

On trouve l'équation donnant les pulsations propres pour une sphère libre en imposant la limite $\eta \rightarrow 0$. Celle-ci peut aussi être obtenue directement en exprimant la condition d'annulation de la contrainte à la surface qui, d'après (5.4) s'exprime :

$$\begin{aligned} \sigma_{rr}(R) = 0 &= (\lambda + 2\mu) \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\lambda}{r} u_r \\ &= \rho C_l^2 \frac{\partial u_r}{\partial r} + \rho (C_l^2 - 2C_t^2) \frac{u_r}{r} \end{aligned}$$

En reportant l'expression (5.9) du déplacement pour les modes considérés, on retrouve :

$$\tan x_R = \frac{x_R}{1 - \frac{x_R^2}{4} \left(\frac{C_L^{(s)}}{C_T^{(s)}} \right)^2} \quad (5.11)$$

Les valeurs de la pulsation pour les 5 premiers modes d'une sphère d'argent ($C_L^{(s)}/C_t^{(s)} = 2,2$) de rayon R sont représentés sur la *Figure V-2(a)*. Les valeurs de la pulsation réduite x_R^k sont

proches de $k\pi$ et, en admettant cette valeur limite, on peut écrire une formule approchée pour les pulsations propres :

$$\omega_0^k \approx \pi(k+1) \frac{C_L^{(S)}}{R} \quad (5.12)$$

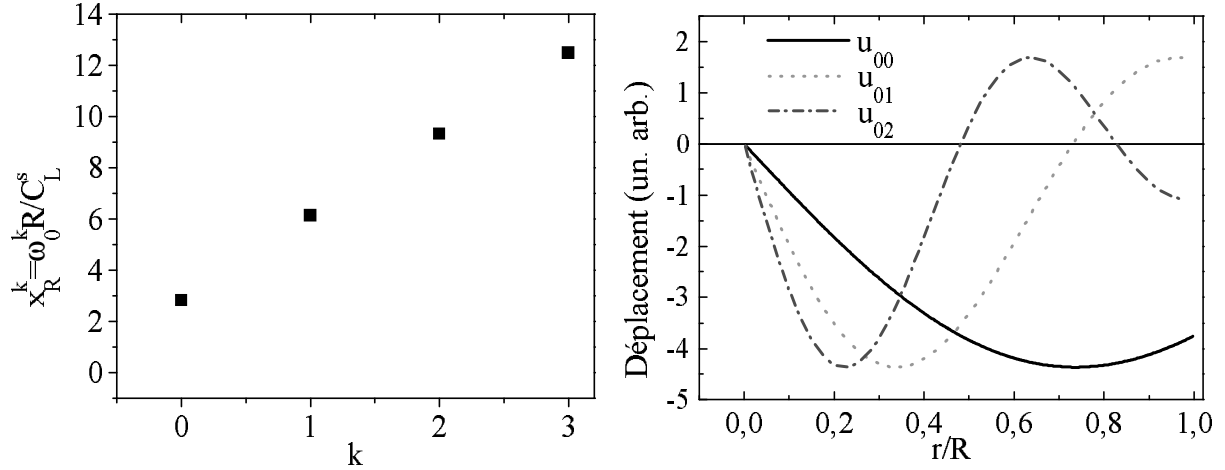


Figure V-2 : (a) Pulsations normalisées pour les quatre premiers modes radiaux ($l=m=0$) d'une sphère libre de rayon R ; (b) Profil spatial des déplacements u_{00} , u_{01} , u_{02} à l'intérieur de la sphère pour les trois premiers modes radiaux.

En reportant ces valeurs dans l'équation (5.9), on déduit le profil du déplacement pour les différents modes radiaux (Figure V-2(b)). Pour le mode fondamental, ce profil correspond à un mouvement de type respiration avec une amplitude maximale au voisinage de la surface de la sphère. Pour les modes d'ordre élevé, le profil est plus complexe et correspond à la propagation d'ondes de compression.

c. Amortissement des oscillations

Dans le cas général d'une sphère entourée d'une matrice infinie, le mouvement de la sphère s'accompagne de la propagation d'ondes sphériques dans la matrice environnante. Le contact mécanique sphère/matrice induit donc une perte d'énergie qui se traduit par un amortissement des oscillations. L'efficacité des pertes étant proportionnelle au rapport entre l'énergie stockée dans la sphère ($\propto R^3$) et le flux à travers la surface ($\propto R^2$), le temps caractéristique d'amortissement τ doit donc être proportionnel à R . C'est ce que donne la résolution complète de l'équation (5.10) dans le cadre d'un couplage faible (fort désaccord d'impédance acoustique $Z = \rho C_L$) entre les matériaux composant la sphère et la matrice. Les

pulsations normalisées sont alors complexes, la partie imaginaire traduisant l'amortissement des vibrations. τ_0^k peut donc être calculé si les propriétés (vitesses du son, densité) sont connues pour les deux matériaux. Ces valeurs sont tabulées dans le cas de l'argent^[136]. Pour la matrice de verre 50BaO- 50P₂O₅ nous avons utilisé les formules d'interpolation^[137] pour la masse volumique et les constantes d'élasticité (module d'Young, coefficient de Poisson) à partir des valeurs tabulées pour les différents constituants^{[137], [138]}. De plus, une mesure directe de la vitesse longitudinale du son dans notre échantillon, réalisée par J.Y. Duquesne (Laboratoire des Milieux désordonnés et hétérogènes, Université Paris VI), a confirmé nos estimations. Les parties réelle et imaginaire de x_R^k obtenues en résolvant numériquement l'équation (5.10) pour les neuf premiers modes radiaux sont présentées sur la *Figure V-3*. Des calculs similaires ont été effectués pour différents verres (flint, silice et crown)

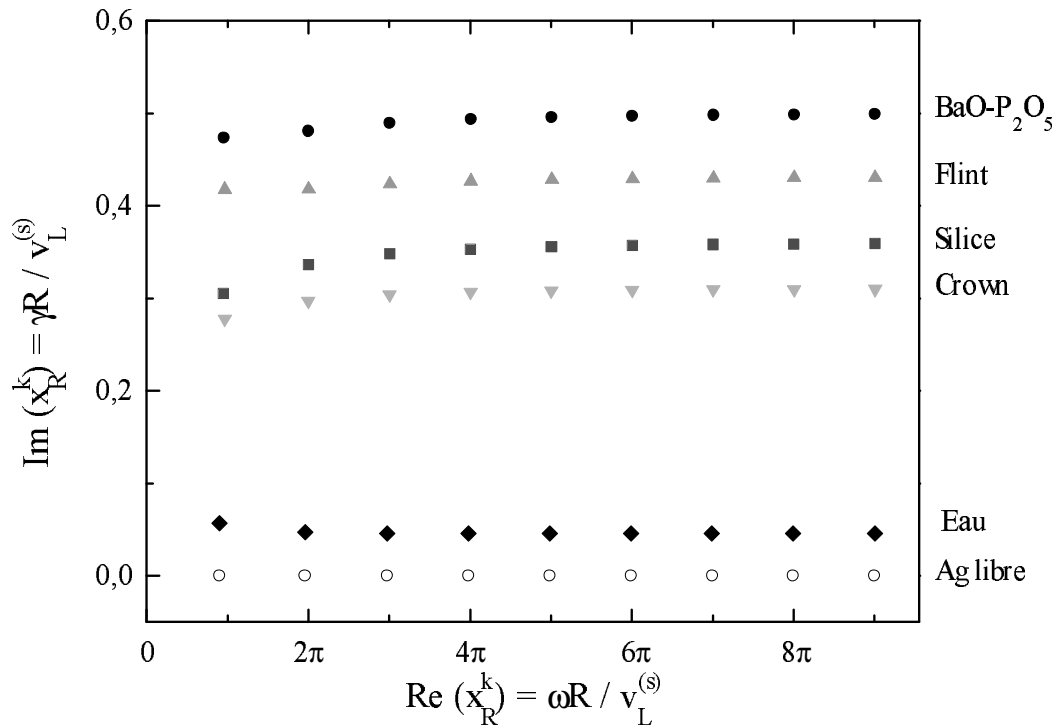


Figure V-3 : Partie réelle (fréquence) et imaginaire (amortissement) de la fréquence réduite des premiers modes radiaux pour une sphère d'argent de rayon R incluse dans différentes matrices.

Seul le taux d'amortissement $\gamma_0^k = 1/\tau_0^k$ des modes radiaux est sensible à la nature de l'environnement des particules, la fréquence ne subissant que de très faibles changements en fonction des caractéristiques mécaniques de la matrice et reste toujours assez proche de celle de la sphère libre. L'amortissement est d'autant plus rapide que le mode est d'ordre élevé. Ces variations sont cependant faibles et n'excèdent pas 15% sur les dix premiers modes.

Les modes de vibration de basses fréquences ont été étudiés dans les nanoparticules métalliques et semi-conductrices par des techniques de spectroscopie Raman^{[139], [140], [141], [142]}. Dans le cas des nanoparticules métalliques, les basses fréquences et les forts amortissements de ces modes rendent ces études difficiles et, en particulier, ne permettent pas d'estimer la largeur des raies Raman (c'est-à-dire l'amortissement des modes). Dans le domaine temporel, ces fréquences correspondent à des périodes de l'ordre de la picoseconde qui peuvent être mesurées par des techniques de type pompe/sonde.

II- Étude résolue en temps du mode de respiration de nanoparticules d'argent

1. Observation du mode de vibration

Le changement de transmission mesuré sur des temps longs dans une expérience pompe/sonde est présenté sur la *Figure V-4* pour des nanoparticules de rayon $R = 15$ nm dans une matrice de verre. La longueur d'onde de sonde est proche de la résonance plasmon de surface ($\hbar\omega_s \approx \hbar\Omega_R \approx 3$ eV), et la longueur d'onde de pompe est dans l'infrarouge ($\hbar\omega_{pp} = \hbar\omega_s/2$).

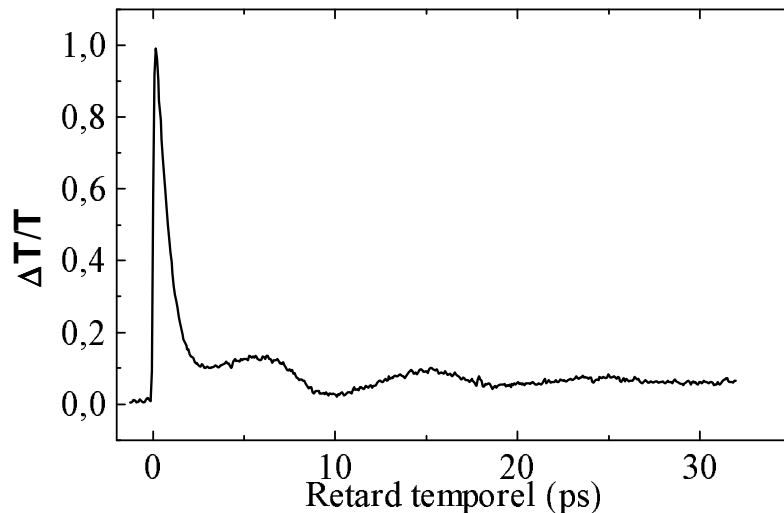


Figure V-4 : Changement de transmission mesuré dans des nanoparticules d'argent ($R=15$ nm) dans une matrice de verre pour une excitation infrarouge et une sonde au voisinage de la résonance plasmon de surface.

Le signal aux temps courts reflète la dynamique de thermalisation interne des nanoparticules qui a été discutée aux Chapitres III et IV. Aux temps longs, les nanoparticules (électrons et

réseau) sont thermalisées et $\Delta T/T$ reflète la dynamique du réseau des nanoparticules et ses échanges d'énergie avec la matrice.

On observe une modulation périodique du changement de transmission avec une période de quelques picosecondes, qui se superpose à un fond thermique. Celui-ci décroît sur une échelle de temps plus longue (une centaine de picosecondes) par transfert d'énergie de la nanoparticule vers la matrice. Nous verrons que cette modulation est due à une excitation en phase du mode radial fondamental de l'ensemble des nanoparticules illuminées par la pompe. Ces oscillations induisent une modulation des caractéristiques électroniques et donc des propriétés optiques du matériau composite qui sont observées ici.

Les mesures de $\Delta T/T$ pour des longueurs d'onde de sonde de part et d'autre de la résonance plasmon de surface, montrent que les oscillations observées sont en opposition de phase (*Figure V-5(a)*). Celles-ci peuvent donc être associées à une modulation de la fréquence de la résonance plasmon de surface. De façon plus quantitative, on peut mener une investigation en fonction de la longueur d'onde de sonde et déterminer le déplacement de la position de la résonance ($\Delta\Omega_R$) et son élargissement ($\Delta\Gamma$) pour différents retards (*Figure V-5(b)*)^[114].

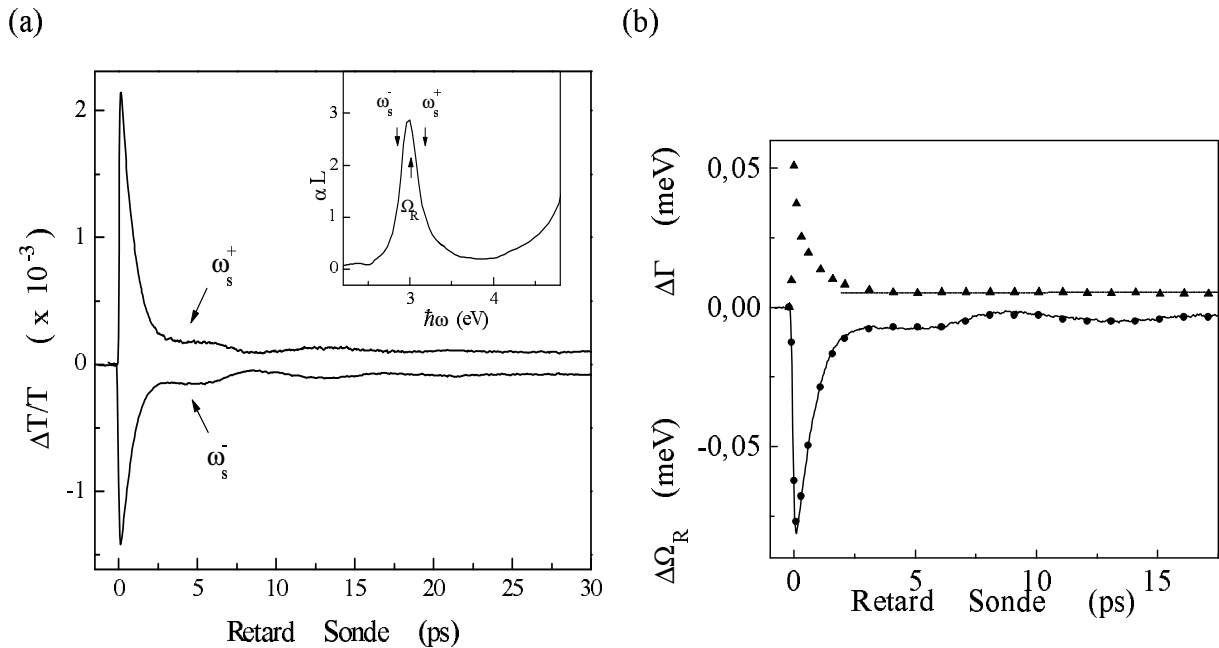


Figure V-5 : (a) Changement de transmission pour des nanoparticules d'argent ($R=13$ nm) pour des fréquences de sonde $\hbar\omega_s^+ = 3$ eV et $\hbar\omega_s^- = 2,85$ eV situées de part et d'autre de la résonance plasmon de surface (insert) et une excitation infrarouge (b) Changement de fréquence $\Delta\Omega_R$ (points) et de la largeur $\Delta\Gamma$ (triangles) de la résonance

plasmon de surface. La ligne en trait plein est proportionnelle à $\Delta T/T(\hbar\omega_s^-)$. La ligne horizontale indique que $\Delta\Gamma$ atteint un plateau.

Il apparaît alors que seul $\Delta\Omega$ (déplacement de la résonance) présente des oscillations appréciables (*Figure V-5(b)*). Cet effet a été attribué à la modulation de la distance inter atomique associée au mode radial des particules (cf. paragraphe suivant). Celle-ci induit une modulation des propriétés électroniques (partie réelle de la constante diélectrique interbande ϵ_1^{ib} , masse effective des électrons) et donc des paramètres fixant la position de la résonance plasmon (formule (1.44)). L'évolution temporelle de $\Delta\Omega_R$ est très bien reproduite par celle de $\Delta T/T$ et nous discuterons seulement cette dernière par la suite. (Il est à noter que les caractéristiques de la partie oscillante de $\Delta T/T$ sont indépendantes de la longueur d'onde de sonde, seule son amplitude relative varie.)

2. Modes de vibration des nanoparticules : pulsation

La partie oscillante de $\Delta T/T$ est extraite par soustraction du signal électronique aux temps courts modélisé par une exponentielle décroissante, et par soustraction du fond thermique lentement décroissant aux temps longs. Le signal obtenu (*Figure V-6*) est très bien reproduit par une sinusoïde amortie :

$$s(t) = Ce^{-t/\tau_{eff}} \cos(\omega t - \varphi) \quad (5.13)$$

que l'on utilise donc comme fonction d'ajustement.

Ce type de réponse indique que, dans la limite de la précision des mesures, un seul mode est majoritairement excité et détecté. On extrait ainsi pour chaque échantillon la pulsation ω et le temps d'amortissement τ_{eff} caractéristiques, ainsi que la phase φ des oscillations (*Figure V-6*).

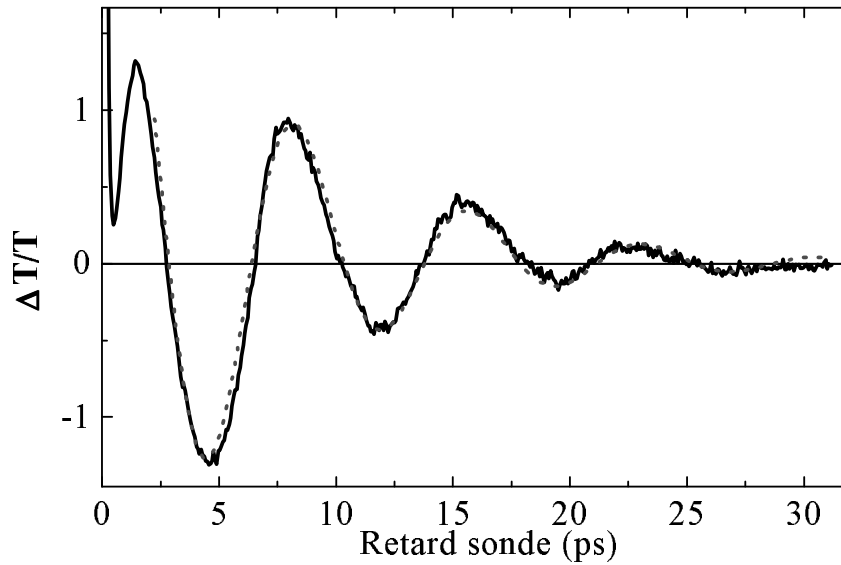


Figure V-6 : Partie oscillante du changement de transmission pour des nanoparticules d'argent ($R=12,1$ nm) dans une matrice de verre. La courbe en pointillés est obtenue avec la formule (5.13).

Il est important de noter que le signal mesuré est la somme des réponses de toutes les particules situées dans la zone de l'échantillon illuminée par la pompe et par la sonde. Il correspond donc à une moyenne des réponses individuelles alors que l'analyse théorique a été effectuée par une particule unique. Pour une relation de dispersion $T(R)$ linéaire, où T représente la période des oscillations, et une distribution en taille symétrique (ce qui est le cas en première approximation pour les faibles dispersions en taille de nos échantillons), la période moyenne est égale à la période du rayon moyen en supposant que toutes les particules amorcent leur mouvement de façon synchrone. Le modèle théorique peut donc être comparé directement aux résultats moyens sur un ensemble de particules.

Les mesures effectuées dans différents échantillons contenant des nanoparticules d'argent de rayon moyen compris entre 2 et 15 nm, montrent une dépendance linéaire de la période $T_{osc} = 2\pi/\omega$ en fonction du rayon (Figure V-7), en accord avec l'expression (5.12). La comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs calculées pour les différents modes radiaux permet d'affirmer que le mode fondamental (mode de respiration, Figure V-2(b)) domine la réponse observée. Les modes torsionnels, qui ne correspondent pas à une géométrie isotrope (et qui ne peuvent a priori pas être excités (cf. §. II.2)) n'ont pas été représentés.

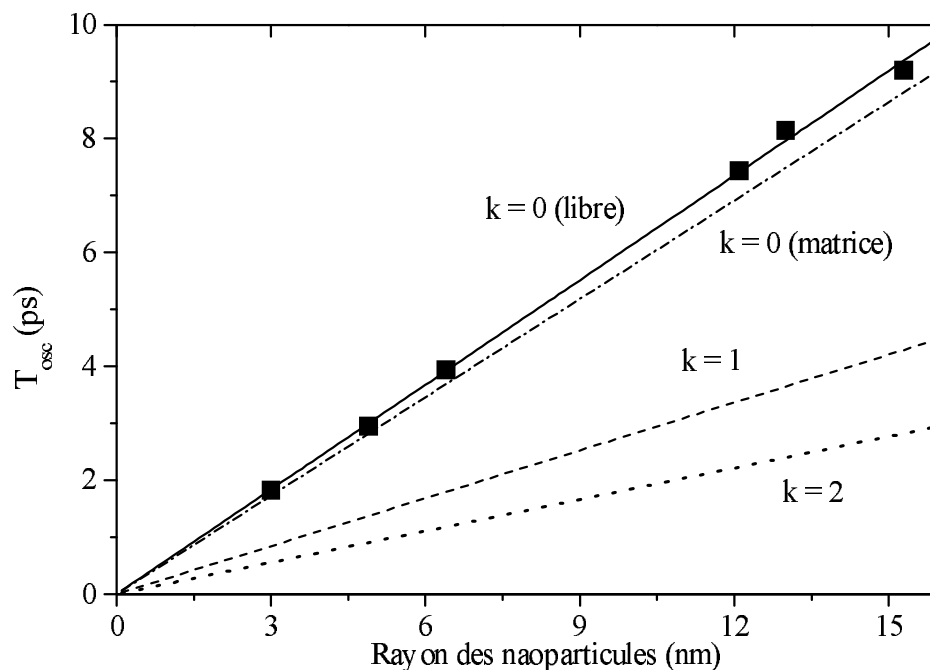


Figure V-7 : Période des oscillations observées (carrés) en fonction du rayon des nanoparticules d'argent (en matrice de verre). Les droites représentent les périodes calculées pour le mode radial ($k = 0$, trait plein, $k = 1$ tirets, $k = 2$ pointillés) pour une sphère libre. La courbe en trait-point représente la période du mode radial fondamental calculé pour une matrice $50\text{BaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$.

La période du mode radial fondamental calculée pour une particule libre reproduit plus fidèlement les résultats expérimentaux que celle prenant en compte l'influence de la matrice. Bien que faible, cette déviation est significative, la précision sur les mesures étant de l'ordre de 5%. Une origine possible de cette déviation provient du fait que le modèle utilisé pour calculer les fréquences propres suppose un milieu isotrope. Ce n'est pas le cas des cristaux d'argent et nous avons utilisé les valeurs moyennes des vitesses du son dans l'argent (polycristallin). L'écart entre les valeurs extrêmes des vitesses du son suivant la direction de propagation atteint 14 %. Les modes propres de déformation des particules ne sont donc pas parfaitement sphériques et leurs fréquences propres diffèrent légèrement des valeurs moyennes calculées ici. La résolution de l'équation de Navier dans ce contexte n'a pas été réalisée et, en première approximation, nous avons évalué l'amplitude de cet effet en déterminant les valeurs de la fréquence du mode de respiration d'une sphère isotrope pour les valeurs extrêmes des vitesses du son (Figure V-8).

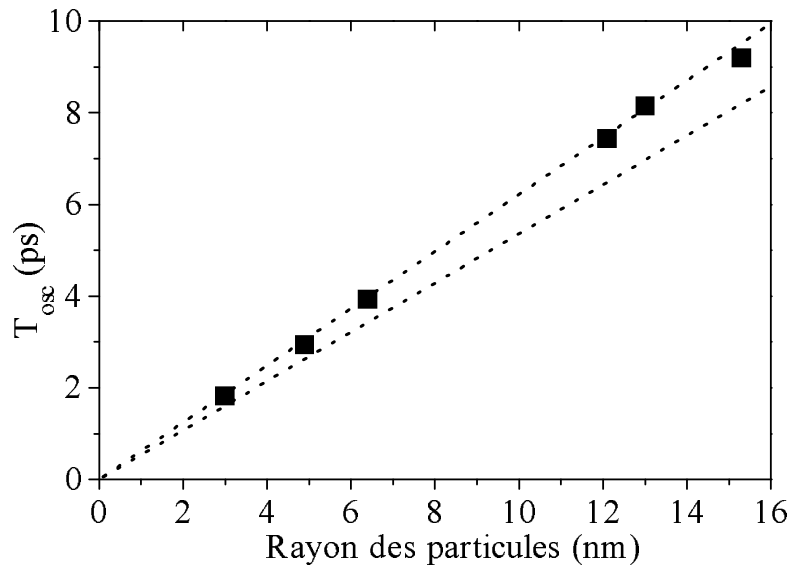


Figure V-8 : Période du mode radial fondamental pour une sphère d'argent dans une matrice de verre BaO-P₂O₅ en fonction de son rayon, calculées avec les valeurs extrêmes des vitesses du son dans l'argent (évaluation de l'erreur maximale induite par l'anisotropie du milieu). Les carrés sont les périodes mesurées.

L'anisotropie de l'argent paraît donc suffisante pour expliquer la déviation entre résultats théoriques et expérimentaux. Cette déviation ne nous permet donc pas d'obtenir d'autres informations sur l'interface particule/matrice à partir des mesures de fréquence.

3. Mécanisme d'excitation cohérent

Dans nos expériences, l'énergie de l'impulsion de pompe est injectée sélectivement dans le gaz d'électrons. Le mouvement de vibration du réseau est donc lancé par interaction entre le gaz d'électrons et le mode radial fondamental, interaction qui peut être soit directe soit indirecte^[143] (Figure V-9).

Un mécanisme direct correspond à un couplage direct des électrons excités avec le mode de respiration et correspond donc à une excitation transitoire de ce mode (sur une échelle de temps de l'ordre de τ_{e-ph}). Le second, mécanisme indirect, correspond à un transfert non sélectif de l'énergie du gaz d'électrons vers l'ensemble des modes du réseau. Cet effet induit une dilatation du réseau qui lancera le mode de respiration. En utilisant le modèle simple d'un pendule, le premier mécanisme correspond à une force transitoire et le second à un changement de position d'équilibre (Figure V-9). Les dynamiques de ces deux processus sont très différentes et leurs contributions peuvent être séparées en analysant la phase des oscillations observées. Il est à noter que ces deux mécanismes ont lieu sur des temps beaucoup plus courts

que la période d'oscillation T_{osc} . Les mouvements des différentes particules, même de tailles légèrement différentes seront donc lancés en phase.

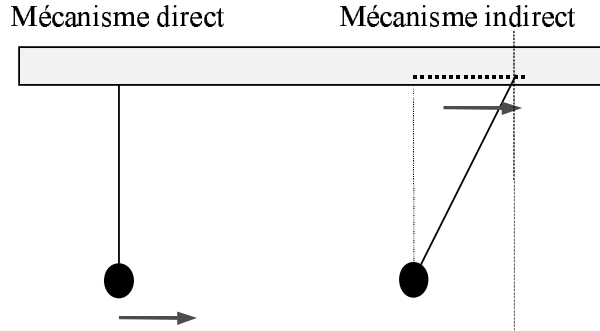


Figure V-9 : Deux mécanismes d'excitation des oscillations

a. Modélisation

Seul le mode radial fondamental étant observé, nous avons modélisé son mouvement par celui d'un oscillateur harmonique amorti de pulsation propre ω_0 . Pour des impulsions infiniment courtes, nous pouvons écrire pour $t > 0$:

$$\ddot{x} + 2\frac{\dot{x}}{\tau_h} + \omega_0^2 x = F_D + F_I \quad (5.14)$$

où x représente le rayon des particules et où F_D et F_I sont les contributions directe et indirecte à l'excitation. L'équation étant linéaire, les vibrations dues à chacun des mécanismes se superposent.

Le mécanisme direct est équivalent à une force transitoire apparaissant lorsque le gaz d'électrons est porté hors d'équilibre et s'atténuant avec le transfert de l'énergie des électrons vers le réseau.

$$F_D = \omega_0^2 x_0^D e^{-t/\tau_{e-ph}} \quad (5.15)$$

Pour un amortissement faible $((\omega_0 \tau_h)^2 \ll 1)$, la partie oscillante de la solution de (5.14) due à cette contribution peut s'écrire :

$$x_D(t) = \frac{\omega_0 x_0^D \tau_{e-ph}}{\sqrt{1 + (\omega_0 \tau_{e-ph})^2}} e^{-t/\tau_h} \sin(\omega_0 t - \varphi_D) \quad (5.16)$$

$$\text{avec} \quad \varphi_D = \arctan\left(\frac{\omega_0}{1/\tau_{e-ph} - 1/\tau_h}\right) \quad (5.17)$$

L'amplitude de vibration due à ce mécanisme dépend du caractère transitoire de l'excitation c'est-à-dire des valeurs relatives de τ_{e-ph} et $1/\omega_0$. Lorsque $\omega_0\tau_{e-ph} \ll 1$, la force s'exerce pendant un temps court par rapport à la période de l'oscillation et l'excitation est peu efficace. Étant données les valeurs relatives de T_{osc} et de τ_{e-ph} , c'est ce qui se produit dans nos expériences. Ce type de mécanisme favorise donc les oscillations rapides.

Le temps d'amortissement des oscillations (cf. §.II.4) étant toujours beaucoup plus long que le temps électrons/phonons ($\tau_{e-ph} \ll \tau_h$), la phase des oscillations peut s'écrire :

$$\varphi_D \approx \arctan(\omega_0\tau_{e-ph}) \ll \pi/2. \text{ La réponse due au mécanisme direct est donc de type sinus.}$$

Le mécanisme indirect est associé au transfert rapide d'énergie dans les différents modes de vibration du réseau. Du fait de l'anharmonicité du potentiel inter-atomique, la nouvelle position moyenne de l'oscillateur est déplacée par rapport à sa situation initiale. (Ce phénomène correspond à la dilatation thermique lorsque tous les modes du réseau sont en équilibre thermique). L'énergie étant transférée en une durée bien plus courte que la demi période du mode fondamental, la sphère n'a pas le temps de se dilater pendant cette phase d'échauffement et se retrouve hors équilibre mécanique. Ce déplacement de la taille d'équilibre est réalisé au même instant dans toutes les particules ; leurs oscillations sont donc amorcées de façon cohérente. Ce mécanisme peut être décrit par la force équivalente suivante :

$$F_I = \omega_0^2 x_0^I (1 - e^{-t/\tau_{e-ph}}) \quad (5.18)$$

La partie oscillante de la solution de l'équation (5.14) associée à ce mécanisme est :

$$x_I(t) = -\frac{x_0^I}{\sqrt{1 + (\omega_0\tau_{e-ph})^2}} e^{-t/\tau_h} \cos(\omega_0 t - \varphi_I) \quad (5.19)$$

$$\text{avec} \quad \varphi_I = \arctan\left(\frac{1}{\omega_0\tau_h} + \frac{\omega_0}{1/\tau_{e-ph} - 2/\tau_h}\right) \quad (5.20)$$

Dans ce cas, le mouvement correspond à une oscillation de la taille de la particule autour de sa nouvelle valeur d'équilibre (*Figure V-9*). La position initiale, c'est-à-dire l'ancienne position d'équilibre, correspond à un maximum d'amplitude ; l'oscillation est de type cosinus. Contrairement au mécanisme direct, le mécanisme indirect correspond à une force appliquée pendant un temps long ; il est donc plus efficace lorsque la période du mode diminue.

Comme la période des oscillations dépend du rayon des particules, l'importance relative des deux types de mécanisme varie suivant la taille des particules.

b. Comparaison avec les résultats expérimentaux

La phase des oscillations peut être estimée théoriquement en utilisant le modèle précédent incluant les deux forces F_I et F_D et en supposant que le signal mesuré est proportionnel à $x_I + x_D$. La dépendance de τ_{e-ph} en fonction du rayon des particules a été déterminée au Chapitre IV et celle de τ_h sera discutée au paragraphe II.4. Les résultats sont portés sur la *Figure V-10* où on a supposé des amplitudes relatives des deux forces constantes ($x_0^D/x_0^I = cste$). La durée réelle des impulsions a été prise en compte, en convoluant la réponse calculée avec la corrélation croisée pompe/sonde.

La phase calculée est en très bon accord avec celle déterminée expérimentalement dans des nanoparticules d'argent en matrice vitreuse. Pour les grands rayons, (typiquement, $R > 10$ nm), le mécanisme indirect domine nettement. Pour des rayons plus petits, la contribution du mécanisme direct augmente, en accord avec la discussion qualitative du paragraphe précédent. En effet, la période des modes (et donc le caractère transitoire de l'excitation directe) diminue avec le rayon des nanoparticules. Des résultats similaires ont été obtenus pour des nanoparticules entourées de thiols, en solution ou déposées sur un substrat (cf. §.II.5).

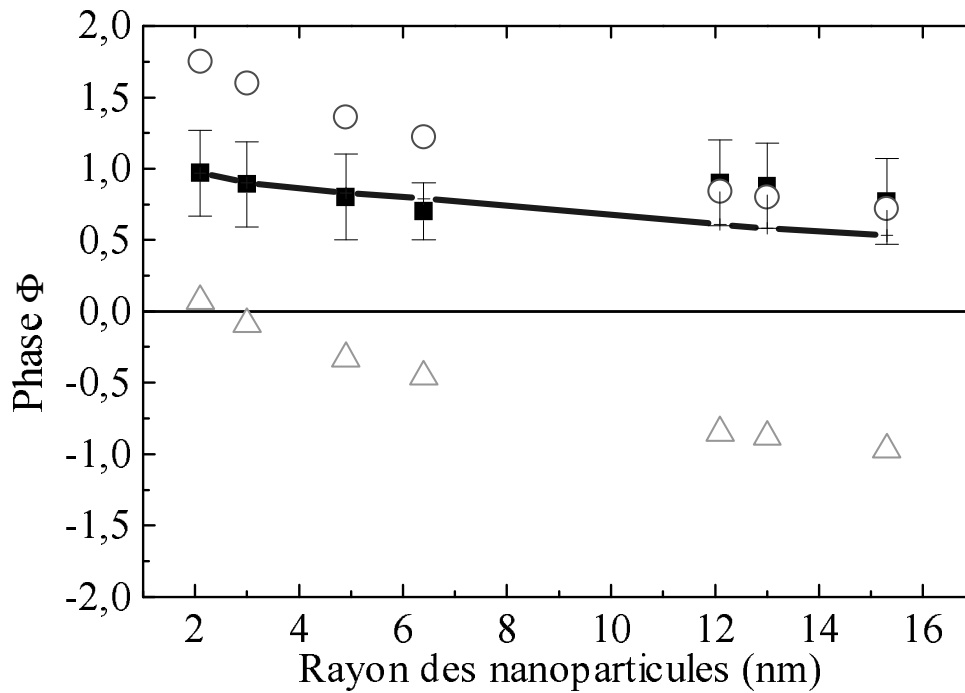


Figure V-10 : Phase des oscillations par rapport à un cosinus pur. Les carrés noirs représentent les valeurs expérimentales pour des nanoparticules d'argent dans une matrice vitreuse. Les cercles représentent les phases calculées pour le mécanisme indirect seul, les triangles pour un mécanisme direct seul. La ligne pleine est la phase calculée en tenant compte des deux contributions et en prenant une amplitude relative des mécanismes direct ou indirect indépendante du rayon des particules et égale à la valeur déduite pour $R=2\text{nm}$.

L'importance relative de ces deux mécanismes, peut être mise en évidence de manière plus nette en écrivant le signal total sous la forme :

$$x(t) = x_D(t) + x_I(t) \propto [-\cos(\omega_0 t - \varphi_I) + \beta \sin(\omega_0 t - \varphi_D)] \quad (5.21)$$

Le paramètre β , mesure le poids relatif du processus direct et du processus indirect. Ce coefficient est accessible à l'expérience en utilisant les valeurs calculées de φ_I et φ_D . La dépendance en taille de ce même paramètre a été calculée en utilisant $x_0^D/x_0^I = 0,32$; elle est portée sur la Figure V-11. Cette valeur est déterminée en identifiant les valeurs expérimentales et théoriques de β pour $R = 2,1 \text{ nm}$ (rayon pour lequel les contributions directes et indirectes sont comparables et donc pour lequel β est le mieux défini).

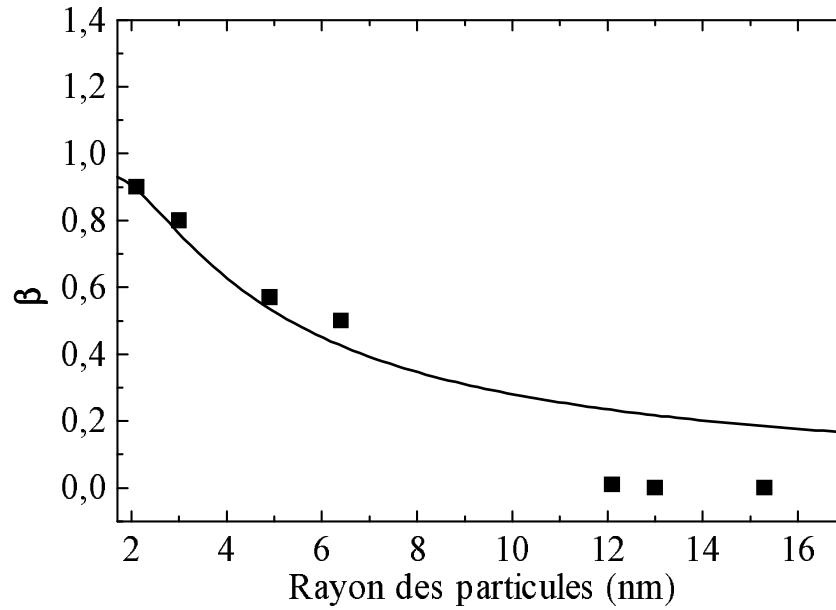


Figure V-11 : Poids relatifs β des mécanismes direct et indirect en fonction du rayon des nanoparticules. Les carrés noirs sont les points expérimentaux. La ligne continue est la valeur calculée en supposant $x_0^D/x_0^I = 0,32$ constant, correspondant au cas expérimental $R = 2,1$ nm.

L'accord avec les points expérimentaux est très bon pour les particules de rayon inférieur à 7 nm, mais ce modèle surestime la contribution du mécanisme direct pour les particules les plus grosses.

Les deux mécanismes envisagés sont liés à la dilatation thermique des particules et correspondent à sa contribution électronique (mécanisme direct) ou à celle du réseau (mécanisme indirect). Leur amplitude relative (x_0^D/x_0^I) peut donc être estimée grâce à la théorie de la dilatation thermique des métaux^[18]. Cette théorie a été généralisée aux situations hors équilibre thermique pour interpréter les expériences de génération d'impulsions acoustiques cohérentes par excitation ultra rapide d'électrons dans des films^{[144], [145]}. En utilisant cette approche, les forces F_D et F_I s'écrivent :

$$F_{D,I} = \gamma_{e,L} \Delta E_{e,L} \quad (5.22)$$

où ΔE_e et ΔE_L représentent les excès d'énergie du gaz d'électrons et du réseau après l'excitation optique. Les dépendances temporelles impliquées par (5.22) sont identiques à celles des équations (5.15) et (5.18). γ_e et γ_L sont les paramètres de Grüneisen électronique et cristallin avec, pour l'argent massif^[146] : $\gamma_e \approx 1$ et $\gamma_L \approx 2,4$. Aux temps courts, l'énergie est majoritairement stockée dans le gaz d'électrons, alors qu'aux temps longs, en situation

thermalisée, elle se trouve presque entièrement transférée au réseau, car la capacité thermique de ce dernier est 100 fois plus importante que celle des électrons. On a donc $\Delta E_e(t \approx 0) = \Delta E_L(t > 5 \text{ ps})$. En négligeant finalement les transferts d'énergie de la particule vers la matrice sur les échelles de temps qui nous intéressent, on obtient :

$$x_0^D / x_0^I = \gamma_e / \gamma_L \approx 0,42 \quad (5.23)$$

Cette valeur est significativement plus grande que la valeur expérimentale. L'accord est meilleur si l'on prend $\gamma_e = 2/3$, valeur correspondant à un gaz d'électrons libres qui conduit alors à : $x_0^D / x_0^I \approx 0,28$. La surestimation théorique de l'importance du mécanisme direct pour les grosses nanoparticules semble donc être liée à une variation du rapport γ_e / γ_L des paramètres de Grüneisen avec la taille des particules. D'autres effets peuvent cependant contribuer à la variation de la phase des oscillations. En particulier, une faible excitation des modes de vibration d'ordres supérieurs ne peut être exclue et pourrait conduire à une distorsion de phase.

c. Relation entre la grandeur vibratoire $x(t)$ et le changement de transmission

La grandeur $x(t)$ utilisée dans le modèle précédent correspond au changement de rayon de la particule. Lorsque $x(t) > 0$, les résultats expérimentaux montrent que la résonance plasmon de surface se déplace vers le rouge. En examinant la formule (1.44) qui donne la position de cette résonance, on déduit que deux causes peuvent être à l'origine de ce déplacement.

La pulsation plasma peut avoir diminué par suite de la baisse de la densité électronique moyenne n_e lors de l'augmentation de volume de la particule ou parce que la masse effective des électrons de conduction a changé. Le déplacement de la RPS peut aussi être dû à une modification de la structure de bandes du métal lors de la dilatation. Les atomes s'écartant les uns des autres, la distance énergétique entre les bandes diminue et donc ε_1^{ib} augmente, conduisant aussi à un déplacement vers le rouge de la RPS. L'étude des oscillations acoustiques ne permet donc pas de trancher entre ces deux effets^[147].

4. Modes de vibration des nanoparticules : amortissement des oscillations

L'intérêt principal des études résolues en temps des modes de vibration des nanosphères est qu'elles permettent d'analyser l'amortissement, ce qui n'a pas pu être réalisé par des techniques résolues en fréquence. L'amortissement des oscillations a deux origines.

L'un, de type inhomogène, est dû à la distribution en taille et donc à la distribution de la fréquence propre d'oscillation des particules. Après leur excitation en phase, chacune des particules évolue avec sa propre fréquence ce qui conduit à un déphasage progressif de leurs mouvements et donc à un brouillage du signal moyen. Cet effet est d'autant plus important que la distribution en taille est large.

Le second processus est intrinsèque aux particules (processus homogène). Son origine a été discutée au § 1.2.c. Il est dû au couplage mécanique entre les particules et la matrice qui est responsable un transfert d'énergie acoustique de la particule vers la matrice. Ce mécanisme est intéressant car il dépend de la qualité du couplage acoustique et donc de l'interface particule/matrice.

Un troisième processus, dû à la redistribution interne de l'énergie et au déphasage du mode radial par interaction avec les autres degrés de liberté de la particule pourrait aussi intervenir. Ce processus est très sensible au nombre d'occupation des différents modes et donc à la température de l'échantillon. Les mesures réalisées pour une température $T_L = 80$ K n'ont montré aucun changement du temps d'amortissement des oscillations et permettent d'exclure ce mécanisme.

Connaissant par une mesure directe en microscopie électronique la distribution en taille des échantillons, nous allons pouvoir extraire de l'amortissement global la partie homogène et étudier ses caractéristiques. Nous avons supposé que chaque classe de nanoparticules de rayon R_i donne une contribution de type sinusoïdal au signal moyen avec un poids relatif C_i égal au nombre relatif des particules de chaque classe, multiplié par leur contribution relative

au signal optique ($\propto R_i^3$) : $C_i = \frac{N_i}{N_{tot}} \frac{R_i^3}{R^3}$. Pour prendre en compte le fait que les grosses parti-

cules ont une absorption optique plus importante que les petites (1.42), c'est le rayon optique (racine cubique de la moyenne des cubes) qui doit être utilisé. L'utilisation du rayon moyen habituel donne en fait des résultats identiques car la dispersion en taille des échantillons est faible. (Par exemple, pour l'échantillon Ag1015, le rayon moyen est de 12,56 nm et le rayon optique moyen de 12,61 nm). L'amortissement homogène peut alors être pris en compte en introduisant un temps τ_h pour chaque particule et le signal total est donc modélisé par :

$$s_R(t) = \sum_{R_i} C_i e^{-t/\tau_h(R_i)} \cos[\omega_{00}(R_i)t - \phi(R_i)] \quad (5.24)$$

Dans cette expression, les dépendances en taille du temps d'amortissement homogène τ_h et de la phase sont pris en compte. Cette dernière peut être négligée car, ne dépendant pas du temps, elle sera juste responsable d'une atténuation globale du signal (déphasage des différentes composantes), mais n'influera pas sur la dépendance temporelle de celui-ci. La dépendance en taille de τ_h peut être introduite en supposant a priori $\tau_h(R_i) \propto R_i$ (cf. I.2.c). En évaluant numériquement cette expression dans le cas de nos échantillons, nous avons observé que pour une distribution en taille étroite, cette dépendance peut être négligée. Nous utiliserons donc directement la valeur moyenne de τ_h sur la distribution. La fonction effective s'écrit finalement :

$$s_R(t) = e^{-t/\tau_h(R)} \sum_{R_i} C_i \cos[\omega_{00}(R_i)t - \varphi_R] \quad (5.25)$$

En utilisant l'expression (5.25) pour réaliser des ajustements numériques des résultats expérimentaux, nous avons pu extraire les temps d'amortissement homogène du mode radial fondamental. Dans le cas de nos échantillons en matrice vitreuse, la contribution inhomogène est relativement faible (moins de 30 %) et l'amortissement homogène domine la réponse. τ_h peut donc être déterminé précisément et les résultats sont reportés sur la *Figure V-12*.

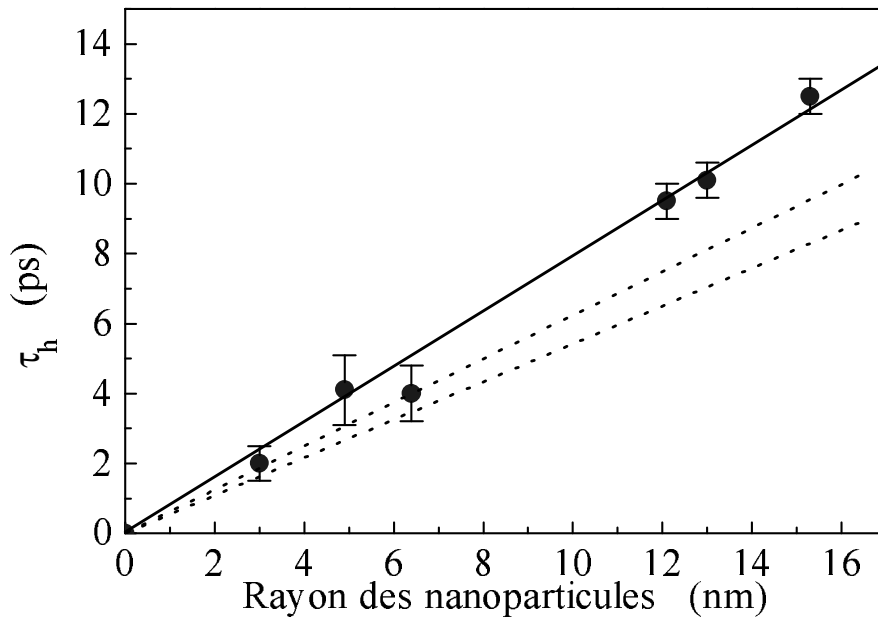


Figure V-12 : Amortissement homogène du mode radial fondamental de nanoparticules d'argent dans une matrice de verre en fonction de leur rayon. Les courbes en pointillés représentent l'amortissement calculé pour le modèle d'une sphère en contact mécanique parfait avec une matrice 50BaO-50P₂O₅ pour les valeurs extrêmes des vitesses du son dans l'argent du fait de l'anisotropie.

Une dépendance linéaire de τ_h en fonction du rayon est obtenue, en accord avec le modèle décrit au §.I.2.c. Le taux d'amortissement mesuré est cependant plus faible que prévu avec un écart de l'ordre de 35% pour les nanoparticules les plus grosses. Contrairement aux mesures relatives à la période, l'anisotropie des vitesses du son dans l'argent ne permet pas d'expliquer cet écart (*Figure V-12*). Pour les petites nanoparticules, la détermination de τ_h est beaucoup moins précise du fait de leur fort amortissement et du faible nombre de périodes observables.

Ces résultats montrent que le modèle d'une particule en contact mécanique parfait avec une matrice, bien qu'en bon accord qualitatif (et en ordre de grandeur) avec les mesures, ne permet pas de reproduire l'amplitude de l'amortissement mesuré. Une explication possible est reliée à la différence structurale entre le métal (cristallin) et le verre (amorphe) qui permet d'envisager un couplage mécanique intermédiaire, résultant d'une mauvaise qualité de l'interface verre/métal. Nous nous sommes attachés à étudier l'influence de l'interface métal/matrice sur l'amortissement du mode radial, à la fois en changeant la nature de la matrice (particules en solution ou déposées), ou en modifiant la qualité de l'interface à haute pression (cf. §. III).

5. Particules en suspension colloïdale ou déposées en surface

Les méthodes de synthèse chimique des nanoparticules permettent de préparer des nanoparticules en suspension colloïdale ou déposées sur un substrat. Cette flexibilité ouvre des perspectives intéressantes pour l'étude du rôle de l'environnement sur les propriétés, et en particulier l'amortissement, des modes acoustiques des nanoparticules. Dans le cas d'une suspension colloïdale, les constantes élastiques et les densités du milieu environnant sont très différentes de celles de la matrice en verre BaO-P₂O₅ utilisée jusqu'ici. L'impédance acoustique de la matrice est alors fortement désaccordée par rapport à celle de l'argent et devrait conduire à un très faible amortissement homogène (*Figure V-3*). Ce devrait également être le cas pour les particules déposées qui se rapprochent d'un système « libre ».

La partie oscillante du changement de transmission obtenu avec un échantillon de particules de 2,4 nm de rayon moyen, déposées sur un substrat de verre est présentée sur la *Figure V-13*. Les particules sont entourées de thiols qui évitent leur agrégation et les protègent de l'oxydation. Comme précédemment, une excitation infrarouge et une fréquence de sonde proche de la résonance plasmon de surface sont utilisées.

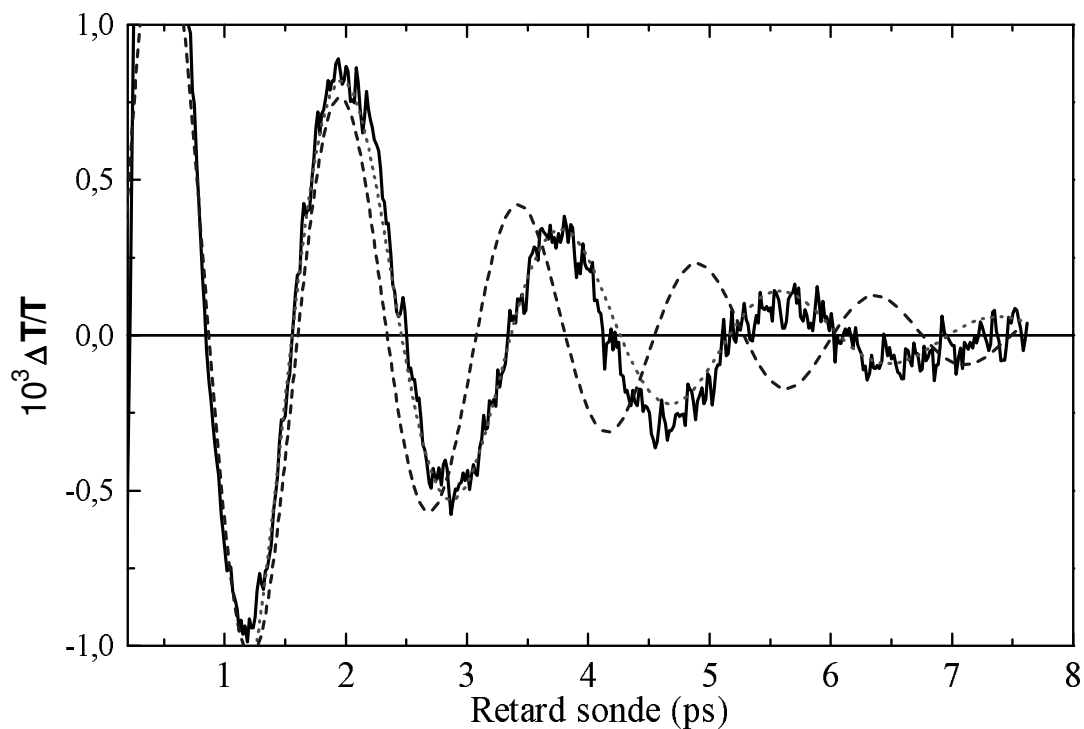


Figure V-13 : Changement de transmission mesuré dans des nanoparticules de 2,4 nm de rayon moyen, entourées de thiols et déposées sur un substrat de verre. La courbe en pointillés est obtenue en utilisant la fonction d'ajustement effective (5.13). La courbe tirée est l'allure calculée des oscillations pour la valeur théorique de la période correspondant au rayon des particules. On a utilisé l'amortissement effectif déduit de cette mesure.

Il est intéressant de comparer cette réponse à celle obtenue pour les mêmes particules, en suspension colloïdale (*Figure V-14*). Les parties oscillantes des changements de transmission sont similaires, avec des périodes d'oscillations ($T_{osc} = 1,78$ ps) identiques et des taux d'amortissement très proches ($\tau_{eff} = 2,5$ ps). (Le taux de bruit un peu plus élevé dans les cas des colloïdes est dû à la faible concentration et aux problèmes de convection inhérents aux échantillons liquides.) Le taux d'amortissement est défini moins précisément dans les colloïdes à cause du plus faible rapport signal à bruit.

Contrairement au cas de la matrice vitreuse, la période mesurée des oscillations ne correspond pas à celle calculée pour le mode radial fondamental d'une sphère de rayon 2,4 nm en appliquant la formule (5.12), ni pour les autres modes. La période trouvée expérimentalement est environ 15 % plus grande que la valeur théorique ce qui correspond à une déviation bien supérieure à l'incertitude sur la mesure (5% environ) (*Figure V-13*).

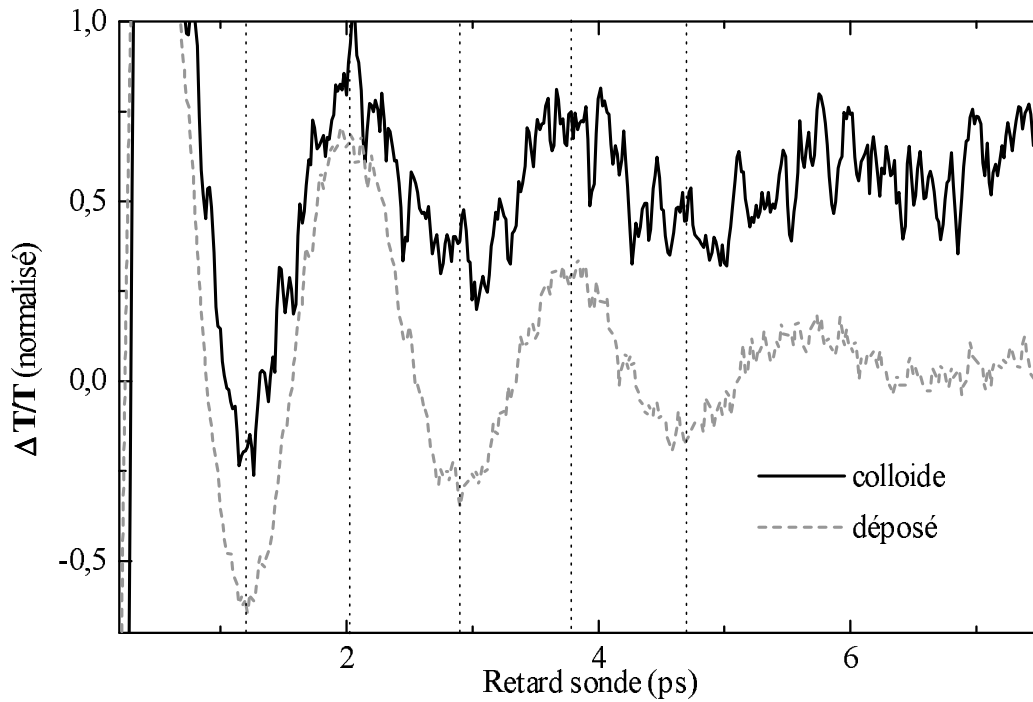


Figure V-14 : Partie oscillante du changement de transmission mesuré dans des nanoparticules d'argent de 2,4 nm de rayon moyen entourées de thiols en suspension colloïdale (trait plein) et pour un dépôt sur substrat de verre en faible concentration (pointillés). Les deux courbes sont décalées verticalement.

Nous avons attribué cet effet aux molécules de thiols adsorbées à la surface de la particule. Celles-ci sont entraînées lors du mouvement de contraction/dilatation de la sphère et représentent une masse supplémentaire à déplacer. En prenant un modèle simple d'oscillateur harmonique mécanique, la pulsation est liée à la masse m et à l'élasticité k par une relation du type : $\omega = \sqrt{k/m}$. Une augmentation de masse Δm entraîne donc une augmentation de la période ΔT donnée par :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} \quad (5.26)$$

ce qui correspond qualitativement au sens du déplacement de la période observé. Plus quantitativement, nous pouvons estimer la masse supplémentaire due aux thiols.

La surface effective occupée par une molécule de dodécane-thiol a été estimée à $16 \pm 2 \text{ \AA}^2$ avec un taux de couverture 80 % (± 10) de la surface des particules d'argent^[148]. La masse molaire du dodécane-thiol étant de $202,4 \text{ g.mol}^{-1}$ ($3,36 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ par molécule), le rapport α

entre la masse des molécules de thiols tapissant la surface et la masse de la particule métallique de rayon R est donné par : $\alpha = 0,45/R$, où le rayon est exprimé en nanomètres. L'erreur estimée sur cette valeur est de 26%. Pour nos échantillons (particules de 2,4 nm de rayon), on trouve $\alpha = 0,2$ ce qui correspond à un accroissement de période de $10 (\pm 2) \%$, en supposant que les thiols suivent parfaitement le mouvement d'oscillation de la particule. Cette valeur est cohérente avec la déviation observée, mais cette interprétation reste cependant qualitative, le mouvement des thiols n'étant pas libre. Un traitement plus correct, prenant en compte les propriétés du système couplé sphères + thiols serait nécessaire. La modélisation du système est cependant très complexe, du fait, notamment, de son absence de symétrie.

Pour confirmer le rôle des molécules adsorbées, il serait intéressant de pouvoir mener des expériences similaires avec des particules entourées de thiols possédant sur une chaîne carbonée plus longue, et donc de masse plus élevée, ou sur des particules de rayons très différents (observation possible d'une loi en $1/R$ pour le décalage en fréquence, traduisant la variation du rapport volume/surface lorsque la taille des particules varie).

L'amortissement effectif des oscillations dans ces deux échantillons est nettement plus faible que pour les échantillons à matrice de verre. Cependant, le seul amortissement inhomogène obtenu en calculant la somme des contributions dues à chaque classe de particules est insuffisant pour reproduire les résultats expérimentaux (*Figure V-15* et *Figure V-16*). La contribution homogène résiduelle est de l'ordre de $\tau_h \approx 8$ ps. Ce temps est environ 3 à 4 fois plus lent que pour des particules de rayon comparable dans une matrice de verre (cf. §II-4). Ce résultat est en bon accord qualitatif avec le fait que la matrice (liquide) réalise une très mauvaise adaptation d'impédance acoustique avec les particules métalliques. (Dans le cas des particules déposées en surface l'amortissement résiduel est dû à un faible couplage acoustique vers le substrat ou vers des modes collectifs de l'ensemble des particules.) L'évaluation du taux d'amortissement homogène par résolution numérique de l'expression (5.10) dans le cas d'une matrice d'eau liquide ($v_L = 1500 \text{ m.s}^{-1}$), conduit à une valeur de 11 ps cohérente avec la valeur expérimentale compte tenu des erreurs liées à sa détermination. En particulier, contrairement au cas de la matrice vitreuse, le processus inhomogène donne ici la contribution dominante et le mécanisme homogène apparaît comme une contribution résiduelle. La valeur de τ_h est donc très sensible à l'évaluation de la contribution inhomogène, c'est-à-dire à la détermination précise de la distribution en taille de l'échantillon. La présence de thiols à la surface de la particule peut également modifier l'amortissement observé.

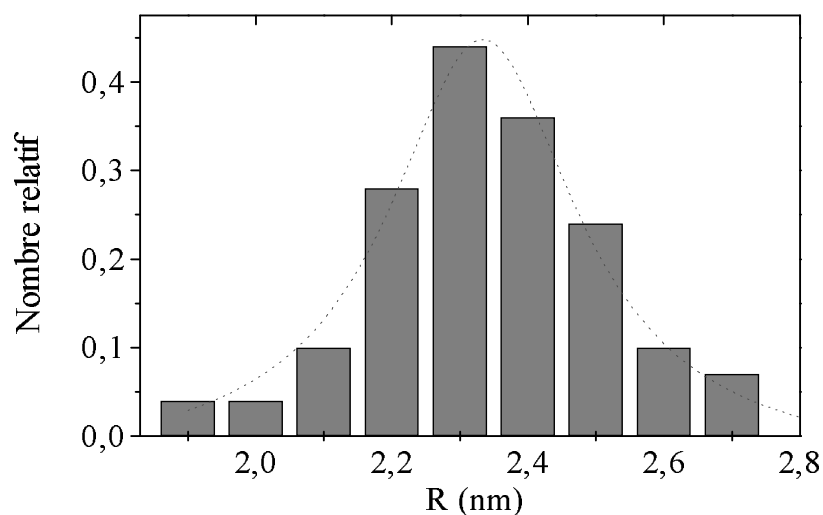


Figure V-15 : Histogramme de la distribution en taille des nanoparticules d'argent en solution ou déposées. La valeur moyenne du rayon est 2,4 nm et l'écart type 0,2 nm. Un ajustement lorentzien est donné en pointillés.

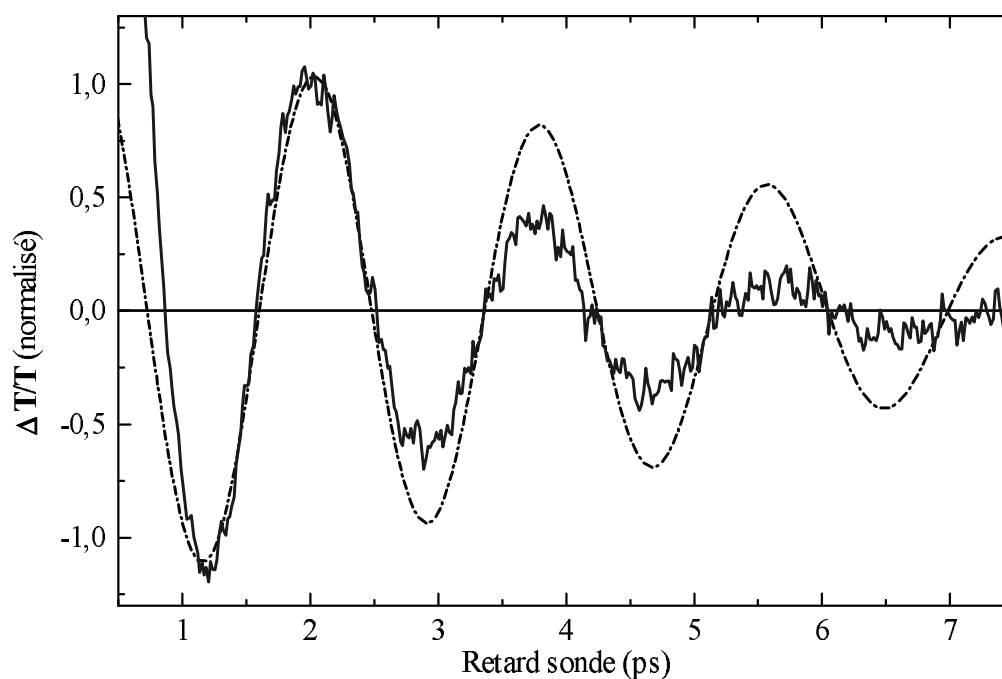


Figure V-16 : Partie oscillante du changement de transmission pour des nanoparticules de rayon $R = 2,4$ nm déposées sur un substrat. La courbe (tirets-points) est obtenue par somme des contributions de chaque classe de particules (cf. histogramme) (expression (5.25) en négligeant l'amortissement homogène ($\tau_h \rightarrow +\infty$)).

III- Étude des vibrations acoustiques pour un échantillon de nanoparticules soumis à des hautes pressions

Les mesures précédentes ont montré que la nature de la matrice joue un rôle essentiel dans l'efficacité de l'amortissement de la vibration acoustique des nanoparticules. La nature de l'interface et sa qualité sont certainement des paramètres importants également. Dans le cas d'une matrice vitreuse, nous avons vu que l'amortissement mesuré est significativement plus faible que celui calculé pour une interface parfaite (entre deux milieux homogènes). Nous avons donc tenté de modifier cette interface en soumettant ce type d'échantillons à de fortes pressions.

1. Principe d'une cellule à haute pression

La cellule à haute pression que nous avons utilisée est décrite sur la *Figure V-17*. Elle est constituée de deux diamants dont les faces planes, obtenues par clivage, sont en regard. Ils enserrant une lamelle métallique percée en son centre d'un trou d'une centaine de micromètres dans lequel est placé l'échantillon. Cette rondelle est soit en bronze soit en acier, suivant le domaine de pressions que l'on souhaite atteindre. L'acier étant moins malléable, il supporte des pressions plus élevées avant de se déformer. Une membrane déformable en bronze, reliée par l'intermédiaire d'un détendeur à une bouteille d'azote sous pression (80 bar), presse sur la face externe de l'un des diamants. Le rapport des surfaces entre cette membrane et la face interne des diamants donne le rapport des pressions obtenues. Pour la cellule que nous avons utilisé, il est de l'ordre de 800 à 1000.

Le trou de la rondelle est rempli d'un liquide qui transfère la pression hydrostatique à l'échantillon et rend la compression isotrope. Il est constitué d'un mélange de 80% de méthanol et de 20% d'éthanol. Ce mélange a été choisi pour sa transparence optique jusqu'à de hautes pressions (pas de transition de phase avant 110 kbar).

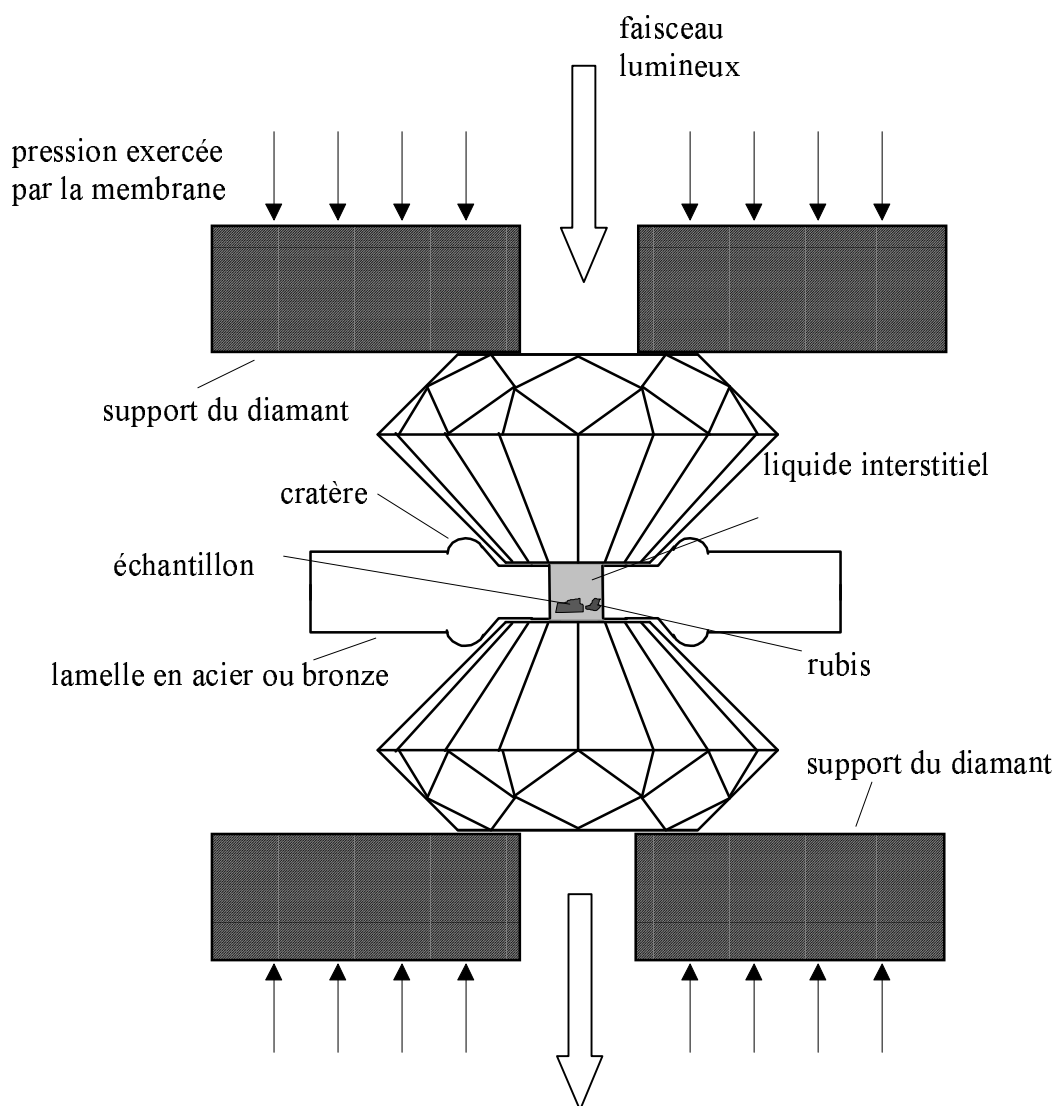


Figure V-17 : Schéma de principe d'une enclume à diamants à haute pression. L'échantillon ($\sim 50 \mu\text{m}$) se trouve dans le cratère creusé dans un joint métallique rempli du mélange hydrostatique méthanol/éthanol. L'ensemble est comprimé par les faces clivées des diamants eux-mêmes pris en enclume entre le bâti et une membrane déformable non représentée ici. Ce dispositif permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 100 kBar.

Cette cellule a la particularité de permettre les mesures optiques en transmission. Les mesures de changement de transmission de l'échantillon placé dans l'enclume sont réalisées en envoyant les faisceaux lasers pompe et sonde à travers les diamants et en récupérant la lumière transmise à l'autre extrémité. La fenêtre de transparence des diamants utilisés permet d'envisager des mesures dans le spectre visible, jusque dans le bleu. L'absorption résiduelle des diamants est due aux impuretés ioniques qu'ils contiennent ; certains, dits diamants blancs, ont une fenêtre spectrale plus étendue, mais leur utilisation en joaillerie rend leurs prix

prohibitifs. De plus, pour les longueurs d'onde plus courtes que 400 nm les transitions interbandes sont responsables d'une forte augmentation de l'absorption dans tous les types de diamants (*Figure V-18*). Nos mesures nécessitant une impulsion de sonde dans cette gamme spectrale, la faible transmission des diamants réduit la sensibilité expérimentale et est responsable du taux de bruit relativement élevé observé au cours de ces mesures.

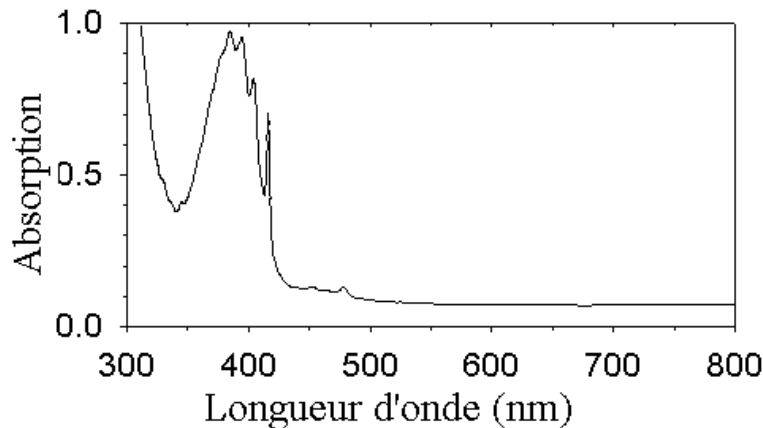


Figure V-18 : Spectre d'absorption d'un diamant de type « jaune » servant de fenêtre à la cellule haute pression.

2. Mesure de la pression qui règne dans la cellule

Il est impossible de déduire la pression régnant dans la cellule par simple proportionnalité avec la pression délivrée par le détenteur dans la membrane, car divers phénomènes d'hystérésis mécaniques (déformation des matériaux, frottements) rendent la réponse du système peu reproductible. La technique classique de mesure, pour les hautes pressions atteintes dans de telles enclumes (jusqu'à 150 kbar), consiste à insérer dans la cellule, à côté de l'échantillon, un petit fragment de rubis (de quelques dizaines de micromètres) qui est excité par un faisceau laser bleu (celui qui sert habituellement de sonde dans nos expériences) (*Figure V-19*). Une des raies du spectre de fluorescence du rubis se décale vers le bleu de façon quasi linéaire avec la pression sur toute la gamme considérée ; la mesure de sa fréquence permet donc une détermination *in situ* de la pression. La raie considérée est en fait un doublet situé à 692,7 nm et 694,2 nm pour une pression de 1 bar. Les deux raies se déplacent à raison de 0,03558 nm par kbar.

Les mesures du spectre de fluorescence du rubis sont effectuées avec un spectromètre à réseau équipé d'une barrette de photodiodes reliée à un système de numérisation. Le « bruit » apparent sur les spectres (*Figure V-20 (a)*) dû à la digitalisation par cette barrette, est filtré en utilisant une transformation de Fourier.

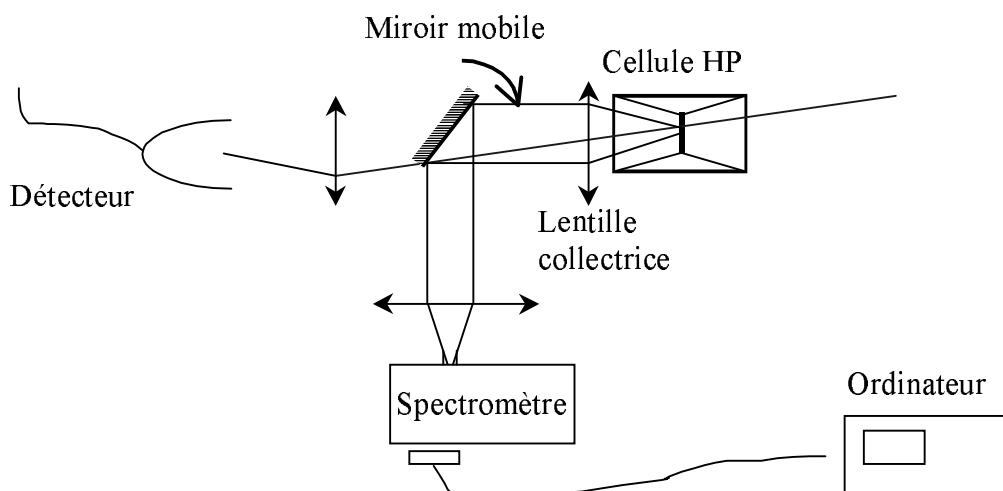


Figure V-19 : Modification du dispositif expérimental permettant de mesurer successivement la pression régnant dans la cellule puis le changement de transmission de l'échantillon avec le dispositif pompe/sonde classique.

La position des maxima est alors évaluée en calculant numériquement la dérivée du spectre filtré et en recherchant les zéros (Figure V-20 (b)). L'incertitude de mesure principale provient alors de l'angle avec lequel la lumière collectée entre dans le spectromètre provoquant un décalage éventuel du spectre. L'incertitude sur la mesure absolue de la pression a été évaluée à 5 kbar. Cependant, pour un ensemble de mesures réalisées en augmentant continûment la pression, les mesures relatives de pression sont plus précises (environ 1 kbar).

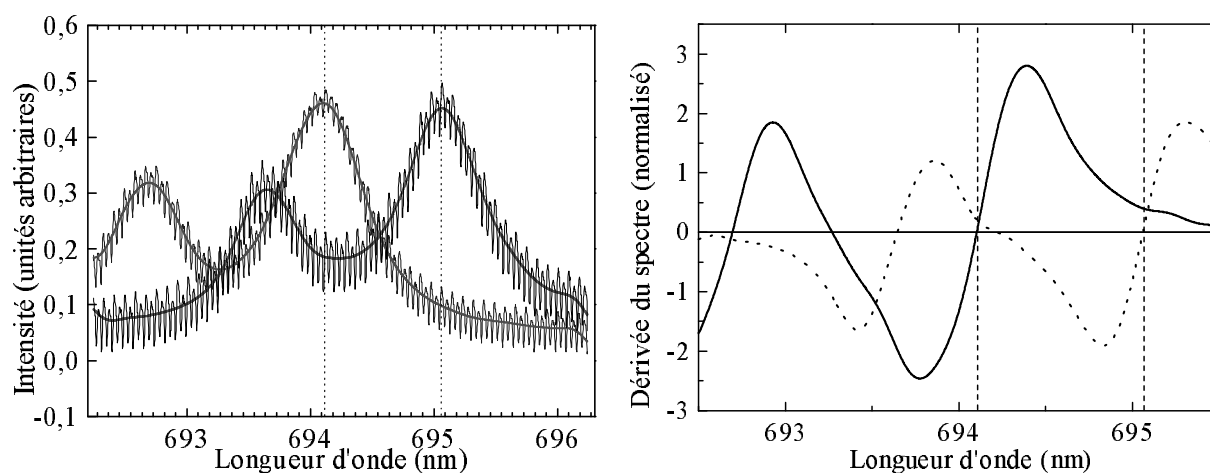


Figure V-20 : (a) Mesure de la pression régnant dans la cellule à l'aide du spectre de fluorescence du rubis. On a figuré ici un spectre correspondant à une pression de 28 kbar et un spectre de référence pris à pression atmosphérique. (b) Dérivées des spectres précédents

lissés et détermination des maxima ; Les positions des composantes sont indiquées par une ligne pointillée pour chaque pression.

3. Résultats expérimentaux

La Figure V-21 montre deux mesures de changement de transmission effectuées sur le même échantillon de nanoparticules de rayon 12,1 nm dans une matrice vitreuse à pression atmosphérique et la seconde à une pression de 53 kbar. La réponse électronique aux temps courts (et en particulier le temps de couplage électron/réseau τ_{e-ph}) est inchangée lorsque la pression augmente. L'évolution temporelle aux temps courts ne change donc pas avec la pression et seule la partie oscillante de $\Delta T/T$ est présentée pour une sonde à 430 nm et une excitation infrarouge à 860 nm. La courbe correspondant à $P=53$ kbar (pointillés) a été normalisée de sorte que la première demi alternance de l'oscillation ait la même amplitude que celle mesurée à $P=1$ bar (trait plein). La fréquence des oscillations est plus élevée à haute pression et les oscillations ne sont plus discernables au delà de la troisième demi alternance tandis qu'elles le sont au moins jusqu'à la sixième dans le cas de la pression atmosphérique : l'amortissement est plus important à haute pression. Pour analyser l'origine de ces effets, nous avons réalisé des études systématiques en fonction de la pression.

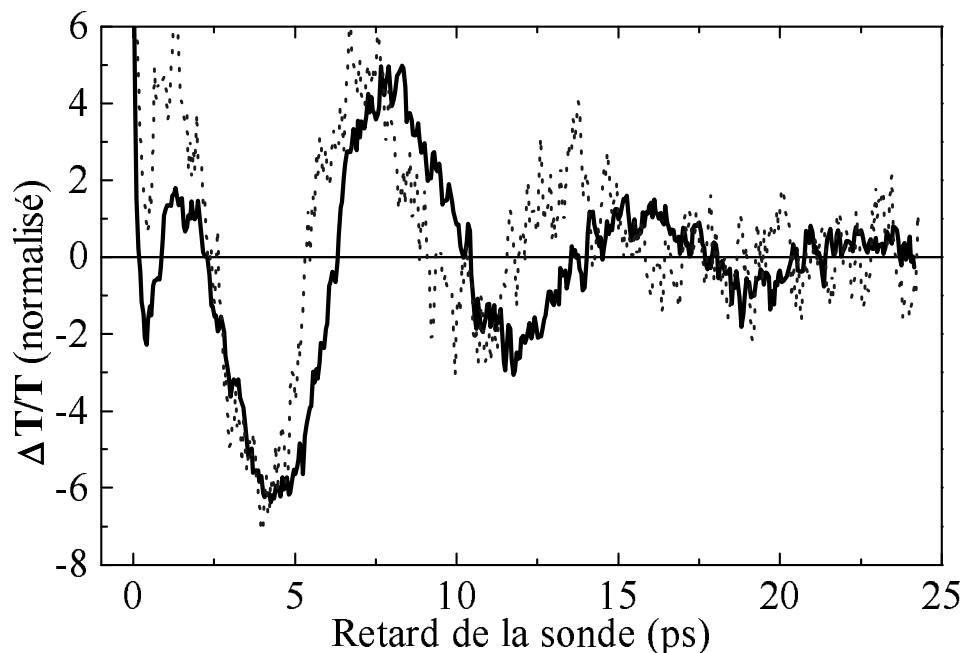


Figure V-21 : Partie oscillante du changement de transmission pour des nanoparticules d'argent de 12,1 nm de rayon dans une matrice de verre 50BaO-50P₂O₅, pour des pressions de $P=1$ bar (trait plein), et

$P=53$ kbar (pointillés). Les longueurs d'onde de sonde et de pompe sont de 430 et 860 nm respectivement.

a. Influence de la pression sur la fréquence des oscillations

La courbe présentant l'évolution de la fréquence des oscillations avec la pression est tracée sur la *Figure V-22* pour deux séries de mesures. Les points correspondant à chacune des deux séries peuvent être entachés d'une erreur sur la détermination absolue de la pression.

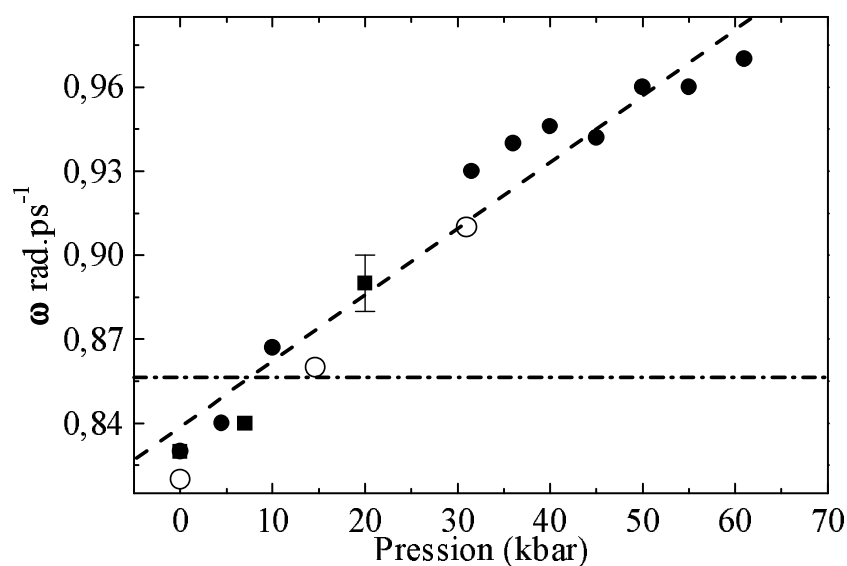


Figure V-22 : Évolution de la fréquence des oscillations en fonction de la pression. Les cercles pleins et les cercles évidés correspondent respectivement à la montée et à la descente en pression d'une première série de mesures ; les carrés à la montée en pression d'une seconde série de mesures. La ligne tiretée est un fit des points expérimentaux ; la ligne tirets-points représente la valeur de la pulsation calculée pour une sphère en contact mécanique parfait avec la matrice pour une pression de 1bar.

Pour les pressions maximales atteintes ici (de l'ordre de 60 kbar) les résultats des mesures effectuées en augmentant ou en diminuant la pression sont très similaires et aucun effet de mémoire n'est observable. (voir aussi *Figure V-24*). Les changements de fréquence sont relativement faibles ($\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx 14\%$ pour $\Delta P = 60$ kbar). Celle-ci varie linéairement avec la pression sur le domaine exploré.

b. Influence de la pression sur l'amortissement des oscillations

La procédure d'ajustement décrite au § II-4 (5.25). permet également d'extraire le temps d'amortissement homogène τ_h pour chaque valeur de la pression. Les résultats sont présentés sur la *Figure V-23*.

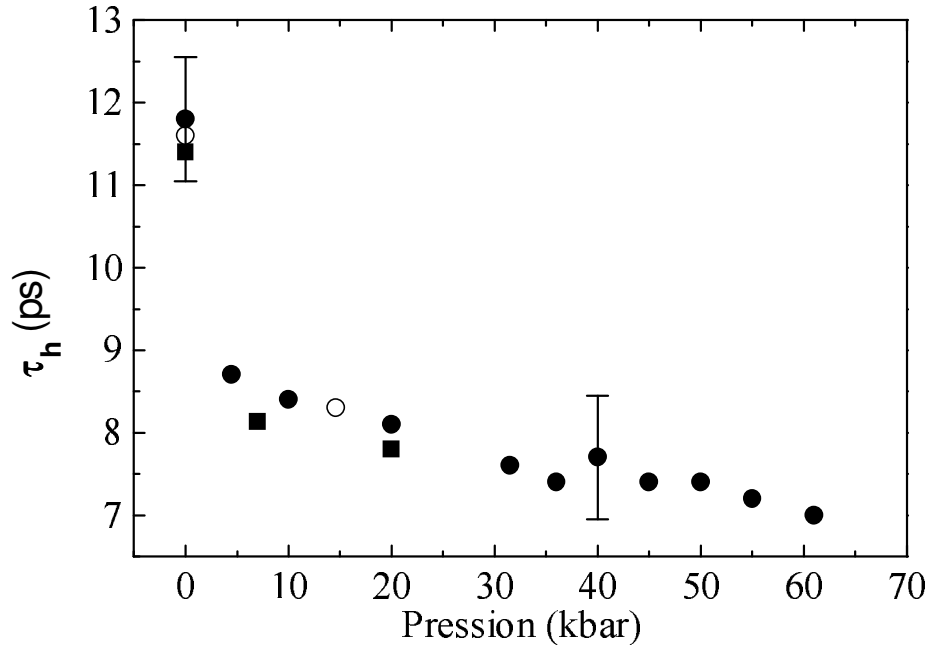


Figure V-23 : Évolution du temps d'amortissement homogène des oscillations dans des nanoparticules d'argent de rayon 12,1 nm en matrice vitreuse en fonction de la pression. Les cercles ouverts correspondent à la descente en pression. Les cercles pleins et les carrés correspondent à deux séries de mesures différentes.

L'évolution de l'amortissement homogène des oscillations avec la pression est très différente de celle de la fréquence. Le temps d'amortissement diminue très rapidement pour une faible augmentation de pression (≤ 10 kbar) avec $\tau_h \approx 8,1$ ps pour $P = 10$ kbar (alors que $\tau_h \approx 11,8$ ps à pression ambiante). Il évolue ensuite beaucoup plus lentement, de façon linéaire avec la pression, jusqu'à la pression maximale atteinte $P = 60$ kbar.

L'amortissement étant beaucoup plus sensible que la fréquence à l'environnement extérieur, on peut comprendre qu'il permette de détecter le changement de qualité de l'interface induit par la pression après les premiers kilobars alors que rien de tel n'est visible sur les courbes relatives à la fréquence. Cependant ces deux mesures confirment que le contact matrice/particule, même s'il est modifié par le champ de pression, n'est toujours pas compatible avec le modèle du contact mécanique parfait (celui-ci implique $\tau_h = 6,8$ ps pour $P = 1$ bar).

Comme pour la fréquence des oscillations, aucune modification irréversible ou effet d'hystérésis n'a été observé sur l'amortissement, au moins jusqu'à la valeur de 60 kbar. Le

parfait retour aux conditions initiales est illustré sur la *Figure V-24* où les résultats d'une mesure de référence effectuée à pression ambiante avant la montée en pression sont comparés à ceux d'une mesure effectuée à cette même pression ambiante après que l'échantillon a été soumis à une pression de 61 kbar.

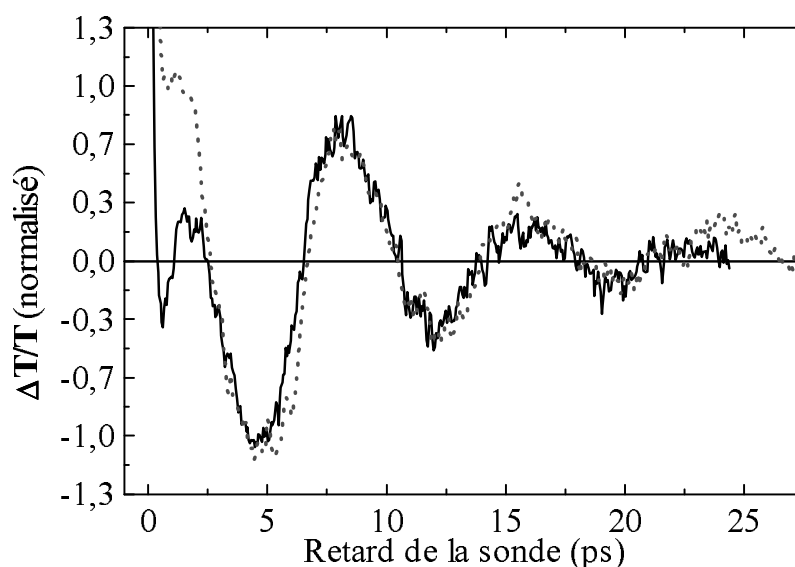


Figure V-24 : Partie oscillante du changement de transmission pour des nanoparticules d'argent de 12,1 nm de rayon dans une matrice vitreuse avec $\lambda_s = 430$ nm et $\lambda_p = 860$ nm, pour $P=1$ bar avant toute compression (trait plein), pour $P=1$ bar après avoir atteint 61 kbar (trait pointillés). Aucun effet irréversible n'est détectable.

4. Interprétation

a. Régime de faible pressions

Pour des pressions inférieures ou égales à 10 kbar environ, le temps d'amortissement présente une décroissance très rapide que nous avons attribuée à une amélioration du contact entre les particules et la matrice. Dans un modèle très élémentaire, en utilisant l'approche d'un milieu continu, la situation initiale peut être décrite par une sphère incluse dans une matrice avec des lacunes (cf. *Figure V-25*).

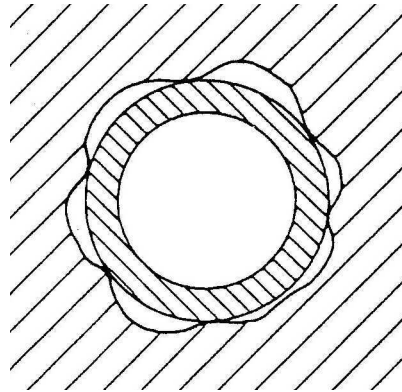


Figure V-25 : Modèle simple de contact lacunaire entre une sphère et la matrice dans une approximation de milieu continu^[149].

Lorsque la pression augmente, l'élasticité du verre permet à celui-ci de se déformer et la matrice se réarrange autour de la sphère améliorant le contact mécanique. Par suite, le taux de transfert d'énergie acoustique de la particule vers la matrice augmente également. L'absence d'évolution rapide parallèle pour la fréquence se justifie par le fait que celle-ci est beaucoup moins sensible à l'environnement que l'amortissement. Le temps mesuré reste néanmoins plus grand que celui calculé pour des milieux homogènes et en contact parfait (8,5 ps au lieu de 7 ps).

Bien que valable en première approximation, lorsque la longueur d'onde acoustique est grande devant la distance inter atomique, le modèle de milieu continu néglige les effets de surface. En effet, les atomes composant la surface de la particule sont plus faiblement liés à leurs voisins que les atomes du centre de la sphère, grossièrement, par la moitié du nombre de liaisons habituelles, et ces liaisons ne sont pas isotropes mais dirigées vers l'intérieur de la sphère essentiellement. Il en résulte la présence autour de la sphère d'une couche dite relaxée^[149], dont la masse volumique est légèrement plus élevée et dont les constantes élastiques sont plus faibles qu'à l'intérieur de la sphère^[149]. Cette couche peut jouer le rôle de couche « tampon » qui découple la sphère du milieu extérieur même pour un très bon contact métal/verre. La notion de couche intermédiaire relaxée a également été introduite dans le cas des films métalliques multicouches pour expliquer la déviation des propriétés acoustiques des empilements réels par rapport aux modèles théoriques^{[131], [150]}.

b. Régime de hautes pressions

La lente évolution linéaire de ω_{osc} et τ_h avec la pression pour des pressions supérieures à 10 kbar, peut être attribuée aux changements des paramètres physiques (densité et constantes d'élasticité) des deux milieux (verre et argent). L'absence de rupture de pente indique

qu'aucune transition de phase n'a lieu dans la zone explorée. Le modèle développé au paragraphe I., et en particulier l'équation (5.10) permet d'estimer la dépendance de ω_{osc} et τ_h en développant au premier ordre en pression les vitesses du son et la densité pour l'argent et le verre composant la matrice.

Pour l'argent, de symétrie cubique, le tenseur des coefficients élastiques possède uniquement trois composantes indépendantes C_{ij} dont les dérivées en fonction de la pression sont portées dans le *Tableau V-1*. Pour le verre, nous avons utilisé la méthode de pondération en fonction de la proportion de chacun des constituants (cf. §.I.2.b) pour estimer les coefficients de Lamé et leur dépendance en fonction de la pression^[137]. L'ensemble des résultats est reporté sur le *Tableau V-1*. Les notations utilisées pour les indices correspondent à la réduction du tenseur de rang quatre C_{ijkl} dont les indices varient de 1 à 3 en un tenseur de rang deux dont les indices varient de 1 à 6, notation simplifiée rendue possible par les règles de symétrie.

Argent ($\rho=10,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$)						Verre 50BaO-50P ₂ O ₅ ($\rho=3,81 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$)			
c_{11}	dc_{11}/dP	c_{12}	dc_{12}/dP	c_{44}	dc_{44}/dP	λ	μ	$d\lambda/dP$	$d\mu/dP$
122,2	7,03	90,7	5,75	45,3	2,31	29,9	25,6	5	1

Tableau V-1 : Coefficients élastiques (en GPa) et leurs dérivées en fonction de la pression (sans unité) pour l'argent^[151] ; coefficients de Lamé (GPa) et leur dérivées en fonction de la pression pour un verre de composition 50 BaO-50 P₂O₅.

La variation des masses volumiques de l'argent et du verre peut être décrite par la loi de Murnaghan (5.27) qui relie la variation de volume d'un matériau soumis à une certaine pression à son module de compressibilité B ; B_0 est ce même module à pression ambiante.

$$V = V_0 \left(\frac{B}{B_0} \right)^{-\frac{P}{B-B_0}} \quad (5.27)$$

Pour un système cristallin cubique comme l'argent, B est relié aux coefficients élastiques par la relation : $B_{Ag} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$. Pour un milieu isotrope, il est relié aux coefficients de Lamé par : $B_{verre} = \lambda + \frac{2\mu}{3}$.

L'argent étant un milieu anisotrope, les vitesses du son (longitudinale et transverses) dépendent de la direction de propagation. Pour la vitesse longitudinale par exemple, on trouve des valeurs comprises entre 3420 et 3940 m.s⁻¹. Les effets liés à cette anisotropie ne peuvent

pas être observés directement dans nos mesures, d'autant plus que l'orientation des particules dans la matrice est aléatoire. En première approximation, nous avons donc utilisé une vitesse moyenne égale à celle que l'on mesure pour de l'argent polycristallin^[136] (§. I.1). Si l'on définit le paramètre d'anisotropie du cristal par la variable $C = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$, les coefficients élastiques moyens du milieu isotrope équivalent sont donnés par^[152] :

$$\begin{aligned}\bar{C}_{11} &= C_{11} - \frac{2}{5}C = \lambda + 2\mu \\ \bar{C}_{12} &= C_{12} + \frac{1}{5}C = \lambda \\ \bar{C}_{44} &= C_{44} + \frac{1}{5}C = \mu\end{aligned}\tag{5.28}$$

On déduit alors les vitesses du son dans ce milieu moyen grâce aux relations (5.6).

La fréquence et l'amortissement homogène du mode radial fondamental sont alors calculés par résolution numérique de l'équation (5.10) pour différentes valeurs de la pression et les résultats sont reportés sur les *Figure V-26* et *Figure V-27*.

La pente de la dépendance en pression de ω_{osc} calculée est en bon accord avec celle mesurée expérimentalement avec une variation de ω_{osc} de l'ordre de 10 % sur la gamme de pressions étudiées. Comme nous l'avons remarqué, la valeur calculée à pression ambiante dans la limite de notre modèle isotrope, reste légèrement supérieure aux valeurs expérimentales.

La principale dépendance en pression est due aux changements des propriétés de l'argent, une variation similaire étant obtenue en calculant ω_{osc} pour une sphère libre par résolution de l'équation (5.11) (*Figure V-27*). Pour ce calcul, les conditions aux limites $\sigma_r(R) = 0$ doivent alors être changées en $\sigma_r(R) = -P$ mais ceci ne modifie que la position d'équilibre de la sphère et pas sa dynamique, si l'on prend en compte les dépendances en pression des différents coefficients élastiques et de la densité. Le changement de volume global et donc de rayon avec la pression est pris en compte lors de la dernière étape de la résolution, où on multiplie la pulsation réduite solution de (5.11) par le facteur $v_L(P)/R(P)$. Ce seul changement de volume est responsable de près de 30 % du changement total de fréquence ω_{osc} observé.

La partie imaginaire de la solution donne accès au temps de relaxation homogène.

La dépendance en pression calculée (pour $P \geq 10$ kbar) montre une variation relative de τ_h compatible avec nos résultats expérimentaux, le décalage observé entre théorie et expérience après 10 kbar restant sensiblement constant pour les plus hautes pressions. La variation de τ_h

dans cette zone peut donc être attribuée à la modification des constantes élastiques des deux matériaux, avec un effet d'interface constant.

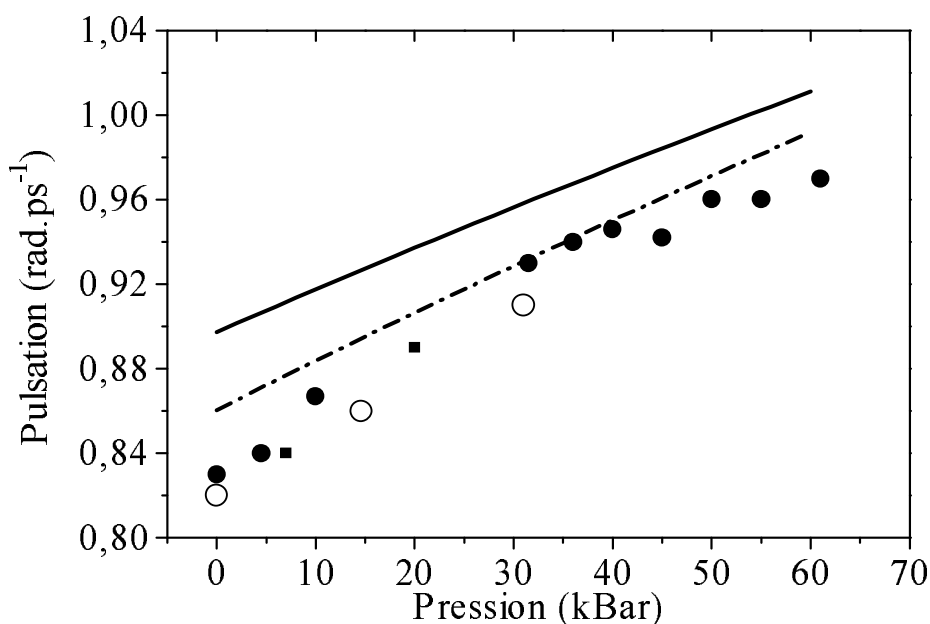


Figure V-26 : Variation de la pulsation du mode radial fondamental de nanoparticules d'argent en fonction de la pression. La courbe en trait plein correspond au cas d'une sphère en contact mécanique parfait avec la matrice vitreuse ($50\text{BaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$), la ligne en pointillés au cas d'une sphère libre. Dans les deux cas, la valeur moyenne au sens d'un milieu isotrope des coefficients élastiques a été utilisée.

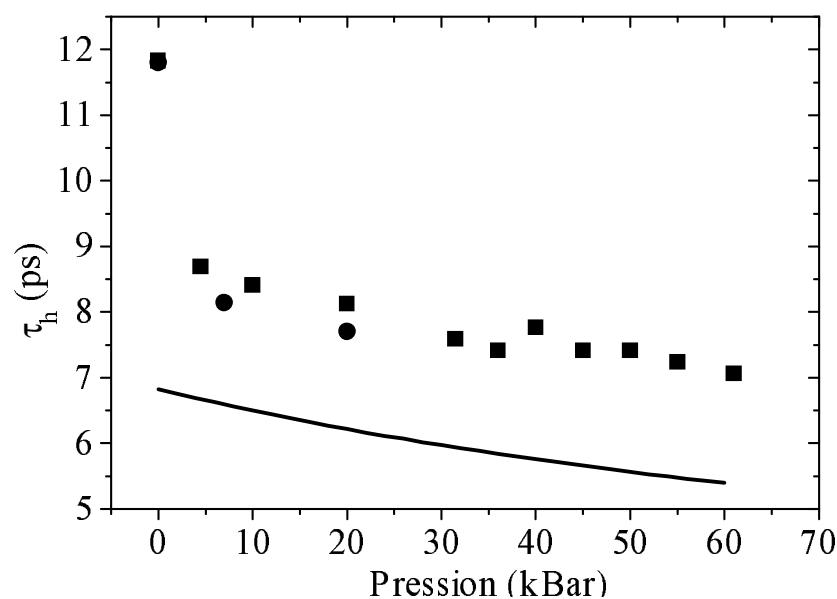


Figure V-27 : Évolution du temps d'amortissement homogène du mode radial fondamental de nanosphères d'argent ($R = 12,1 \text{ nm}$) calculées pour un contact mécanique parfait avec une matrice vitreuse ($50\text{BaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$) (trait plein). Les cercles et les carrés représentent les points obtenus pour deux séries de mesures successives.

Conclusion

Une étude des oscillations acoustiques des nanoparticules d'argent a été réalisée par des méthodes optiques résolues en temps. Nous avons mis en évidence que le mode radial fondamental de dilatation/contraction est majoritairement excité par un mécanisme lié au transfert d'énergie des électrons vers le réseau en un temps τ_{e-ph} plus court que la période de ce mode. Cette dernière varie linéairement avec le rayon, en accord avec le modèle de déformation élastique d'une sphère. La spécificité de cette méthode résolue en temps est de donner accès à l'amortissement des oscillations. La distribution en taille de nos échantillons ne suffit pas à l'expliquer, et nous avons extrait un temps d'amortissement homogène, relatif au transfert d'énergie acoustique des particules vers la matrice. Ce temps est proportionnel au rayon des nanoparticules, en accord avec un modèle qualitatif simple de transfert d'énergie à travers la surface. Sa valeur ne peut cependant pas être expliquée entièrement par un modèle de sphère homogène élastique en contact mécanique parfait avec une matrice.

La grande flexibilité offerte par les voies de synthèse chimiques de nanoparticules nous a permis d'étudier cet amortissement homogène pour des environnements très divers comme une solution ou des particules déposées. Nous avons observé une très forte variation de sa valeur en fonction de l'environnement.

Enfin, nous avons soumis les échantillons en matrice vitreuse à de fortes pressions et observé une très brusque variation du temps d'amortissement dans les premiers kilobars. Cet effet a été attribué à un réarrangement de la matrice autour de la sphère, conduisant à un meilleur couplage mécanique. Pour les pressions plus élevées, l'évolution lente de l'amortissement et de la fréquence s'explique par la variation des paramètres élastiques avec la pression. Le désaccord observé entre les valeurs expérimentales et théoriques du temps d'amortissement, même à haute pression, a été attribué à l'existence d'une couche relaxée qui découple la sphère de son environnement. Sa prise en compte théorique nécessiterait des calculs plus poussés.

CONCLUSION

Avec le développement des sources laser femtosecondes, les techniques optiques résolues en temps sont devenues des outils très efficaces pour l'étude de la relaxation électronique et donc des processus d'interaction entre électrons dans de nombreux matériaux. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'interaction électronique dans des systèmes métalliques massifs et à leurs modifications par le confinement dans des nanoparticules, ainsi qu'à la dynamique du mode de vibration fondamental de ces dernières. Les études ont été réalisées avec une technique pompe/sonde utilisant un oscillateur titane-saphir femtoseconde développé au laboratoire. Celui-ci délivre des impulsions de durée comprise entre 20 et 40 fs et est accordable sur une large gamme spectrale (800 - 1070 nm). Les électrons sont excités sélectivement, c'est-à-dire en un temps plus court que le temps d'échange d'énergie entre électrons et entre les électrons et le réseau. Une deuxième impulsion permet alors de suivre temporellement la redistribution de l'énergie et la thermalisation du système. Cette sonde a été adaptée à l'étude des métaux nobles (or et argent) par conversion de fréquence (doublement ou triplement) des impulsions initiales. Nous avons pu mener des expériences de type pompe/sonde dans le domaine de faible perturbation.

Les dynamiques de thermalisation interne (collisions électron/électron) et externe (interactions électrons/réseau) ont tout d'abord été analysées dans des films d'or et d'argent, puis comparées aux résultats d'une modélisation théorique de la dynamique de relaxation électronique, se basant sur une résolution numérique de l'équation de Boltzmann. Des études similaires ont été réalisées dans des nanoparticules. Celles-ci, issues de techniques de fabrication très diverses (traitement thermique, dépôt d'agrégats (LECBD), synthèse chimique) ont des tailles (rayon) s'étendant de 1 à 15 nm et se trouvent dans des environnements très variés (matrice de verre BaO-P₂O₅, alumine, fluorure de magnésium, polymère, nanoparticules en solution colloïdale ou déposées sur un substrat). Nous avons montré que les caractéristiques de l'interaction électron/électron restent inchangées par rapport au matériau massif pour des particules de rayon supérieur à 5 nm, alors qu'une très forte accélération des échanges d'énergie entre électrons est observée pour les tailles inférieures. Nous avons interprété ces résultats

avec une approche « petit solide », où les résultats relatifs au matériau massif sont modifiés pour tenir compte de l'influence de l'interface et donc du confinement. L'évolution du taux de diffusion avec la taille a été attribuée à la modification de la répartition spatiale électronique due au « *spill out* » (extension des fonctions d'onde des électrons de conduction au delà de la sphère ionique de l'agrégat) et au confinement des électrons d (exclusion d'une zone proche de la surface de la particule). Ces effets conduisent à une modification locale des paramètres d'écrantage des interactions coulombiennes et donc à une augmentation de l'efficacité de ces interactions. Bien qu'une bonne reproduction des résultats expérimentaux ait été obtenue, une description plus complète serait nécessaire, notamment pour les faibles tailles. Celle-ci nécessiterait une meilleure prise en compte des effets de confinement quantique, c'est-à-dire une utilisation des fonctions d'onde électroniques confinées au lieu des fonctions de Bloch que nous avons reconduites dans notre calcul.

Une extension de ces premières mesures à d'autres métaux, tels que les alcalins, serait très intéressante. Malgré une grande difficulté expérimentale liée à leur très forte réactivité chimique, ces derniers présentent un grand avantage : les effets dus aux électrons liés sont négligeables pour ces métaux. Des calculs *ab initio* peuvent être menés sur des tels métaux permettant une modélisation plus complète des résultats expérimentaux. L'utilisation, pour les nanocristaux, de méthodes expérimentales complémentaires comme la photoémission résolue en temps, pourrait également apporter des informations notamment sur la dispersion en énergie du temps d'interaction électronique.

Une augmentation de l'efficacité des interactions a également été observée dans le cas des échanges d'énergie électrons/réseau pour des rayons inférieurs à 5 nm, à la fois pour l'or et l'argent. Comme pour les interactions électron/électron, ces résultats sont indépendants de l'environnement des particules et de leur technique de fabrication ; ils peuvent donc être attribués à un effet intrinsèque dû au confinement. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par d'autres groupes, probablement à cause du régime d'excitation très différent utilisé ici (faible perturbation) qui nous permet de nous affranchir des effets « parasites » qui apparaissent pour de fortes élévations de la température électronique (la réponse devient non linéaire). L'interprétation de cet accroissement du couplage électrons/réseau reste ouverte, bien que sa dépendance en fonction du rayon des particules, très similaire à celle observée pour le couplage électron/électron, semble indiquer une origine commune. La prise en compte des effets de réduction d'écrantage au voisinage des interfaces demande cependant un travail théorique très complet qui est en cours de développement au LASIM. Comme pour les collisions élec-

tron/électron, la modélisation des interactions électrons/réseau par une méthode purement quantique apporterait certainement des renseignements importants, surtout pour les plus petites des particules.

La dynamique de vibration des particules peut également être étudiée par des techniques résolues en temps. L'environnement des particules joue alors un rôle essentiel. Une description en termes de mode de déformation d'une sphère élastique homogène permet de reproduire quantitativement les fréquences observées ; la description de l'amortissement reste en revanche qualitative. Nous avons effectué une analyse théorique du mode radial fondamental d'une nanosphère d'argent dans différentes matrices. Ces études nous ont permis de mettre en évidence la grande sensibilité du temps d'amortissement à l'environnement et à la qualité de l'interface. En particulier, l'étude de cet amortissement conduit finalement à une meilleure compréhension de la nature et des propriétés de l'interface particule/matrice, dont le rôle est fondamental pour l'ensembles des propriétés des matériaux composites. Une première approche, consistant à soumettre les échantillons à une forte pression hydrostatique a souligné l'importance de la qualité du contact verre/métal.

Les premiers résultats relatifs aux particules obtenues par voie chimique, déposées en surface ou en suspension colloïdale, sont prometteurs et posent la question du rôle des molécules (thiols) greffés à la surface des particules. Des mesures complémentaires sur des particules de tailles différentes ou entourées de thiols à chaîne carbonée plus longue seraient très intéressantes.

L'ensemble de ces études sur des métaux nobles est généralisable à des particules de nature différente, que ce soient des particules de métal différent ou des systèmes bimétalliques (alliages ou systèmes ségrévés). Des études préliminaires ont été réalisées dans les cas d'alliage or/argent ou de particules de type coeur/couronne nickel/argent. L'observation de la transition des propriétés d'un métal vers celles de l'autre métal est d'un grand intérêt fondamental et technologique car elle ouvre la possibilité de contrôler finement certaines caractéristiques du matériau artificiel. Des méthodes similaires peuvent être appliquées à l'étude de la dynamique des spins, non considérée ici^[122]. La connaissances de ces processus dans les systèmes confinés est importante pour les recherches sur les nanocristaux magnétiques et les systèmes de mémoires de masse miniaturisées.

Toutes nos études ont été réalisées sur un grand nombre de nanoparticules, conduisant à des effets de moyenne dus aux fluctuations inhomogènes liées à l'environnement local de

chaque particule et à la distribution en taille. Un aspect intéressant serait de s'en affranchir en utilisant les dispositifs à forte résolution spatiale (champ proche ou microscopie confocale) pour analyser des nanoobjets uniques. Une telle approche a été mise à profit récemment pour la spectroscopie linéaire de nanoparticules métalliques^[153] ; une généralisation de ces techniques à des mesures résolues en temps, comme cela a été fait pour les fils quantiques de semi-conducteurs^{[154], [155]}, conduirait certainement à une meilleure compréhension de la physique de ces systèmes. D'autre part, dans nos études, les nanoparticules peuvent être considérées comme indépendantes. L'étude de la dynamique de systèmes de particules auto-organisées (« super-réseaux » à deux ou trois dimensions), où les interactions entre particules ne sont plus négligeables, devrait apporter des informations nouvelles sur les effets collectifs dans ces systèmes^{[156], [157]}.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Kawabata and R. Kubo
Electronic properties of fine metallic particle II. Plasma resonance absorption
Journ. Phys. Soc. Jap. 21, 1765 (1966)
- [2] M. Jamet, V. Dupuis, P. Melinon, Guiraud G., Perez A., W. Wernsdorfer, A. Traverse, B. Baguenard
Structure and magnetism of well defined cobalt nanoparticles embedded in anobium matrix
Phys. Rev. B **62**, 493 (2000)
- [3] P. V. Kamat and D. Meisel
Semiconductors nanoclusters – Physical, chemical and catalytic aspects
Studies in surface science and catalysis **103**, Elsevier, Amsterdam 1997
- [4] Henry C. R.
Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters
Appl. Surf. Science **164**, 252 (2000)
- [5] Piccolo L., Becker C., Henry C.R.
Reaction between CO and a preadsorbed oxygen layer on supported palladium clusters
Appl. Surf. Science **164**, 156 (2000)
- [6] *Clusters*
Science **271**, p. 920 (1996)
- [7] H. R. Stuart and D. G. Hall
Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors
Appl. Phys. Lett. **73**, 3815 (1998)
- [8] A. Akella, T. Honda, A. Y. Liu, and L. Hesselink
Two photon holographic recording in aluminosilicate glass containing silver particles
Opt. Lett. **22**, 967 (1997)
- [9] M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn and F. R. Aussenegg
Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles
Opt. Lett. **23**, 1331 (1998)
- [10] D. W. C. So and S. R. Seshadri
Metal-island-film polarizer
Journ. Opt. Soc. Am. B **14**, 2831 (1997)
- [11] D. Ricard, P. Roussignol and C. Flytzanis,
Opt. Lett. **10**, 511 (1985)

-
- [12] Burchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S. and Alivisatos A. P.
Semi-conductors nanocrystals as fluorescent biological labels
Science **281**, 2013 (1998)
- [13] M. Faraday
Philos. Trans. R. Soc. London **147**, 145 (1857).
- [14] C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard and P. Roussignol
Non linear Optics in composite materials
Progress in Optics – Vol. XXIX, North Holland, Amsterdam (1991)
- [15] U. Kreibig and M. Vollmer
Optical properties of metal clusters
Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [16] J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier
Electronic properties of small metal particles
Phys. Rep. **78**, 173 (1981)
- [17] W. P. Halperin
Quantum size effects in metal particles
Rev. Mod. Phys. **58**, 533 (1986)

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I

- ¹⁸ N. W. Ashcroft and N. D. Mermin
Solid state physics
Holt Saunders International Editions (1976)
- [19] Landolt-Börnstein
Metals : Phonon and electron states
Fermi surfaces, Vol. III/ 13c
- [20] Landolt-Börnstein
Phonon states of elements, ..., Vol. III / 13a
- [21] P. B. Johnson and R. W. Christy
Optical constants of the noble metals
Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972)
- [22] H. Ehrenreich and H. R. Philipp
Optical constants of Ag and Cu
Phys. Rev. **128**, 1622 (1962)
- [23] C-Yi Tsai, C-Yao Tsai, C-Hs Chen, T-L Sung, T-Y Wu and F-P Shih

-
- Theoretical model for intravalley and intervalley free-carrier absorption in semiconductor lasers : beyond the classical Drude model*
IEEE Journ. of Quant. Electr. **34**, 552 (1998)
- [24] R. N. Gurzhi, M. Ya. Azbel and H.P. Lin
Surface effects in infrared optics
Sov. Phys. Solid. State **5**, 554 (1963)
- [25] R. N. Gurzhi
Mutual electron correlations in metal optics
Sov. Phys. JETP **35** (8), 673 (1959)
- [26] A. A. Abrikosov
Introduction to the theory of normal metals
Academic Press, New-York (1972)
- [27] J. J. Hopfield
Infrared properties of transition metals
A.I.P. Conf. Proc. **4**, 358 (1972)
- [28] J. B. Smith and H. Ehrenreich
Frequency dependence of the optical relaxation time of metals
Phys. Rev. B **6**, 1226 (1972)
- [29] W. E. Lawrence and J. W. Wilkins
Electron-electron scattering in the transport coefficients of simple metals
Phys. Rev. B **7**, 2317 (1973)
- [30] W. E. Lawrence
Electron-electron scattering in the low temperature resistivity of the noble metals
Phys. Rev. B **13**, 5316 (1976)
- [31] J. M. Ziman
Principles of the theory of solids
University Press of Cambridge 1969
- [32] J. Lindhard, K. Dan
Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **28**, 8 (1954)
- [33] J. Bardeen
Phys. Rev. **52**, 688 (1937)
- [34] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloé
Mécanique Quantique II
Hermann, p. 1277 (1973)
- [35] N. D. Mermin
Lindhard dielectric function in the relaxation time approximation
Phys. Rev. B **1**, 2362 (1970)

-
- [36] J. J. Quinn
Range of excited electrons in metals
Phys. Rev **126**, 1453 (1962)
- [37] M. E. Kim, A. Das and S. D. Senturia
Electron scattering interaction with coupled plasmon/polar-phonon modes in degenerate semiconductors
Phys. Rev. B **18**, 6890 (1978)
- [38] D.W. Lynch and W.R. Hunter
Comments on the optical constants of metals and an introduction to the data for several metals
Handbook of Optical Constants of solids, Academic Press (1985)
- [39] J.A.A.J. Perenboom, P. Wyder and F. Meier
Electronic properties of small metallic particles
Physics reports **78** 173-292 (1981)
- [40] C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard and Ph. Roussignol
Non linear optics in composite materials, Progress in optics XXIX
Elsevier science 1991
- [41] J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez and M. Broyer
Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver cluster.
Phys. Rev. Lett. **80**, 5105 (1998)
- [42] Bruno Palpant
Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Étude expérimentale et interprétation théorique.
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 141, (1998)
- [43] W. A. de Heer
The physic of simple metal clusters : experimental aspects and simple models
Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993)
- [44] C. Bréchnignac, Ph. Cahusac, J. Leygnier and A. Sarfati
Optical response of large lithium clusters : Evolution toward the bulk
Phys. Rev. Lett. **70**, 2036 (1993)
- [45] F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis
Optical nonlinearities of small metal particles : surface mediated resonance and quantum size effects
Journ. Opt. Soc. Am. B **3**, 1647 (1986)
- [46] P.N. Butcher and T.P. McLean
The non linear constitutive relation in solids at optical frequencies
Proc. Phys. Soc. **81**, 219 (1963)

-
- [47] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig and M. Vollmer
Width of cluster plasmon resonances : bulk dielectric functions and chemical damping
Phys. Rev. B **48**, 18178 (1993)
- [48] D. Pines et P. Nozières
The theory of quantum liquids, vol. I : normal Fermi liquids
W. A. Benjamin Inc., New-York (1966)
- [49] D. W. Snoke, W. W. Rühle, Y. C. Lu and E. Bauser
Evolution of a non thermal electron enrgy distribution in GaAs
Phys. Rev. B **45**, 10979 (1992)
- [50] J. H. Collet
Screening and exchange in theory of the femtosecond kinetics of the electron-hole plasma
Phys. Rev. B **47**, 10279 (1993)
- [51] E. M. Conwell
High field transport in semiconductors
Academic press, New York- London (1967)
- [52] J. M. Ziman
Electrons and phonons
Clarendon Press, Oxford (1960)
- [53] J. Collet and T. Armand
Model calculation of the laser-semiconductor interaction on subpicosecond regime
Journ. Phys. Chem. Solids **47**, 153 (1986)
- [54] R. Rosei, C.H. Culp, and J.H. Weaver
Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : experimental
Phys. Rev. B **10**, 484 (1974)
- [55] R. Rosei and D.W. Lynch
Thermomodulation spectra of Al, Au, and Cu
Phys. Rev. B **5**, 3883 (1972)
- [56] R. Rosei
Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : Theory
Phys. Rev. B **10**, 474 (1974)
- [57] D. Brust
Phys. Rev. **139**, A489 (1965)
- [58] H. Ehrenreich and M. H. Cohen
Self consistent field approach to the many-electron problem
Phys. Rev. **115**, 786 (1959)

-
- [59] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Ackermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos and F. Vallée
Non equilibrium electron dynamics in noble metals
Phys. Rev. B **61**, 16956 (2000)

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II

- [60] E. Miloti
Le bruit en 1/f
Pour la science **246** (1998)
- [61] N. Del Fatti
Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes métalliques massifs et confinés
Thèse de doctorat, École polytechnique (1999)
- [62] P. F. Moulton
Spectroscopic and laser characteristics of Ti :Al₂O₃
Journ. Opt. Soc. Am. B **3**, 125 (1986)
- [63] H. A. Haus, J. G. Fujimoto and E. P. Ippen
Analytic theory of additive pulse and Kerr lens mode-locking
IEEE Journ. Quant. Electr. **28**, 2086 (1992)
- [64] R. L. Folk, O. E. Martinez and J. P. Gordon
Negative dispersion using pairs of prisms
Opt. Lett. **9**, 150 (1984)
- [65] E. B. Treacy
Optical pulse compression with diffraction gratings
IEEE Journ. Quant. Electr. **QE-5**, 454 (1969)
- [66] Melles Griot
Catalogue
- [67] D. H. Auston
IEEE J. of Quantum Electronics **QE7**, 465 (1971)
- [68] L. Lepetit, G. Chériaux and M. Joffre
Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy
Journ. Opt. Soc. Am. B **12**, 2647 (1995)
- [69] D. J. Kane, and R. Trebino
Single shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating

-
- Opt. Lett. **18**, 823 (1993)
- [70] C. Iaconis and I. A. Walmsley
Self referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses
IEEE Journ. Quantum Elec. **35**, 501-9 (1999)
- [71] J-C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. Mc Michael and F. Simoni
Control and measurement of ultra short pulse shapes (amplitude and phase) with femto second accuracy
Appl. Opt. **24**, 1270 (1985)
- [72] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham and A. Zalkin
Optical, mechanical and thermal properties of barium borate
Journ. Appl. Phys. **62**, 1968 (1987)
- [73] H. Liu, J. Yao, and A. Puri
Second and third harmonic generation in BBO by femtosecond Ti :sapphire laser pulses
Opt. Com. **109**, 139 (1994)
- [74] K. Uchida , S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A.J. Ikushima, T. Tokisaki and A. Nakamura
Optical nonlinearities of a high concentration of small particles dispersed in glass : copper and silver particles
Journ. Opt. Soc. Am. B **11** , 1236 (1994)
- [75] P. Milani and W. A. de Heer
Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters
Rev. Sci. Instrum. **61**, 1835 (1990)
- [76] J. L. Vialle, B. Baguenard, A. Bourgey, E. Cottancin, J. Lermé, B. Palpant, M. Pellarin, F. Valadier and M. Broyer
A cylindrical reflectron time-of-flight mass spectrometer
Rev. Sci. Instrum. **68**, 2312 (1997)
- [77] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prével, J. Tuillon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treillaux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Viale, B. Palpant and J. Lermé
Cluster assembled materials : a novel class of nanostructured solids with original structures and properties
Journ. Phys. D : Appl. Phys. **30**, 709 (1997)
- [78] A. Taleb, C. Petit and M. P. Pileni
Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles : A way to 2D and 3D self-organisation
Chem. Mater. **1997**, 950-959.
- [79] K.C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer and M. J. Natan
Preparation and characterization of au colloid monolayers
Anal. Chem. **67**, 735 (1995)

-
- [80] J. Roth
Techniques in Immunocytochemistry, p. 217 - 284
G. R. Bullock and P. Petrusz Eds., Academic Press, New-York (1983)
- [81] D. A. G. Bruggemann
Ann. Phys. (Leipzig) **24**, 636 (1935)
- [82] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig and M. Vollmer
Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping
Phys. Rev. B **48**, 18178 (1993)
- [83] B. N. J. Persson
Polarizability of small spherical metal particles : influence of the matrix environment
Surf. Sci. **281**, 153 (1993)

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III

- [84] E. Knoesel, A. Hotzel and M. Wolf
Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper : excitation, energy relaxation and transport effects
Phys. Rev. B **57**, 12812 (1998)
- [85] S. Ogawa, H. Nagano and H. Petek
Hot-electron dynamics at Cu(100), Cu(110) and Cu(111) surfaces : comparison of experiment with Fermi-liquid theory
Phys. Rev. B **55**, 10869 (1997)
- [86] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk
Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au
Phys. Rev. B **51**, 11433 (1995)
- [87] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto and E. P. Ippen
Femtosecond electronic heat transport dynamics in thin gold films
Phys. Rev. Lett. **59**, 1962 (1987)
- [88] W. S. Fann, R. Storz, H. K. Tom and J. Bokor
Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distribution in subpicosecond laser-heated gold films
Phys. Rev. Lett. **68**, 2834 (1992)
- [89] W. S. Fann, R. Storz, H. K. Tom and J. Bokor
Electron thermalisation in gold

-
- Phys. Rev. B **46**, 13592 (1992)
- [90] M. Aeschlimann, M. Bauer and S. Pawlik
Competing non radiative channels for hot electron induced surface photochemistry
Chem. Phys. **205**, 127 (1996)
- [91] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto
Femtosecond-tunable measurement of electron thermalisation in gold
Phys. Rev. B **50**, 15337 (1994)
- [92] R. Rosei, F. Antonangeli and U. M. Grassano
d bands position and width in gold from very low temperature thermomodulation measurements
Surf. Sci. **37**, 689 (1973)
- [93] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto
Femtosecond investigation of electron thermalisation in gold
Phys. Rev. B **48**, 12365 (1993)
- [94] P. B. Allen
Theory of thermal relaxation of electrons in metals
Phys. Rev. Lett. **59**, 1460 (1987)
- [95] G. Grimvall
The electron – phonon interaction in metals
North-Holland, Amsterdam
- [96] W. Ekardt
Work function of small metal particles :self-consistent sperical jellium-background model
Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984)
- [97] A. Liebsch
Surface plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance : Silver versus simple metal
Phys. Rev. B **48**, 11317 (1993)
- [98] T. V. Shabazyan, I. E. Perakis and J. Y. Bigot
Size dependent surface plasmon dynamics in metal nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **81**, 3120 (1998)
- [99] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Menning, M. Schmitt and H. Schmidt
Optically induced damping of the surface plasmon resonance in gold colloids
Phys. Rev. Lett. **78**, 2192 (1997)
- [100] H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi and K. Hirao
Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system
Phys. Rev. B **57**, 11334 (1998)

-
- [101] S. Link and M. A. El Sayed
Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods
Journ. Phys. Chem. B **103**, 8410 (1999)
- [102] J. H. Hodak, I. Martini, and G. V. Hartland
Spectroscopy and dynamics of nanometer-sized noble metal particles
Journ. Phys. Chem. B **102**, 6958 (1998)

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE IV

- [103] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée and C. Flytzanis
Nonequilibrium electron interactions in metal films
Phys. Rev. Lett. **81**, 922 (1998)
- [104] R. W. Schönlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, G.L. Eesley
Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals
Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987)
- [105] J. H. Hodack, I. Martini, G.V. Hartland
Ultrafast study of electron/phonon coupling in colloidal gold nanoparticles
Journ. Phys. Chem. B **102**, 6958 (1998)
- [106] J. Y. Bigot, J. C. Merle, O Cregut and A. Daunois
Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses
Phys. Rev. Lett. **75**, 4702 (1995)
- [107] Stefan Link and Mostafa A. El-Sayed
Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods
J. Phys. Chem. B **103**, 8410 (1999).
- [108] J. Z. Zhang
Acc. Chem. Res. **30**, 423 (1997)
- [109] V. Halté, B. Palpant, B. Prével, J.C. Merle, M. Broyer, A. Perez, J. Y. Bigot
International Conference on ultrafast phenomena
Ultrafast Phenomena XI, T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, W. Zinth Eds.
(Springer Verlag) p. 353 (1998)
- [110] V. Halté and J.-Y. Bigot, B. Palpant and M. Broyer, B. Prével and A. Pérez
Size dependence of the energy relaxation in silver nanoparticles embedded in dielectric matrices
Appl. Phys. Lett. **75**, 3799 (1999)

-
- [111] N. Del Fatti, C. Flytzanis and F. Vallée
Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system
Appl. Phys. B **68**, 433 (1999)
- [112] R. D. Averrit, S. L. Westcott and N. J. Hallas
Phys. Rev. B **58**, R10203 (1998)
- [113] T. S. Ahmadi, S. Logunov and M. A. El-Sayed
Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles
J. Phys. Chem. **100**, 8053 (1996)
- [114] N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka and A. Nakamura
Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles
J. Chem. Phys. **251**, 215 (2000)
- [115] V. Halté, J. -C. Merle, A. Daunois, M. Albrecht, G. Versini and J. -Y. Bigot
ANN. Phys. Coll. 1, **23**, p.1-179 (1998)
- [116] A. E. Faulhaber, B. A. Smith, J. K. Andersen, J. Z. Zhang
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **283**, 25 (1996)
- [117] A. Stella, M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, G. Lanzani, P. Cheyssac, R. Kofman
Size effects in the ultrafast electronic dynamics of metallic tin nanoparticles
Phys. Rev. B. **53**, 15497 (1996)
- [118] V. Halté
Dynamique femtoseconde des populations électroniques dans des nanoparticules d'argent
Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, p.127 (1998)
- [119] M. Nisoli, S. Stagira and S. De Silvestri, A. Stella and P. Tognini, P. Cheyssac and R. Kofman
Ultrafast electronic dynamics in solid and liquid gallium nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **78**, 3575 (1997)
- [120] E. D. Belotskii and P. M. Tomchuk
Surface electron-phonon energy exchange in small metallic particles
Int. Journ. Elect. **73**, 955 (1992)
- [121] E. D. Belotskii and P.M. Tomchuk
Electron-phonon interaction and hot electrons in small metal islands
Surf. Science **239**, **143** (1990)
- [122] E. Beaurepaire, J. -C. Merle, A. Daunois and J. Y. Bigot
Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel
Phys. Rev. Lett. **76**, 4250 (1996)

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE V

- [123] T. D. Krauss, F. W. Wise,
Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot
Phys. Rev. Lett. **79**, 5102 (1997)
- [124] E. R. Thoen, G. Steinmeyer, P. Langlois, E. P. Ippen, G. E. Tudury, C. H. Brito Cruz, L. C. Barbosa and C. L. Cesar
Coherent acoustic phonons in PbTe quantum dots
Appl. Phys. Lett. **73**, 2149 (1998)
- [125] J. H. Hodak, A. Henglein and G. V. Hartland
Size dependent properties of Au particles : Coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes
Journ. Chem. Phys. **11**, 8613 (1999)
- [126] J. H. Hodak, I. Martini, and G. V. Hartland
Observation of acoustic quantum beats in nanometer sized Au particles
Journ. Chem. Phys. **108**, 9210 (1998)
- [127] M. Nisoli, S. De Silvestry, A. Cavalleri, A. M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheysac and R. Kofman
Coherent acoustic oscillations in metallic nanoparticles generated with femtosecond optical pulses
Phys. Rev. B **55**, R13424 (1997)
- [128] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, C. Flytzanis
Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles
J. Chem. Phys. **110**, 11484 (1999)
- [129] B. Perrin, C. Rossignol, B. Bonello, J. C. Jeannet
Interferometric detection in picosecond ultrasonics
Physica B **263-264**, 571 (1999)
- [130] M. Perner, S. Grésillon, J. März, G. von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K. J. Berg and G. Berg
Observation of hot-electron pressure in the vibration dynamics of metal nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **85**, 792 (2000)
- [131] C. Kittel
Physique de l'état solide
Dunod (1983)
- [132] Landau et Lifschitz
Théorie de l'élasticité, p.8
Editions Mir (1967)

-
- [133] N. Nishiguchi and T. Sakuma
Vibrational spectrum and specific heat of fine particles
Solid State Comm. **38**, 1073 (1981)
- [134] V.A. Dubrovskiy and V.S. Morozhnik
Natural vibrations of a spherical inhomogeneity in an elastic medium
Isv. Earth Physics, **17**, 494, (1984).
- [135] Y. Satô and T. Usami
Basic study on the oscillation of a homogeneous elastic sphere (I, II, III)
Geophysical Magazine **31**, 15 (1962)
- [136] *Handbook of chemistry and physics*
CRC Press 56th Ed. (1976)
- [137] H. Scholze
Le verre : nature, structure et propriétés
Institut du verre, Paris (1980)
- [138] Chronological Scientific tables
National Astronomical Observatory
Tokyo (1991)
- [139] E. Duval, A. Boukenter and B. Champagnon
Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass ; observation by very low frequency Raman scattering.
Phys. Rev. Lett. **56**, 2052 (1986)
- [140] A. Tanaka, S. Onari and T. Arai
Low frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix
Phys. Rev. B **47**, 1237 (1993)
- [141] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A. I. Ekimov
Size selective resonant Raman scattering in CdS doped glasses
Phys. Rev. B **57**, 341 (1998)
- [142] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi and K. Yamamoto
Low frequency Raman scattering from small silver particles embedded in SiO₂ thin films
Phys. Rev. B **44**, 6243 (1991)
- [143] N. Del Fatti, C. Voisin, D. Christofilos, F. Vallée and C. Flytzanis
Acoustic vibration of metal films and nanoparticles
Journ. Phys. Chem. A **104**, 4321 (2000)
- [144] V. Gusev
On the duration of acoustic pulses excited by subpicosecond laser action on metals
Opt. Comm. **94**, 76 (1992)

-
- [145] O. B. Wright
Ultrafast nonequilibrium stress generation in gold and silver
Phys. Rev. B **49**, 9985 (1994)
- [146] T. Barron, J. G. Collins, and G. K. White
Adv. Phys. **29**, 609 (1980)
- [147] P. Winsemius, F. van Kampen, H.P. Lengkeek and C.G. van Went
Temperature dependence of the optical properties of Au, Ag, and Cu
Journ. Phys. F : Metal Phys. **6**, 1583 (1976)
- [148] B. A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly and D. Fitzmaurice
Assembly and self-organization of silver nanocrystal superlattices : Ordered soft spheres
Journ. Phys. Chem. B **102**, 8379 (1998)
- [149] A. Tamura, K. Higeta and T. Ichinokawa
Lattice vibrations and specific heat of a small particle
Journ. Phys. C : Solid State Phys. **15**, 4975 (1982)
- [150] Clément Rossignol
Etude théorique et numérique d'expériences d'acoustique picoseconde
Thèse de doctorat, Université de Paris VI (2000)
- [151] W.B. Daniels and C. S. Smith
Pressure derivatives of the elastic constants of Copper, Silver, and Gold to 10 000 bars
Phys. Rev. **111**, 713 (1958)
- [152] M. J. P. Musgrave
Crystal acoustics
Holden-Day (San Francisco, 1970)
- [153] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. Von Plessen, W. Spirkel, and J. Feldmann
Surface plasmon-resonance in single metallic nanoparticle
Phys. Rev. Lett. **80**, 4249 (1998)
- [154] B. A. Nechay, U. Siegner, F. Morier-Genoud, A. Schertel and U. Keller
Femtosecond near-field optical spectroscopy of implantation patterned semiconductors
Appl. Phys. Lett. **74**, 61 (1999)
- [155] T. Guenther, V. Emiliani, F. Intonti, C. Lienau, T. Elsaesser, R. Nötzel, and K. H. Ploog
Femtosecond near-field spectroscopy of a single GaAs quantum wire
Appl. Phys. Lett. **75**, 3500 (1999)
- [156] F. Silly, A. O. Gusev, A. Taleb, F. Charra and M. P. Pileni,
Coupled plasmon modes in an ordered hexagonal monolayer of metal nanoparticles : a direct observation
Phys. Rev. Lett. **84**, 5840 (2000)

-
- ^[157] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner and F. R. Ausseneg
Metal nanoparticle gratings : influence of dipolar particle interaction onthe plasmon resonance
Phys. Rev. Lett. **84**, 4721 (2000)