



**HAL**  
open science

# Spectroscopie ultrarapide de nanoparticules métalliques et hybrides

Denis Mongin

► **To cite this version:**

Denis Mongin. Spectroscopie ultrarapide de nanoparticules métalliques et hybrides. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10129 . tel-01127286

**HAL Id: tel-01127286**

**<https://theses.hal.science/tel-01127286>**

Submitted on 7 Mar 2015

**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.

THESE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par  
L'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale Physique et Astrophysique (PHAST)

Diplôme de Doctorat  
(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité Physique

Soutenue publiquement de 14 septembre 2012

par

M. Denis Mongin

---

Spectroscopie ultrarapide de  
nanoparticules métalliques et hybrides

---

Directeur de thèse : Fabrice Vallée

Codirectrice de thèse : Natalia Del Fatti

Jury :

M.	Bernard	Jusserand	<i>Rapporteur</i>
M.	Adnen	Mlayah	<i>Rapporteur</i>
M.	Thomas	Dekorsky	<i>Examineur</i>
M.	Olivier	Tillement	<i>Examineur</i>
Mme	Natalia	Del Fatti	<i>Codirectrice de thèse</i>
M.	Fabrice	Vallée	<i>Directeur de thèse</i>

Denis Mongin: *Spectroscopie ultrarapide de nanoparticules métalliques et hybrides*,  
Septembre 2012

*C'est pas le tout d'avoir des bagages, encore faut-il savoir où les poser.*

— Coluche

*S'il n'y a pas de solution c'est qu'il n'y a pas de problème.*

*La plus grave maladie du cerveau c'est de réfléchir.*

— Devises Shadok

---

## REMERCIEMENTS

---

Le travail de thèse décrit dans ce manuscrit a été effectué au sein du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire de l'université Claude Bernard Lyon 1, durant la période 2009-2012. Je souhaite remercier Christian Bordas, directeur de ce laboratoire, de m'avoir accueilli ces trois années.

Je remercie Adnen Mlayah et Bernard Jusserand d'avoir accepté de faire partie du jury de soutenance en tant que rapporteurs, et d'avoir eu une lecture soigneuse et approfondie du manuscrit. Merci à Thomas Dekorsy d'avoir fait partie de ce jury, et merci à Olivier Tillement d'avoir bien voulu présider ce jury et apporter sa jovialité pour cette soutenance.

Ce travail de recherche est avant tout le résultat d'un travail d'équipe, dont les différents membres m'ont apporté soutien, savoir et plaisir tout au long de ces trois années d'apprentissage.

Ma reconnaissance va donc tout particulièrement aux membres de mon équipe. Je remercie donc Fabrice Vallée, pour avoir dirigé ma thèse, pour m'avoir accordé du temps, ainsi que pour toutes les discussions scientifiques et philosophiques que j'ai pu avoir avec lui. Sa bonne humeur, son humour, sa vaste connaissance dans de nombreux domaines ont contribué à créer un environnement stimulant au cours de ma thèse.

Je tiens à exprimer mon entière gratitude à Natalia Del Fatti, qui a suivi et orienté mon travail tout au long de ma thèse. Ses grandes qualités pédagogiques, son savoir tant théorique qu'expérimental, sa sensibilité et son écoute ont largement contribué à ma formation et à mon plaisir lors de cette période de fin d'étude.

Ce travail de thèse ne serait pas ce qu'il est sans l'aide continue de Paolo Maioli. Paolo Maioli a été mon formateur au jour le jour, mon compagnon de salle d'expérience, et de manière sûre mon principal soutien. Sa grande créativité, son imagination débordante, son engouement pour la chose expérimentale, sa joie de vivre et sa gentillesse ont fait de cette étape d'apprentissage de la recherche un moment de partage, de rires et d'amitié.

Une présence précieuse et essentielle à mes côtés a été celle d'Aurélien Crut. Ses travaux de modélisation ont apportés aux résultats expérimentaux obtenus la consistance théorique dont ils avaient besoin pour constituer de véritables résultats scientifiques. Au delà de sa connaissance, de sa pédagogie et de son soutien permanent, je remercie Aurélien pour sa compréhension, ses discussions, son humour décalé, ainsi que pour ses observations quotidiennes des

astres afin de guider par ses prédictions astrologiques les âmes des thésards perdus dans le brouillard de la science.

Enfin, je tiens à remercier chaudement mes compagnons thésards de salle d'expérience, prédécesseurs ou successeurs. J'ai partagé avec Hatim Baïda, Vincent Juvé, Anna Lombardi, Tatjana Stoll et Jean-Christophe Blancon le quotidien du travail minutieux, des réglages d'instruments d'optique, et c'est entre chaque acquisition que nous avons pu tisser des liens d'amitiés qui m'ont apporté la joie de les retrouver tous les jours. De toutes nos petites histoires, de nos marques de soutien et de nos moments passés ensemble, resteront une image agréable teintée de couleurs de longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 860 nm et une douce sensation de chaude amitié.

Ma gratitude va à tous les visiteurs de notre équipe, notamment à ma petite doctorante argentine Maria Fernanda Cardinal, à mon chercheur révolutionnaire grec préféré Dimitrios Christofilos ainsi qu'au grand poète italien Francesco Banfi. Ces personnages hauts en couleurs ont éclairé de leur sourire, de leur passion pour la science, de leur culture et de leur appétit pour la vie en général notre quotidien d'équipe et ma vie de thésard.

Je remercie chaudement les différents collaborateurs avec qui j'ai travaillé pour les diverses études effectuées pendant ma thèse. Merci donc à Michel Pellarin, pour sa qualité exceptionnelle de chercheur et sa grande habileté en synthèse, merci à Ehud Shaviv, que je n'ai, hélas, pas eu l'occasion de rencontrer, mais qui a fourni un travail de grande qualité dans la synthèse chimique de nano-hybrides, et merci à toute l'équipe de Luis Liz-Marzan, qui m'a donné un aperçu de ce qu'est une excellente collaboration scientifique.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes compagnons de bureau, Jérémy Butet, Thomas Barillot, Nadia Grillet, Lucile Rutkowski et Anastasia Drosdova, pour nos petits déjeuners improvisés et nos moments de détente.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire de Lyon, entre autres les membres permanents pour les interactions plaisantes que j'ai eu avec eux et pour leur amabilité, les services techniques et administratifs, pour leur bonne humeur et les nombreux services qu'ils m'ont rendus, et l'ensemble des doctorants de ce laboratoire, pour leur sympathie et leur entrain. Les rencontres avec toutes ces personnes au gré de mes errements dans les bâtiments du laboratoire ont été une succession de découvertes et de discussions agréables.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux responsables des équipes pédagogiques avec qui j'ai enseigné pendant cette période de thèse, qui sont d'une grande efficacité et fournissent un travail remarquable. Merci donc à Brigitte Prevel, Corinne Augier et Charlotte Rivière.

Je remercie de tout mon coeur l'ensemble de mes amis, sans qui je ne serais pas le même, et qui m'ont permis de me souvenir que la vie n'est pas qu'une histoire de laser et de nanoparticules. Merci donc à Isaac, Marine, Joël, Aurélia, Baptiste, et Loraine, pour ces années de colocation et cette vie de famille que j'ai eu tant de mal à quitter. Ces moments de vie commune ont été une des expériences les plus enrichissantes que j'ai connues. Merci à Juliette et Léo pour tous nos intenses moments de partage, et ce malgré la distance. Merci à Mylène pour sa gentillesse et sa vision de la vie, merci à Nicolas pour ces

moments passés ensemble à philosopher. Un grand merci à mes amis de lycée, Grande et Anne Laure, Sébastien, Marine et sa collocataire Delphine, Alexi, Sarsoune, Florent, Maude, Boris, Pierro, pour toutes nos soirées, pour toujours avoir été présents et pour avoir supporté les élucubrations récurrentes d'un physicien en devenir. Merci à tous les habitants du Jahpp pour les moments de jonglage et de détente. Merci aux bugistes pour ces moments d'échange et pour leur intelligence, merci à Alice pour toutes nos longues discussions et pour sa précieuse amitié.

Ma reconnaissance va bien évidemment à ma famille dans son ensemble. J'adresse un merci particulier à ma mère, qui m'a toujours énormément apporté et qui est pour moi une source d'inspiration et de réflexion inépuisable. Merci à mes grands parents, pour leur douceur et leur présence. Merci à ma tante Véronique pour ses conseils, ainsi qu'à mes cousine Léa et Margot pour leur jovialité. Merci à ma sœur Chloé d'être cette magnifique personne, merci à mon frère Maël et ma sœur Cécile d'avoir bien voulu venir me voir quelques fois à Lyon. Un grand merci à Jacques pour son flegme communicatif, qui est la preuve vivante que tout système tend à minimiser son énergie.

Enfin, mes derniers remerciements vont à Adriana Alba Uribe Caparros, qui a bien voulu changer de pays pour venir me démontrer que la présence d'une personne peut suffire à transformer le quotidien en un rêve éveillé.



---

## TABLE DES MATIÈRES

---

Introduction générale	1
<b>1 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES MÉTAUX NOBLES</b>	<b>3</b>
1.1 Propriétés générales des métaux nobles . . . . .	3
1.1.1 Structure de bandes . . . . .	3
1.1.2 Vibrations du réseau cristallin . . . . .	6
1.1.3 Propriétés optiques des métaux massifs . . . . .	7
1.1.4 Propriétés optiques des métaux confinés . . . . .	11
1.2 Système hors équilibre . . . . .	17
1.2.1 Mise hors équilibre d'un ensemble de nanoparticules . .	17
1.2.2 Changement de transmission . . . . .	19
1.2.3 Modélisation des systèmes hors équilibre . . . . .	20
1.3 Changements de propriétés optiques . . . . .	25
1.3.1 Modèle de Rosei . . . . .	25
1.4 Simulations numériques . . . . .	29
1.4.1 Principe des simulations et paramètres . . . . .	29
1.5 Conclusion . . . . .	40
<b>2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL</b>	<b>41</b>
2.1 Principe général d'un dispositif pompe-sonde . . . . .	41
2.2 Les sources d'impulsions femtoseconde . . . . .	42
2.2.1 Les lasers femtoseconde . . . . .	43
2.2.2 Le système amplifié . . . . .	46
2.3 Dispositif et méthodes d'acquisition . . . . .	51
2.3.1 Méthodes d'acquisition . . . . .	51
2.3.2 Les différents montages pompe-sonde disponibles . . .	53
<b>3 ÉTUDE DU TRANSFERT D'ÉNERGIE DANS UN NANO-HYBRIDE MÉTAL-SEMICONDUCTEUR</b>	<b>55</b>
3.1 Échantillons de nano-hybrides CdS-Au . . . . .	56
3.1.1 Caractéristiques morphologiques . . . . .	56
3.1.2 Statistiques . . . . .	57
3.1.3 Propriétés optiques linéaires . . . . .	58
3.1.4 Sections efficaces et mise à l'échelle des spectres . . . .	60
3.2 Principes des expériences résolues en temps . . . . .	60
3.2.1 Utilisation des propriétés optiques pour l'étude sélec- tive du transfert d'énergie . . . . .	61
3.2.2 Normalisation des signaux à la même énergie absorbée	64
3.3 Résultats expérimentaux . . . . .	64
3.3.1 Observation de la disparition des électrons photo-excités dans le semi-conducteur . . . . .	64
3.3.2 Effet de l'ajout d'une charge sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or . . . . .	73
3.4 Discussion et conclusion . . . . .	83

4	DYNAMIQUE DES ÉCHANGES D'ÉNERGIE ÉLECTRON-RÉSEAU DANS DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES	85
4.1	Mesure du temps d'interaction électron-phonon de nanoparticules métalliques par spectroscopie ultrarapide dans le régime de forte excitation. . . . .	86
4.1.1	Modèle à deux températures, définition des régimes d'excitation . . . . .	86
4.1.2	Influence de la longueur d'onde de sonde lors de la mesure du temps d'interaction électron-phonon par spectroscopie ultrarapide . . . . .	89
4.1.3	Mesure du temps de thermalisation électron-phonon dans des nanoparticules de cuivre . . . . .	92
4.1.4	Mesure du temps de thermalisation électron-phonon dans des nanoparticules d'or . . . . .	95
4.1.5	Conclusion . . . . .	102
4.2	Temps d'interaction électron-phonon dans des agrégats d'argent de petite taille . . . . .	103
4.2.1	Échantillons et configuration expérimentale . . . . .	104
4.2.2	Résultats expérimentaux . . . . .	104
4.2.3	Interprétation et discussion . . . . .	105
4.3	Conclusion . . . . .	107
5	OSCILLATIONS ACOUSTIQUES DE NANO-OBJETS MÉTALLIQUES : EFFETS DE TAILLE, D'ENCAPSULATION ET DE FORME	109
5.1	Éléments de théorie de déformation élastique d'une sphère multicouche . . . . .	110
5.1.1	Éléments de théorie d'élasticité . . . . .	110
5.1.2	Résolution de l'équation de Navier en coordonnées sphériques . . . . .	112
5.1.3	Formalisme matriciel pour l'écriture des conditions limites pour les modes radiaux ( $l = 0, m = 0$ ) dans le cas d'une sphère multicouche en matrice . . . . .	113
5.1.4	Application : cas de la sphère libre et de la sphère en matrice infinie . . . . .	115
5.1.5	Observation des vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques par une technique pompe-sonde . . . . .	117
5.2	Vibrations de petites nanoparticules d'or en matrice . . . . .	119
5.2.1	Échantillons et paramètres expérimentaux . . . . .	120
5.2.2	Résultats expérimentaux . . . . .	120
5.2.3	Conclusion et discussion . . . . .	123
5.3	Effet d'encapsulation sur le mode de respiration fondamental de nanoparticule : étude des vibrations de nanoparticules cœur-couronnes $Ag@SiO_2$ . . . . .	124
5.3.1	Motivation . . . . .	124
5.3.2	Échantillons et méthodes expérimentales . . . . .	125
5.3.3	Calcul théorique des modes de vibration d'une particule $Ag@SiO_2$ . . . . .	126
5.3.4	Résultats expérimentaux . . . . .	129

5.3.5	Discussion et conclusion . . . . .	130
5.4	Effets d'encapsulation et de forme : étude des vibrations de nano-bâtonnets d'or recouverts de palladium . . . . .	131
5.4.1	Contexte . . . . .	131
5.4.2	Échantillons et paramètres expérimentaux . . . . .	132
5.4.3	Résultats expérimentaux . . . . .	134
5.4.4	Modélisation et comparaison avec la théorie. . . . .	137
5.4.5	Conclusion . . . . .	140
	Conclusion générale	141
	Appendice A : Low Energy Cluster Beam Deposition	145
	BIBLIOGRAPHIE	147



---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Bien que les nanoparticules métalliques soient utilisées depuis des siècles pour créer des objets décoratifs tels que des céramiques et des vitraux, l'étude systématique de ces systèmes ne s'est développée qu'au cours de ces dernières décennies. L'émergence de ce sujet est une conséquence du développement technologique des outils d'observation (microscopie électronique, laser femto-seconde, microscopie à force atomique, microscopie à champs sombre etc) et de l'amélioration des techniques de synthèse de nanoparticules (synthèse par voie chimique, synthèse par évaporation).

De façon générale, l'engouement suscité par les objets nanométriques s'explique par le fait que leur petite taille modifie leurs propriétés physiques et chimiques par rapport à celle des matériaux massifs. Ces effets sont associés aux modifications des réponses électronique, vibrationnelle et thermique des matériaux lorsque la taille de ceux-ci est de l'ordre de grandeur des longueurs caractéristiques associées à ces propriétés [1]. Les effets de surface ou de confinement ne peuvent alors plus être négligés et peuvent même devenir prépondérants.

Aujourd'hui, la compréhension de ces nouvelles propriétés a permis de nombreuses applications technologiques dans différents domaines. De manière non exhaustive, on peut citer la catalyse avec les nanoparticules de platine ou de dioxyde de titane [2, 3], la biologie avec la création de marqueurs fluorescents à base de nanoparticules d'or [4], le développement de détecteurs nanométriques [5] et l'utilisation de nanoparticules en spectroscopie infrarouge [6], l'utilisation des boîtes quantiques de semi-conducteurs dans de nombreux domaines [7, 8], l'optique avec l'utilisation de nanoparticules pour doper des fibres [9, 10], l'utilisation industrielle de nanoparticules comme agents de texture ( $TiO_2$ ), comme agent antibactérien (nanoparticule d'argent) [11] ou comme traitement de surface, la médecine avec l'utilisation de nanoparticules d'or pour le traitement des cancers [12, 13], la spectroscopie avec le développement du SERS [14], ou encore le domaine de la production d'énergie avec l'utilisation de nanoparticules dans les panneaux photovoltaïques et les batteries [15]. De plus, la connaissance et la modélisation détaillées des propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique deviennent nécessaires pour les futurs développements technologiques dans de nombreux domaines tels que l'électronique ou la thermique, où les composants atteignent désormais des tailles nanométriques.

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des interactions électroniques et de la réponse vibrationnelle de nanoparticules métalliques de petite taille (inférieure à 3 nm) ou hybrides (composées de plusieurs matériaux dont un métal). Ces derniers systèmes sont particulièrement intéressants car ils ouvrent de nombreuses possibilités pour combiner plusieurs propriétés dans un même nano-objet, ou pour les modifier via l'interaction des matériaux composants. C'est notamment le cas dans le domaine de l'optique où les fortes réponses

linéaire ou non linéaire des boîtes quantiques de semi-conducteurs pourraient être encore exaltées par l'effet de champ local associé à la réponse plasmonique des particules métalliques. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la dynamique des échanges de charge et d'énergie dans des nanoparticules hybrides formées d'un nano-bâtonnet de semi-conducteur avec une nanoparticule d'or à l'une de ses extrémités (chapitre 3). Les interactions entre les matériaux composants ces nanoparticules jouant un rôle essentiel dans leur propriétés, nous nous sommes également intéressés à leur réponse vibrationnelle et à l'impact de leur composition et du contact mécanique entre composants dans le cas de nanoparticules métal-diélectrique ou bimétalliques (chapitre 5).

Les nano-objets constituent des systèmes particulièrement intéressants d'un point de vue fondamental de par leur taille intermédiaire entre un solide et un atome. En effet, ces objets constitués de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes sont à la charnière entre deux modélisations physiques, l'une consistant à les assimiler à un système moléculaire de grande taille, l'autre (celle que nous avons le plus souvent adoptée) les considérant comme des petits solides aux propriétés modifiées par le confinement. L'étude expérimentale des nanoparticules confrontée à des modèles théoriques de plus en plus sophistiqués permet une meilleure compréhension de ce régime intermédiaire de la matière entre la physique moléculaire et celle du solide. Dans le cas des métaux, de nombreuses études ont été réalisées sur des nano-objets de taille intermédiaires, typiquement supérieure à 2-3 nm, pour lesquels une description de type physique du solide est encore adéquate. La principale conséquence de la réduction de taille est l'apparition dans le domaine du visible d'une résonance dans leur réponse optique, la résonance plasmon de surface. Celle-ci est associée à une forte exaltation du champ local au niveau des nanoparticules et est à la base de leurs nombreuses applications dans le domaine de la plasmonique. Les propriétés d'agrégats de plus petites tailles ont été largement étudiées, notamment leur structure électronique, mais très peu d'expérience ont été réalisées sur leur réponse hors équilibre, et donc sur leurs interactions électronique, ou encore sur leur propriétés vibrationnelles. Dans une seconde partie nous nous sommes donc intéressés aux échanges d'énergie électrons-réseau dans des nanoparticules de très petite taille (nanosphères d'Ag de taille inférieure à 3 nm), afin d'étudier les effets de modification de structure électronique et vibrationnelle (chapitre 4). Dans le même esprit, nous avons étudié les modes de vibration de nanoparticules d'or de petite taille pour tester la limite de validité d'une modélisation macroscopique des propriétés vibrationnelles (chapitre 5).

Les aspects théoriques concernant les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules métalliques, ainsi qu'une méthode de simulation des modifications de ces propriétés lors de l'échauffement du gaz d'électrons du métal sont décrits au chapitre 1. Les études expérimentales ont été réalisées en utilisant une technique de spectroscopie optique résolue en temps qui sera décrite au chapitre 2 ainsi que les différentes sources laser femtosecondes.

---

## PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES MÉTAUX NOBLES

---

Les études réalisées dans cette thèse concernent l'observation par des méthodes optiques des mécanismes fondamentaux d'interaction électronique et de vibrations dans les nano-objets de métaux nobles tels que l'or et l'argent, ainsi que dans des nano-objets métal-semi-conducteur. Les propriétés électroniques sont de toute première importance car elles régissent une grande partie des propriétés physiques des objets nanométriques étudiés, notamment leurs propriétés optiques. La mise hors équilibre électronique de ces métaux par l'absorption de l'énergie fournie par une impulsion laser nous permet, à travers les modifications des propriétés optiques que cela provoque, d'étudier certains aspects des propriétés électroniques propres aux métaux nobles confinés.

Nous présenterons donc, dans la première partie de ce chapitre, les propriétés électroniques et optiques générales des métaux nobles ainsi que les propriétés spécifiques aux nano-objets métalliques, puis nous discuterons dans une deuxième partie la mise hors équilibre électronique de ces métaux et les changements de propriétés optiques occasionnés. La modélisation du comportement non stationnaire de l'état électronique sera présentée dans la troisième partie et appliquée à la modélisation quantitative des changements de propriétés optiques observés pour un nano-bâtonnet d'or lors d'une expérience pompe-sonde.

### 1.1 PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX NOBLES

Les métaux nobles tels que l'or, l'argent ou le cuivre présentent une structure cristalline de type cubique à face centrées (cfc), dont les caractéristiques générales sont rappelées dans le tableau 1.1. Les atomes constituant ces réseaux cristallins ont une structure électronique caractéristique des métaux nobles : leurs orbitales  $d$  sont remplies et ils possèdent un électron sur une orbitale  $s$ .

Métal	Structure atomique	$a$ (Å)	$n$ ( $10^{22}$ cm $^{-3}$ )
Cu	[Ar] $3d^{10}4s^1$	3,61	8,47
Ag	[Kr] $4d^{10}5s^1$	4,08	5,86
Au	[Xe] $4f^{10}5d^{10}6s^1$	4,07	5,90

TABLE 1.1: Caractéristiques générales des métaux nobles : structure électronique, pas réticulaire  $a$  et densité d'électrons de conduction  $n$ .

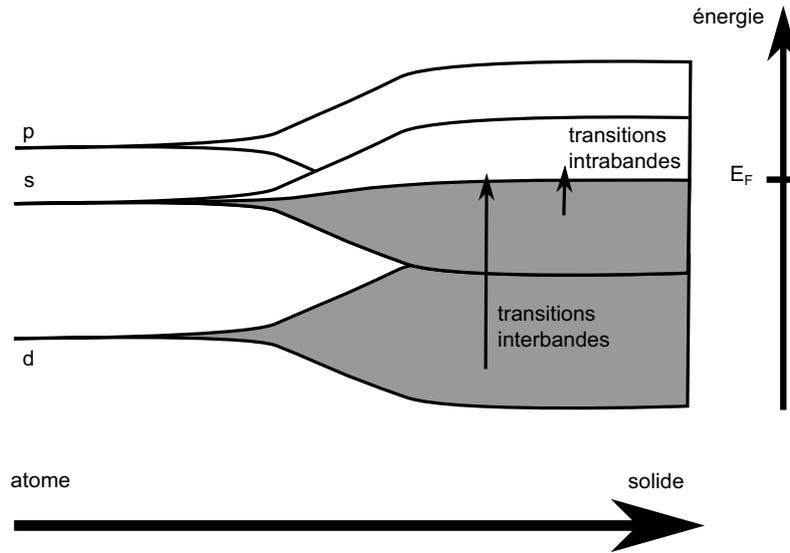


FIGURE 1.1: Évolution schématique de la structure électronique atomique (structure orbitale) vers la structure électronique du solide (structure de bandes) pour les métaux nobles.

### 1.1.1 Structure de bandes

L'association de ces atomes dans une structure cristalline provoque l'apparition d'une structure de bandes électroniques typique (voir figure 1.1), composée de cinq bandes de valence peu dispersées (que l'on nomme bande 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 (voir figure 1.2) [16]. Cette dernière présente une dispersion quasi parabolique, de sorte que les électrons de conduction peuvent être considérés comme libres.

Leur relation de dispersion peut donc s'écrire :

$$E(\vec{k}) \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}} \quad (1.1)$$

Afin de prendre en compte la dispersion réelle de l'énergie dans le cristal, la masse de l'électron est remplacée par sa masse effective, définie à partir de la courbure de bande par :

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

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

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

L'énergie de Fermi  $E_F$ , définie comme la plus élevée des énergies des états électroniques occupés à température nulle, s'écrit :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_{eff}} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.4)$$

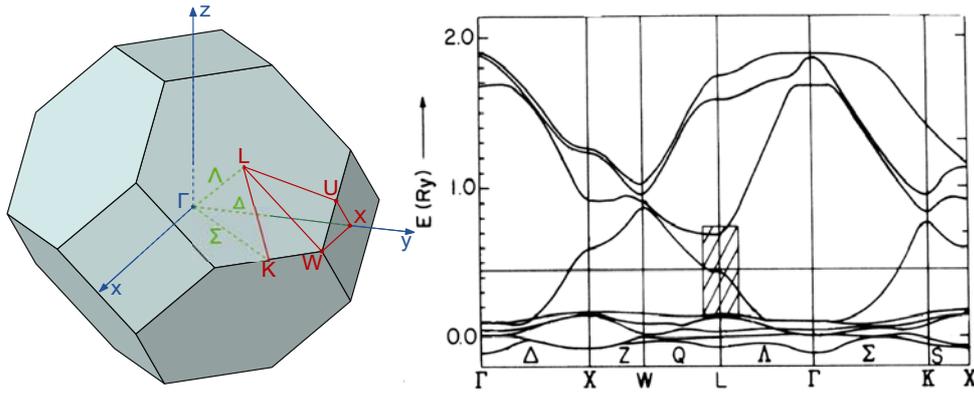


FIGURE 1.2: A gauche : zone de Brillouin pour une structure cristalline cfc. A droite : structure de bande calculée pour l'argent le long des différents axes de la zone de Brillouin [17]. La zone hachurée autour du point L correspond au seuil des transitions interbandes (voir section 1.1.3.3), et la ligne horizontale représente l'énergie de Fermi. Les énergies sont en Rydberg ( $1Ry = 13,606 \text{ eV}$ ).

où  $n = \frac{N}{V}$  est la densité d'électrons de conduction dans le métal. On définit de même la température de Fermi  $T_F$ , qui est la température telle que  $k_B T_F = E_F$ .

La surface de Fermi (c'est à dire l'ensemble des vecteurs d'onde  $\vec{k}$  correspondant à l'énergie de Fermi) correspondante dans l'espace réciproque est une quasi-sphère de rayon  $k_F = \frac{\sqrt{2m_{eff}E}}{\hbar}$ , déformée au niveau des points L et X de la zone de Brillouin (voir figure 1.3).

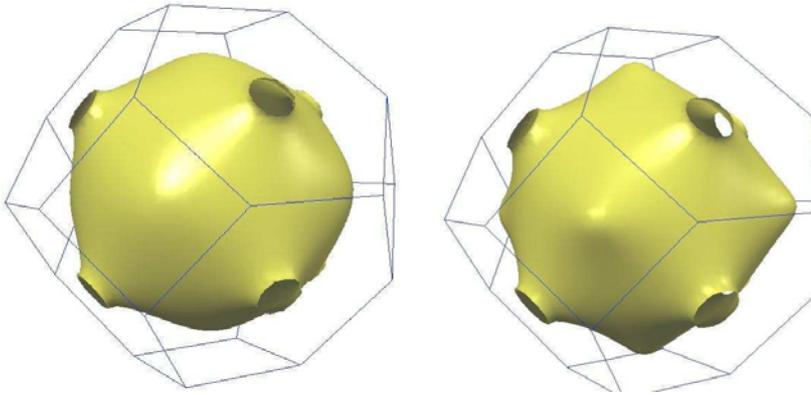


FIGURE 1.3: Allure de la surface de Fermi dans la première zone de Brillouin pour l'argent (à gauche) et l'or (à droite).

La probabilité d'occupation d'un état d'énergie  $E$  à la température  $T_e$  est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

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

où l'on a assimilé le potentiel chimique à l'énergie de Fermi (ceci étant valable pour  $T_e \ll T_F$ , ce qui est toujours le cas pour les températures et les métaux considérés, voir tableau 1.2).

Métal	$\frac{m_{eff}}{m}$	$E_F$ (eV)	$k_F$ ( $\times 10^8$ cm $^{-1}$ )	$T_F$ (K)
Cu	1,5	4,67	1,36	54400
Ag	1	5,49	1,20	63800
Au	1	5,53	1,21	64200

TABLE 1.2: Caractéristiques électroniques des métaux nobles : rapport entre la masse effective et la masse réelle de l'électron, énergie de Fermi  $E_F$ , vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  et température de Fermi  $T_F$ .

On peut définir la capacité thermique volumique du gaz d'électrons de conduction comme :

$$c_e = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T_e} = \frac{1}{V} \int_0^{+\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\partial f_{T_e}(\varepsilon)}{\partial T_e} d\varepsilon \quad (1.6)$$

où  $U$  est l'énergie interne du système. Cette expression peut se calculer analytiquement, dans la limite  $T_e \ll T_F$  dans l'approximation d'une fonction  $f_{T_e}(\varepsilon)$  piquée autour de  $E_F$ . On aboutit alors à l'expression :

$$c_e(T_e) = \frac{\pi^2 n k_B}{2 T_F} T_e = c_0 T_e \quad (1.7)$$

### 1.1.2 Vibrations du réseau cristallin

Les métaux nobles ont une structure cristalline à un seul atome par maille élémentaire. Les modes de vibration sont donc tous de type acoustique, c'est à dire ayant une énergie nulle pour un vecteur d'onde  $q$  nul. Toutes les vibrations du réseau peuvent être décrites en limitant les vecteurs d'onde à la première zone de Brillouin; il y a donc  $N$  modes propres de vibration, où  $N$  est le nombre d'atomes formant le cristal.

Le calcul de la relation de dispersion des phonons est rendue difficile par les interactions entre atomes non voisins et la présence de non linéarités dans les potentiels liant les atomes. Nous utiliserons ici le modèle sinusoidal pour décrire cette relation de dispersion. Ce modèle ne prend en compte que les interactions entre les atomes directement voisins. Dans le cadre de cette approximation, on obtient :

$$\omega_q = \omega_M |\sin(2aq)| \quad (1.8)$$

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

Pour les faibles vecteurs d'onde, la relation de dispersion des phonons peut être approximée par une relation linéaire (modèle de Debye) :

$$\omega_q = v_s q \quad (1.9)$$

où  $v_s = 2a\omega_M$ .

Cette relation permet de définir la vitesse du son  $v_s$  dans la direction de propagation  $\vec{q}$  pour la branche de dispersion considérée. Nous utiliserons ces

vitesse du son pour les études de vibrations de nano-objets au chapitre 5 de cette thèse. Dans le cadre de l'approximation de Debye, il est nécessaire de limiter le nombre de vecteurs d'ondes autorisés afin que seuls  $N$  modes existent. Le plus grand de ces vecteurs d'onde est appelé vecteur d'onde de Debye :

$$q_D = (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \sqrt[3]{2} k_F \quad (1.10)$$

La fréquence maximale de phonons qui découle de ces considérations permet de calculer la température de Debye, telle que :

$$T_D = \frac{\hbar v_S q_D}{k_B} \quad (1.11)$$

Lorsque la température du réseau est supérieure à cette valeur, on peut considérer que tous les phonons sont excités. Pour l'or et l'argent, cette température vaut respectivement 170 K et 250 K. La capacité thermique du réseau est alors donnée par la loi de Dulong et Petit :

$$c_L = 3nk_B \quad (1.12)$$

À l'équilibre thermique à une température  $T_L$ , le nombre d'occupation des phonons est donné par une statistique de Bose-Einstein :

$$N_{T_L}(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\vec{q}}/k_B T_L} - 1} \quad (1.13)$$

### 1.1.3 Propriétés optiques des métaux massifs

#### 1.1.3.1 Constantes diélectriques d'un matériau

La propagation d'une onde électromagnétique dans un métal est régie par les équations de Maxwell. La réponse du matériau à cette onde incidente est caractérisée par la constante diélectrique du solide, qui pour un matériau isotrope se réduit à une fonction scalaire de la pulsation :  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la constante diélectrique sont reliées par les relations de Kramer-Krönig.

La propagation d'une onde plane est régie par l'équation :

$$\Delta \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \vec{E} = \vec{0} \quad (1.14)$$

La solution de cette équation est de type :

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{i\omega(\frac{\tilde{n}}{c}z - t)} \quad (1.15)$$

avec  $\tilde{n}^2 = (n + i\kappa)^2 = \epsilon(\omega)$ , et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

Cette solution permet de définir l'indice de réfraction complexe du milieu  $\tilde{n}$ , dont la partie réelle, communément nommé indice du milieu  $n$  va décrire la dispersion de l'onde, et la partie imaginaire  $\kappa$  son absorption. Le coefficient d'absorption, défini comme le coefficient linéique d'atténuation de l'intensité de l'onde lumineuse, vaut alors  $\alpha = 2\frac{\omega}{c}\kappa$ .

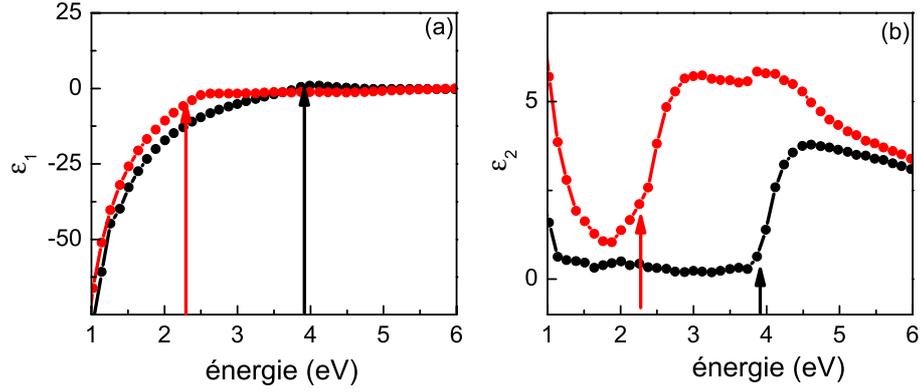


FIGURE 1.4: Partie réelle (a) et imaginaire (b) de la constante diélectrique de l'or (ronds rouges) et de l'argent (ronds noirs), d'après les données expérimentales de Johnson et Christy [18]. Les flèches de couleurs indiquent le seuil de transition interbandes de l'or (flèche rouge) et de l'argent (flèche noire).

Les propriétés optiques des métaux massifs, contenues dans la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , sont issues de deux types de transitions électroniques (voir figure 1.1) :

- transitions interbandes, associées à l'absorption d'un photon entre deux bandes électroniques. Dans notre cas, cette absorption a lieu entre la bande de valence ( $d$ ) et les bandes vides, notamment la bande de conduction ( $s-p$ ). Ce phénomène contribue à la réponse du matériau par un terme de la constante diélectrique  $\epsilon^{ib}(\omega)$ .
- transitions intrabandes, qui concernent l'absorption de la lumière par les électrons à l'intérieur de la bande de conduction. La contribution de ce mécanisme à la constante diélectrique sera notée  $\epsilon^D(\omega)$ , où l'indice  $D$  fait référence à Drude (voir section suivante).

On écrira donc la constante diélectrique comme la somme de ces deux contributions :  $\epsilon(\omega) = \epsilon^{ib}(\omega) + \epsilon^D(\omega)$ , que nous allons brièvement décrire ici dans le cas des matériaux massifs. Les constantes diélectriques de l'or et de l'argent issues des données expérimentales acquises par Johnson et Christy [18] sont présentées figure 1.4. Les flèches indiquent le seuil des transitions interbandes.

### 1.1.3.2 Contribution intrabandes : modèle de Drude

Les électrons de conduction des métaux massifs étant quasiment libres, il est possible de les modéliser grâce au modèle de Drude, qui est un modèle classique décrivant un électron de masse effective  $m_{eff}$  soumis au champ électrique  $\vec{E}$ , et subissant une force de frottement fluide de taux  $\gamma$ .

L'équation de Newton régissant le mouvement de l'électron s'écrit dans ce cas :

$$m_{eff} \frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma m_{eff} \vec{v} - e\vec{E}(t) \quad (1.16)$$

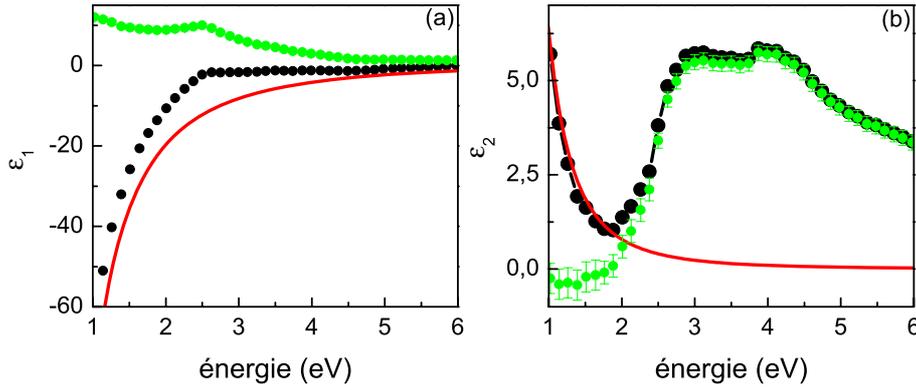


FIGURE 1.5: Pour la partie réelle (a) et imaginaire (b) de la constante diélectrique de l'or (points noirs), sont représentés un ajustement de la contribution de Drude à la constante diélectrique (courbe rouge), et la contribution interbandes à la constante diélectrique (points verts) obtenue par soustraction entre les points expérimentaux et l'ajustement précédent.

En régime stationnaire, la polarisation induite à la fréquence  $\omega$  s'écrit  $\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} = -ne\vec{r}$  (où  $n$  est la densité d'électrons de conduction, et  $\vec{r}$  le déplacement électronique). On déduit la constante diélectrique intrabandes du métal (appelée aussi la partie de Drude de la constante diélectrique) :

$$\epsilon^D(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.17)$$

avec  $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{eff}}}$  la fréquence plasma du métal.

Cette modélisation peut sembler de premier abord rudimentaire car elle ne prend pas en compte les effets quantiques pouvant affecter les électrons dans le solide. L'introduction phénoménologique, à travers  $\gamma$ , des collisions électroniques (comme nous le verrons à la section 1.1.4.3 [19]) permet néanmoins de prendre en compte l'influence des phénomènes quantiques dans cette approximation classique, et donne des résultats tout à fait satisfaisants.

On représente sur la figure 1.5 l'ajustement de la contribution de Drude effectué pour la constante diélectrique de l'or donnée dans la référence [18]. Cet ajustement montre que le modèle de Drude permet de reproduire la constante diélectrique pour des énergies inférieures au seuil des transitions interbandes. Cet ajustement a été effectué sur la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique, et conduit aux valeurs  $\hbar\omega_p = 9,01$  eV et  $\hbar\gamma = 0,07$  eV, permettant d'obtenir une valeur expérimentale de  $\gamma$ .

Pour un matériau massif, le terme de collision électronique  $\gamma$  se compose de deux contributions : la contribution des collisions umklapp électron-électron  $\gamma_{e-e}$  et la contribution des collisions électron-phonon  $\gamma_{e-ph}$  [20]. On a ainsi :  $\gamma = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph}$ . La modélisation théorique de ces deux termes se fait à partir d'une théorie quantique.

L'interaction électron-phonon est décrite dans l'approximation du potentiel de déformation. L'absorption d'un photon par un électron s'effectue par un mécanisme de collision à trois corps (un photon, un électron et un phonon), dans lequel les collisions entre le photon d'énergie  $\hbar\omega$  et l'électron sont modélisées par l'hamiltonien d'interaction lumière-matière, et les collisions entre les électrons et les phonons décrites par l'interaction entre la déformation de potentiel engendrée par un phonon et la structure de bande électronique. Si l'on considère le potentiel de déformation  $\Xi$  comme le changement d'énergie du fond de la bande de conduction pour une déformation unitaire du réseau,  $\gamma_{e-ph}(\omega)$  peut s'écrire comme [21] :

$$\gamma_{e-ph}(\omega) = \frac{G}{\hbar\omega} \int_0^{+\infty} \sqrt{E(E + \hbar\omega)} f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] dE \quad (1.18)$$

où  $G$  est la constante d'interaction électron-phonon, qui s'exprime dans le cadre du potentiel de déformation, comme :

$$G = \frac{m^2 k_F^4 \Xi^2}{3\pi^3 \hbar^4 \rho n} \int_0^\pi \sin\theta (1 - \cos\theta)^2 \frac{(1 + 2N_q)}{\omega_q} \Big|_{q=\sqrt{2(1-\cos\theta)}k_F} \quad (1.19)$$

où  $\rho$  est la densité du métal.

L'interaction électron-électron est de même modélisée par un processus de collision à trois corps, entre un photon et deux électrons, et conduit au taux de diffusion suivant [22] :

$$\gamma_{e-e}(\omega, T_e) = \gamma_{e-e}^0 \left[ 1 + \left( \frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T_e} \right)^2 \right] \quad (1.20)$$

avec  $\gamma_{e-e}^0 = \omega_p \left( \frac{k_B T_e}{\hbar\omega_p} \right)^2$ .

Ces modélisations théoriques permettent de décrire la dépendance du taux de collisions en fonction de divers facteurs tels que la température du réseau ou la température des électrons. Les expressions décrites ci-dessus seront utilisées pour la modélisation du comportement hors équilibre du métal.

### 1.1.3.3 Contribution interbandes

Le modèle de Drude présenté précédemment ne prend en compte que les électrons de la bande de conduction. Or un photon absorbé par un métal avec une énergie suffisante peut provoquer une transition d'un électron d'une bande de valence à une bande partiellement vide telle que la bande de conduction. Cette énergie seuil se situe dans un domaine proche du visible pour les métaux nobles considérés (voir figure 1.4) : dans le domaine du proche ultraviolet pour l'argent, dans le visible pour l'or et le cuivre. La présence de ces transitions va affecter  $\epsilon_2$  pour des énergies supérieures aux transitions interbandes, et contribuer à  $\epsilon_1$  sur une gamme d'énergie large (due aux relations de Kramer-Krönig). Cet effet est notable sur la figure 1.5, où l'on voit que le modèle de Drude ne reproduit pas le comportement de la partie réelle de la

constante diélectrique. La modélisation de l'effet de ces transitions n'est faisable que par une théorie quantique.

La théorie de Lindhard de la constante diélectrique permet de décrire la contribution des transitions interbandes [23]. Cette théorie se base sur une approche perturbative dans laquelle est modélisée, pour les états propres électroniques  $|\vec{k}, n\rangle$ , l'influence d'un changement de l'énergie potentielle des ions du métal provoqué par une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}$  sur les transitions entre l'état  $|\vec{k}, n\rangle$  et l'état  $|\vec{k} + \vec{q}, n'\rangle$ . Cette théorie aboutit à la formulation suivante de la partie interbandes de la constante diélectrique [24] :

$$\epsilon^{ib}(\omega, \vec{q}) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n' \neq n} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.21)$$

Le calcul de cette constante diélectrique nécessite la connaissance de la structure de bande impliquée dans les transitions entre les états  $n$  et  $n'$ . Nous verrons cela plus en détail dans la section 1.3.1.

#### 1.1.4 Propriétés optiques des métaux confinés

Les différentes propriétés optiques des métaux massifs, telles que l'absorption ou le taux de collision électronique, peuvent être modifiées lorsque la taille du système se réduit. Ce travail de thèse ayant pour objet d'étude des nanoobjets métalliques de taille inférieure à 50 nm, il est de première importance de considérer ces effets de confinement. Le confinement diélectrique (présence d'interfaces) est responsable de l'apparition d'une résonance spectrale dans la réponse optique d'une nanoparticule dite résonance plasmon de surface. Le confinement spatial va de même avoir une influence sur le comportement quantique des électrons dans la nanoparticule, modifiant notamment leur taux de collision électronique.

Nous allons décrire ici ces effets de confinement, en les présentant comme une correction du modèle massif présenté à la section précédente.

##### 1.1.4.1 Confinement diélectrique et résonance plasmon de surface : nanoparticule sphérique dans le cadre de l'approximation dipolaire

L'interaction d'une onde électromagnétique avec un objet diélectrique sphérique dans un environnement diélectrique est décrite de façon générale par la théorie de Mie [25]. Elle permet de formuler, à partir de la résolution des équations de Maxwell, une expression exacte (mais pas toujours analytique, certains cas devant être calculés numériquement) de l'énergie du champ électromagnétique incident qui est absorbée et diffusée par cet objet.

Les nanoparticules considérées dans ce travail de thèse sont de taille inférieure à 50 nm, ce qui permet d'utiliser l'approximation quasi-statique, c'est à dire de considérer le champ électromagnétique comme uniforme sur la taille de la nanoparticule ( $R \ll \lambda$ ). Cela permet de ne considérer que les termes di-

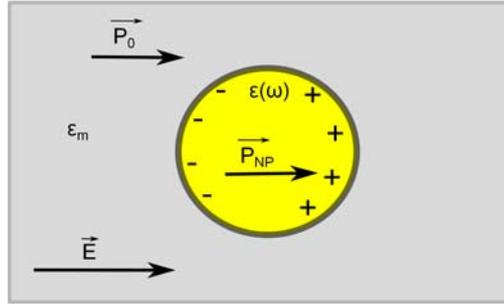


FIGURE 1.6: Schéma de la réponse d'une nanoparticule métallique à un champ incident dans le cadre de l'approximation quasi-statique.

polaires de l'expression du champ électromagnétique diffusé de la théorie de Mie.

Dans ce cas, la réponse d'une nanoparticule sphérique à une onde électromagnétique incidente ( $\vec{E}$ ) se ramène à un problème de type électrostatique. On considère que le champ incident induit une polarisation  $\vec{P}_{NP}$  dans la nanoparticule de constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  et une polarisation  $\vec{P}_0$  dans le milieu environnant de constante diélectrique réelle positive  $\epsilon_m$  (voir figure 1.6). Le champ diffusé est calculé en sommant les deux champs réémis par ces polarisations et en imposant les conditions de continuité du champ électrique à l'interface de la nanoparticule.

Ce calcul permet de déduire la polarisabilité  $\alpha$  (telle que  $\vec{p} = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha \vec{E}$ ) de la nanoparticule métallique dans sa matrice de constante diélectrique réelle  $\epsilon_m$  [1] :

$$\alpha = 3\Omega_{np} \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.22)$$

Cette expression nous permet de déduire la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  qui est le rapport entre la puissance absorbée et diffusée par la nanoparticule et l'intensité de l'onde incidente ( $\sigma_{ext} = \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{1/2} \Im(\alpha)$ ). La section efficace d'extinction est donc la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion ( $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$ ). Dans le cadre de l'approximation dipolaire,  $\sigma_{diff} \ll \sigma_{ext}$ , et  $\sigma_{ext} \simeq \sigma_{abs}$  s'écrit [1] :

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9\Omega_{np} \epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (1.23)$$

où  $\Omega_{np}$  est le volume de la nanoparticule. On remarque ici que la section efficace d'absorption est proportionnelle au volume de la nanoparticule.

Le phénomène de résonance introduit précédemment apparaît lorsque le dénominateur de l'équation 1.23 devient minimal, c'est à dire lorsque  $\epsilon_1(\Omega_{RPS}) + 2\epsilon_m \simeq 0$ . Pour  $\epsilon_2(\omega)$  faible et peu dispersé autour de  $\Omega_{RPS}$  (ce qui est le cas des métaux nobles tels que le cuivre, l'argent et l'or), la section efficace d'extinction présente alors une exaltation autour de la fréquence  $\Omega_{RPS}$  réalisant la condition précédente. Ce phénomène caractéristique des nanoparticules métalliques s'appelle résonance plasmon de surface (RPS). Ces nanoparticules ont alors un spectre d'absorption présentant un pic, qui pour  $\Omega_{RPS}$

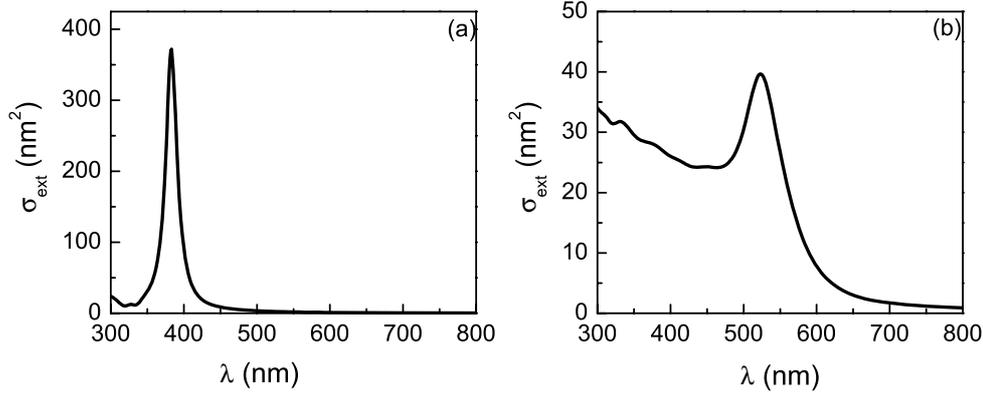


FIGURE 1.7: Section efficace d'extinction de nanoparticules d'argent (a) et d'or (b) de diamètre  $D = 10$  nm dans l'eau, calculée à partir des constantes diélectriques des métaux massifs données par la référence [18] et l'équation 1.23.

éloigné des fréquences de transitions interbandes, a une forme quasi Lorentzienne centré autour de  $\Omega_{RPS}$  (voir figure 1.7) dont la largeur est donnée par  $\Gamma \simeq \frac{\omega_p^3}{\omega^2} \epsilon_2^{ib}(\Omega_{RPS}) + \gamma(\Omega_{RPS})$  [20].

Grâce à la condition de résonance  $\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m \simeq 0$ , on déduit que la fréquence de la résonance plasmon de surface  $\Omega_{RPS}$  dépend du métal considéré, comme on le voit sur la figure 1.7, mais aussi de l'indice de la matrice  $n_m$  ( $n_m^2 = \epsilon_m$ ). Cet effet est mis en évidence sur la figure 1.8, où l'on trace  $\sigma_{ext}$  d'une nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre calculée pour différents indices de matrice.

Le phénomène de résonance plasmon de surface peut être interprété de manière classique comme une exaltation de l'extinction de la nanoparticule due au couplage de l'onde incidente avec l'oscillation collective des électrons à la pulsation  $\Omega_{RPS}$ . Cette oscillation est une conséquence de la présence des surfaces de l'objet dans son environnement diélectrique.

La section efficace de diffusion d'une nanoparticule  $\sigma_{diff}$  peut être de même calculée, et est donnée par :

$$\sigma_{diff} = \frac{3\omega^4 \Omega_{np}^2 \epsilon_m^2 (\epsilon_1(\omega) - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)}{2\pi c^4 (\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (1.24)$$

On remarque dans l'expression 1.24 que la diffusion est proportionnelle au volume au carré  $\Omega_{np}^2$ . Pour les particules considérées dans nos travaux (réalisant la condition de l'approximation quasi-statique  $R \ll \lambda$ ), la section efficace de diffusion est négligeable par rapport à la section efficace d'extinction, car :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{eff}} \propto \left(\frac{R}{\lambda}\right)^3$$

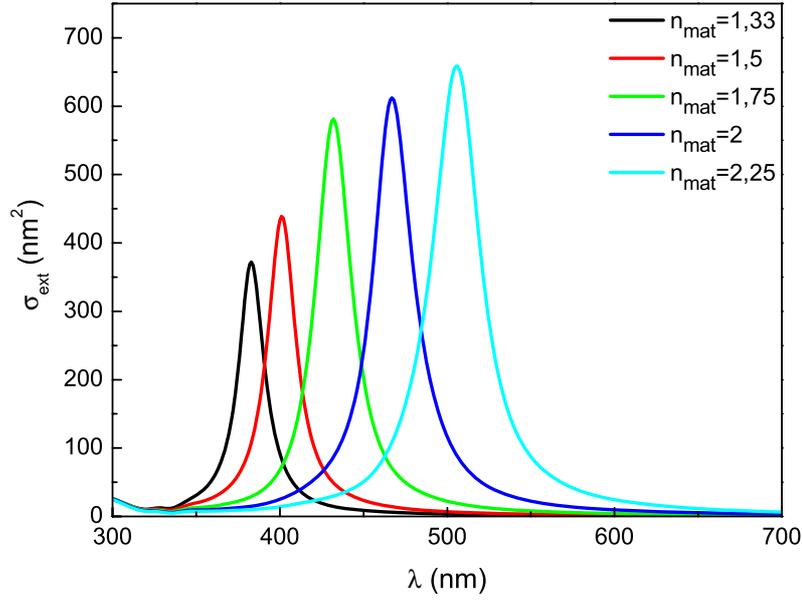


FIGURE 1.8: Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre calculée pour différents indices de la matrice.

On vérifie donc que  $\sigma_{ext} \simeq \sigma_{abs}$ , c'est à dire que l'extinction de la lumière par les nanoparticules métalliques de cette taille est principalement due à l'absorption plutôt qu'à la diffusion.

#### 1.1.4.2 Confinement diélectrique et résonance plasmon de surface : nanoparticules sphéroïdales et effets de forme

La réponse optique des nanoparticules est notablement modifiée par la forme des objets considérés. Pour des objets de symétrie suffisante, la section efficace peut être calculée analytiquement. C'est le cas des sphéroïdes (ellipsoïdes ayant deux demi-axes de même longueur) de constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , définis de façon générale par leurs demi-axes  $a$  et  $b$ , avec  $a > b$  et leur rapport d'aspect  $\eta = \frac{a}{b}$ .

Deux types de sphéroïdes peuvent être définis : le sphéroïde prolate, qui correspond à un sphéroïde dont deux demi-axes sont égaux à  $b$  (forme de ballon de rugby), et le sphéroïde oblate, qui correspond à un sphéroïde dont deux demi-axes sont égaux à  $a$  (forme de disque) (voir figure 1.9).

Il est possible de calculer analytiquement la section efficace de tels objets dans le cadre de l'approximation quasi-statique. On obtient alors [26] :

$$\sigma_{ext}^i(\omega) = \frac{9\Omega_{np}\epsilon_m^{3/2}\omega}{cL_i^2} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\left(\epsilon_1(\omega) + \frac{(1-L_i)}{L_i}\epsilon_m\right)^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (1.25)$$

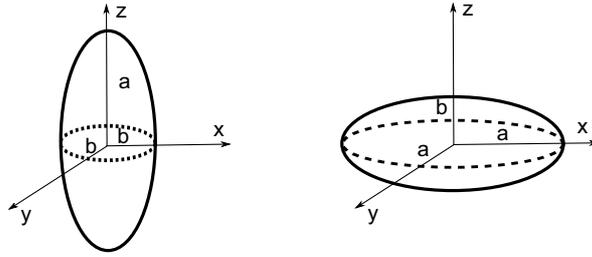


FIGURE 1.9: Schéma de sphéroïdes de demi-axe  $a$  et  $b$  pour un sphéroïde prolate (à gauche) et oblate (à droite).

où l'indice  $i$  représente un des trois axes propres du sphéroïde (voir figure 1.9)  $x$ ,  $y$  et  $z$ , et  $L_i$  sont les facteurs de forme selon ces différents axes, qui s'expriment en fonction de l'excentricité  $e = 1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2$  de la manière suivante :

$$L_z = \frac{1 - e^2}{e^2} \left( \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right) \quad (1.26)$$

et  $L_x = L_y = \frac{1 - L_z}{2}$  pour un sphéroïde prolate, et

$$L_z = \frac{\sqrt{1 - e^2}}{2e^2} \left[ \frac{1}{e} \left( \frac{\pi}{2} - \arctan \sqrt{\frac{1 - e^2}{e^2}} \right) - \sqrt{1 - e^2} \right] \quad (1.27)$$

et  $L_x = L_y = 1 - 2L_z$  pour un sphéroïde oblate.

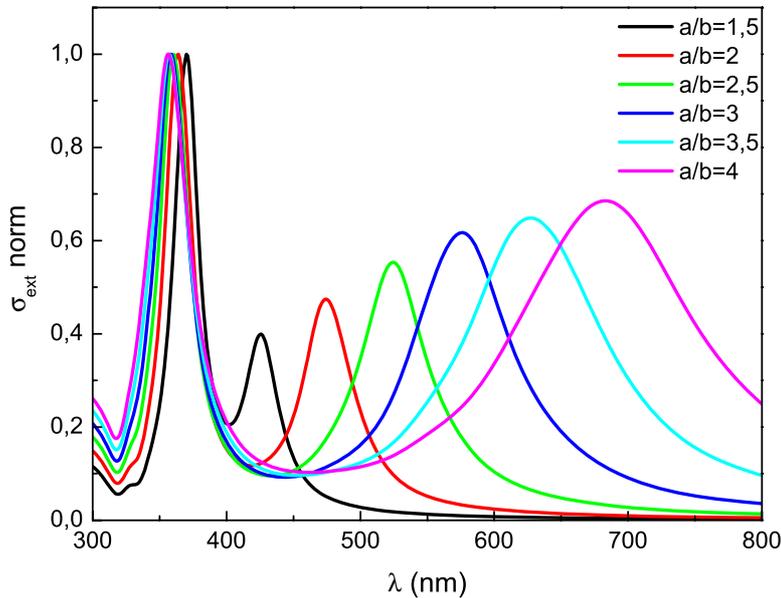


Figure 1.10: Moyenne de section efficace  $\sigma_{ext} = \sum_{i=x,y,z} \frac{\sigma_{ext}^i}{3}$  calculée pour des sphéroïdes prolates d'argent, avec  $\epsilon_m = 1,33$ , et de différents rapports d'aspect (tels que  $2a = 10$  nm) normalisée à l'amplitude de la première résonance plasmon de surface.

A partir de l'équation 1.25, deux caractéristiques de la résonance plasmon peuvent être identifiées pour des nano-objets sphéroïdaux :

- La condition de résonance pour la section efficace selon l'axe  $i$  (avec  $i = x, y$  ou  $z$ ) s'écrit  $\epsilon_1(\Omega_{RPS}^i) + \frac{(1-L_i)}{L_i}\epsilon_m \simeq 0$ . Comme les facteurs de forme  $L_i$  sont différents selon l'axe considéré, la réponse optique de tels objets présente donc deux résonances plasmon à la fréquence  $\Omega_{RPS}^i$  (que l'on nomme longitudinale selon le grand axe, et transverse selon le petit axe du sphéroïde), dont l'une est dégénérée deux fois ( $\Omega_{RPS}^x = \Omega_{RPS}^y$ , car  $L_x = L_y$ ). Ces résonances peuvent être sélectivement observées, pour des nano-objets orientés, par une onde incidente polarisée selon un des axes caractéristiques du sphéroïde. Pour un ensemble de particules orientées aléatoirement,  $\sigma_{ext}$  présente alors deux résonances plasmon de surface (voir figure 1.10 et la section 1.4.1.3).
- La position de chaque résonance dépend du rapport d'aspect du nano-objet, et non de sa taille (dans la limite de l'approximation quasi-statique). Une augmentation du rapport d'aspect entraîne un décalage des résonances. Les deux résonances n'ayant pas la même dépendance vis-à-vis du rapport d'aspect du nano-objet, leur décalage lors d'une variation de rapport d'aspect est différent. Ce phénomène est mis en évidence sur la figure 1.10.

#### 1.1.4.3 Confinement quantique

Alors que le confinement diélectrique est un effet classique bien décrit par les équations de Maxwell, le confinement quantique est une modification des propriétés des électrons due à la présence des surfaces. Pour les nanoparticules métalliques, les effets de confinements quantiques sont assez faibles pour être considérés comme une correction au modèle massif de Drude (voir 1.1.3.2). Cette modification peut être prise en compte phénoménologiquement en introduisant une modification du terme de collision électronique pour les nanoparticules métalliques de rayon supérieur à 1 nm [26, 19, 27] :

$$\gamma = \gamma_0 + g \frac{v_F}{R}$$

où  $\gamma_0$  est la contribution des collisions électron-électron et électron-phonon au terme de collisions électroniques ( $\gamma_0 = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph}$ ),  $v_F$  la vitesse de Fermi et  $g$  un facteur correctif.

Ce terme de confinement quantique peut être interprété de manière classique comme un terme de collision électronique supplémentaire traduisant les collisions des électrons proches du niveau de Fermi avec les surfaces des nanoparticules. Ce taux de collision varie inversement aux dimensions caractéristiques du nano-objet considéré, que ce soit le rayon pour les nanoparticules sphériques, ou les demi-axes d'un nano-bâtonnet [28].

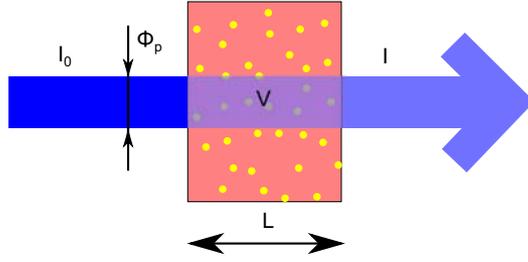


FIGURE 1.11: Schéma de l'absorption d'un faisceau d'intensité  $I_0$  à travers un échantillon de nanoparticules.

## 1.2 SYSTÈME HORS ÉQUILIBRE

Dans le cadre des expériences de ce travail de thèse, nous avons étudié la dynamique de changement de propriétés optiques de systèmes nanométriques par une méthode de spectroscopie pompe-sonde. Lors d'une telle expérience, une impulsion laser de pompe est envoyée sur l'échantillon étudiée pour échauffer le gaz d'électron du métal, puis une impulsion de sonde vient sonder l'état du système après un temps  $\Delta t$ . Nous allons dans cette section tout d'abord présenter comment calculer l'échauffement provoqué par l'impulsions de pompe, puis nous décrivons la modélisation permettant de décrire la dynamique électronique qui s'ensuit.

### 1.2.1 Mise hors équilibre d'un ensemble de nanoparticules

Nos expériences ayant pour objet l'étude de la dynamique hors équilibre d'ensembles de nanoparticules provoquée par l'absorption d'une impulsion de pompe, il convient ici de faire le lien entre les propriétés d'optique linéaire décrites à la section précédente et la mise hors équilibre du système étudié.

#### 1.2.1.1 Absorption de l'impulsion de pompe

La mise hors équilibre électronique des nanoparticules métalliques s'effectue dans le cadre de nos expériences par l'absorption par l'échantillon d'une impulsion de pompe. Nous décrivons dans ce paragraphe le lien entre les propriétés optiques linéaires décrites précédemment et l'élévation de température électronique que peut engendrer l'absorption par une nanoparticule d'une partie de l'énergie d'une impulsion de pompe.

On définit la transmission à travers un échantillon d'épaisseur  $L$  de nanoparticules de volume  $\Omega_{np}$ , éclairé par un faisceau de diamètre  $\phi_p$  et d'intensité  $I_0$  (voir le schéma sur la figure 1.11) par  $T = \frac{I}{I_0}$ , et l'absorption par  $A = 1 - T - R$  (où  $R$  est le coefficient de réflexion en intensité de l'échantillon). L'intensité du faisceau incident s'atténue à travers cet échantillon de manière exponentielle selon  $I(z) = I_0(1 - R)e^{(-\alpha_{abs}z)}$ . Le coefficient d'absorption  $\alpha_{abs}$  est relié à la densité optique  $OD$  (ou absorbance) mesurée par

$$OD = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \frac{\alpha_{abs}L}{\ln(10)}$$

Ces différentes grandeurs sont reliées à la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs} \simeq \sigma_{ext}$  par  $\alpha_{abs} = n_{np}\sigma_{abs}$ , où  $n_{np} = \frac{N}{V}$  est la densité de nanoparticules dans l'échantillon (avec  $N$  le nombre de nanoparticules éclairées et  $V$  le volume de l'échantillon éclairé).

Lors d'une expérience pompe-sonde, la densité d'énergie absorbée par nanoparticule dans l'échantillon lors de ce processus est :

$$\begin{aligned} u_{abs} &= AE_{pompe} \frac{1}{N\Omega_{np}} \\ &= \frac{AP_{pompe}}{f} \frac{1}{N\Omega_{np}} \end{aligned} \quad (1.28)$$

avec :

$E_{pompe}$  l'énergie d'une impulsion de pompe

$P_{pompe}$  la puissance moyenne du faisceau de pompe

$A$  l'absorption de l'échantillon à  $\lambda_{pompe}$

$f$  le taux de répétition du laser

$N$  le nombre de nanoparticules dans la partie éclairée de l'échantillon

$\Omega_{np}$  le volume d'une nanoparticule

Cette densité d'énergie s'écrit, pour un faisceau incident modélisé comme un cylindre de diamètre  $\phi_p$  et un échantillon de fraction volumique métallique  $p = \frac{N\Omega_{np}}{V}$  :

$$u_{abs} = \frac{A P_{pompe}}{p} \frac{4}{f} \frac{1}{\pi\phi_p^2 L} \quad (1.29)$$

Le fraction volumique de métal  $p$  peut être calculée à partir du spectre d'absorption, à la condition de connaître la section efficace d'extinction des nanoparticules, en écrivant  $p = \frac{OD(\lambda) \times \ln(10)}{\sigma(\lambda)L} \Omega_{np}$ .

Pour des échantillons de très faible densité, on peut utiliser l'approximation  $A = (1 - R)(1 - e^{-\alpha_{abs}L}) \simeq (1 - R)\alpha_{abs}L$  dans les équations 1.28 et 1.29. Dans ce cas, l'énergie absorbée par unité de volume de métal s'écrit :

$$u_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\Omega_{np}} \frac{P_{pompe}}{f} \frac{(1 - R)}{1} \frac{4}{\pi\phi_p^2} \quad (1.30)$$

L'absorption d'énergie par les nanoparticules provoque une augmentation de température électronique. Pour une impulsion de pompe de largeur temporelle courte devant le temps d'interaction électron-phonon ( $\tau_{e-ph}$  est typiquement de l'ordre de la picoseconde), on peut relier  $u_{abs}$  et la température d'excitation des électrons  $T_{exc}$  par :

$$T_{exc} = \sqrt{T_0^2 + \frac{2u_{abs}}{c_0}} \quad (1.31)$$

où  $T_0$  est la température électronique avant excitation.  $T_{exc}$  représente dans ce cas la température du gaz d'électrons de conduction thermalisé pour une nanoparticule ayant absorbé l'énergie  $u_{abs}\Omega_{np}$ .

Cette augmentation de température électronique entraîne une dynamique de retour à l'équilibre, qui est l'objet d'étude de nos expériences.

### 1.2.2 Changement de transmission

L'étude de cette dynamique par une expérience pompe-sonde est réalisée en mesurant le changement de transmission des impulsions de sonde induit par les impulsions de pompe.

En effet, l'élévation de température électronique dans les nanoparticules va engendrer, au travers de la modification du facteur d'occupation électronique  $f$ , une variation de la constante diélectrique du métal  $\Delta\epsilon(\omega, t)$  (nous détaillerons ces processus dans les sections 1.2.3 et 1.3). Comme l'absorption  $\alpha_{abs} = n_{np}\sigma_{abs}$  des nanoparticules dépend de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  (voir équation 1.23), la variation de cette dernière provoque une variation d'absorption que l'on peut alors écrire, dans le cadre d'une excitation faible (et en supposant  $R$  constant, ce qui est le cas pour des nanoparticules métalliques dans un milieu diélectrique) [29] :

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_{abs}(\omega, t) &= -\frac{1}{L} \frac{\Delta T}{T}(\omega, t) = \frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_1}(\omega)\Delta\epsilon_1(\omega, t) + \frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_2}(\omega)\Delta\epsilon_2(\omega, t) \\ &= t_1(\omega)\Delta\epsilon_1(\omega, t) + t_2(\omega)\Delta\epsilon_2(\omega, t) \end{aligned} \quad (1.32)$$

où  $T$  est la transmission du faisceau de sonde à travers l'échantillon, et  $\Delta T$  sa variation provoquée par l'impulsion de pompe.

L'équation 1.32 résume l'essentiel d'une expérience pompe-sonde :

- Les coefficients  $t_{1,2}(\omega)$  participent à la dépendance spectrale du changement de transmission observé lors d'une expérience pompe-sonde, et sont directement dus aux propriétés d'absorption linéaire des nanoparticules. Ces deux termes contiennent l'expression de l'amplification optique des effets non linéaires, qui est due à l'existence de la résonance plasmon de surface. Malgré leur dépendance en taille et en forme de la nanoparticule, ils n'apportent aucune information sur la dynamique hors équilibre.
- Les variations de constantes diélectriques  $\Delta\epsilon_{1,2}(\omega, t)$  traduisent la dynamique électronique hors équilibre du métal composant les nanoparticules. Comme la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  est directement reliée à la structure électronique des nanoparticules ainsi qu'aux effets de confinement dus à leur petite taille (voir section 1.1.3), sa variation nous renseigne sur la modification de structure électronique provoquée par l'impulsion de pompe.

Afin de décrire complètement nos expériences, il nous faut à présent modéliser la mise hors équilibre du gaz d'électrons et son lien avec les variations de propriétés optiques  $\Delta\epsilon_{1,2}(\omega, t)$ .

### 1.2.3 Modélisation des systèmes hors équilibre

L'équation de Boltzmann, que nous allons décrire dans une première partie, nous servira à décrire l'évolution de la dynamique électronique à travers la modification de la distribution électronique qui suit l'absorption de l'impulsion de pompe. Nous présenterons ensuite le modèle de structure de bande de Rosei, qui nous servira à relier ces changements de distribution électronique aux variations de propriétés optiques des nanoparticules.

#### 1.2.3.1 L'équation de Boltzmann

La mise hors équilibre de l'état électronique des nanoparticules se fait tout d'abord par injection sélective de l'énergie apportée par l'impulsion de pompe dans le gaz d'électron initialement à la température  $T_0$ , créant ainsi une distribution électronique fortement athermale. Ce gaz d'électrons se thermalise ensuite en quelques centaines de femtosecondes par collisions électron-électron. Le gaz d'électrons se retrouve alors, pour une impulsion de pompe suffisamment courte, à une température  $T_{exc} > T_0$ . La thermalisation interne de la nanoparticule s'effectue à travers les collisions électron-phonon, qui en quelques picosecondes permettent le transfert de la quasi totalité de l'énergie absorbée au réseau de la nanoparticule. Le système électron+réseau se retrouve alors à une nouvelle température d'équilibre  $T_L$ . Comme la capacité thermique du réseau est beaucoup plus importante que celle du gaz d'électrons, l'élévation finale de température est beaucoup plus faible que l'élévation de température électronique initiale (de l'ordre de quelque K). Nous considérerons dans nos simulations que le gaz de phonons reste thermalisé à  $T_L$ , et nous ne prenons pas en compte les pertes vers la matrice.

L'évolution de la distribution électronique peut être décrite par le modèle du liquide de Fermi proposé par Landau. L'équation de Boltzmann décrit alors l'évolution du nombre d'occupation électronique  $f$  [30] :

$$\frac{df(\vec{k}, t)}{dt} = \left. \frac{df(\vec{k}, t)}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(\vec{k}, t)}{dt} \right|_{e-ph} + L(\vec{k}, t) \quad (1.33)$$

où  $L(\vec{k}, t)$  décrit l'excitation par l'impulsion laser de pompe pour l'état électronique  $\vec{k}$  à l'instant  $t$ . Le premier terme décrit l'évolution de la probabilité d'occupation électronique due aux collisions électron-électron, et le deuxième celle due aux collisions électron-phonon.

Par la suite, nous ferons l'hypothèse d'une bande de conduction isotrope et parabolique, ce qui permettra de réécrire l'équation de Boltzmann en terme d'énergie (en considérant  $f(E)$  au lieu de  $f(\vec{k})$ ).

#### 1.2.3.2 Mise hors équilibre

Nous supposons que la mise hors équilibre des électrons de conduction se fait seulement par absorption intrabandes d'un photon de pompe d'énergie  $\hbar\omega_{pp}$ . L'hypothèse que l'excitation ne fait intervenir que les électrons de

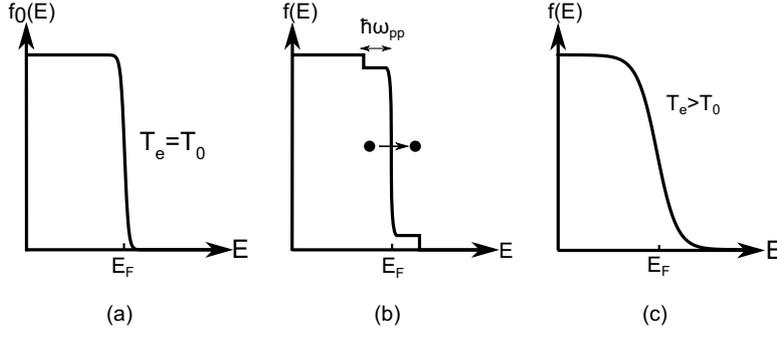


FIGURE 1.12: Schéma de l'absorption intrabandes d'un photon de pompe par les électrons de conduction : (a) distribution thermalisée à  $T_0$ , (b) distribution athermale après absorption d'un photon à  $\hbar\omega_p$ , (c) distribution thermalisée à une température  $T_e > T_0$ .

la bande de conduction permet de considérer un nombre total d'électrons constant.

Au cours de ce phénomène, un électron de la bande de conduction d'énergie  $E$  accède à un état vide d'énergie  $E + \hbar\omega_{pp}$  (voir figure 1.12).

Le nombre d'électrons  $dN_+(E)$  qui atteignent après absorption du photon de pompe un état d'énergie  $E$  et le nombre d'électrons  $dN_-(E)$  qui en partent s'écrivent [30] :

$$\begin{cases} dN_+(E) = A_{exc} \left\{ \sqrt{E - \hbar\omega_{pp}} f_0(E - \hbar\omega_{pp}) \sqrt{E} [1 - f_0(E)] \right\} \\ dN_-(E) = -A_{exc} \left\{ \sqrt{E} f_0(E) \sqrt{E + \hbar\omega_{pp}} [1 - f_0(E + \hbar\omega_{pp})] \right\} \end{cases} \quad (1.34)$$

où  $A_{exc}$  est une constante de proportionnalité permettant d'ajuster la quantité d'énergie injectée dans le gaz d'électrons. On a supposé pour ce calcul une densité d'état  $\rho(E)$  autour de l'énergie  $E$  pour une bande parabolique

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

Le changement du nombre d'occupation est alors donné par

$$df_{exc}(E) = \frac{dN_+(E) - dN_-(E)}{\rho(E)}$$

soit :

$$\begin{aligned} df_{exc}(E) = A_{exc} \left\{ \sqrt{E - \hbar\omega_{pp}} f_0(E - \hbar\omega_{pp}) [1 - f_0(E)] \right. \\ \left. - f_0(E) \sqrt{E + \hbar\omega_{pp}} [1 - f_0(E + \hbar\omega_{pp})] \right\} \end{aligned} \quad (1.35)$$

La constante  $A_{exc}$  est calculée en exprimant la condition que l'énergie de la distribution athermale est la même que celle d'une distribution équivalente de Fermi-Dirac à la température  $T_{exc}$  :

$$\int E\rho(E) [f_0(E) + df_{exc}(E)] dE = \int E\rho(E) f_{T_{exc}}(E) dE \quad (1.36)$$

On impose ainsi que l'énergie absorbée par les électrons soit bien  $u_{abs}$ .

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

$$L(E, t) = \frac{I(t)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\tau) d\tau} df_{exc}(E) \quad (1.37)$$

### 1.2.3.3 Interactions entre électrons

Les interactions entre électrons dans le métal permettent, après l'absorption de l'énergie de l'impulsion laser, la redistribution de cette énergie au sein du gaz d'électrons. Ces interactions dans un métal représentent un problème complexe d'interaction à  $N$  corps, qui est le sujet de nombreuses recherches théoriques. Nous traiterons le problème de ces interactions pour un milieu massif, pour lequel les fonctions d'onde électroniques sont des fonctions de Bloch, par une approche de champ moyen en considérant les électrons dans un bain homogène de charges positives (modèle du jellium) soumis à un potentiel écranté. Les électrons subissent alors un potentiel prenant en compte une moyenne des interactions à distance entre électrons ainsi que l'écrantage de ces interactions par les ions du réseau métallique. Ce potentiel s'écrit sous la forme :

$$\Phi(\vec{q}, \omega) = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon(\vec{q}, \omega) q^2} \quad (1.38)$$

où  $q$  est l'impulsion échangée lors d'une collision, et  $\hbar\omega$  l'énergie échangée lors de cette même collision. Cette modélisation permet de traiter les interactions électron-électron comme un problème à deux quasi-particules indépendantes entrant en collision élastique. La collision se traite alors comme un bilan de quantité de mouvement suivant le schéma classique présenté figure 1.13.

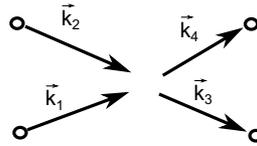


FIGURE 1.13: Schéma d'une collision à deux corps.

Deux électrons de vecteurs d'onde  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  et d'énergies  $E_1$  et  $E_2$  interagissent et sont diffusés vers des états de vecteurs d'onde  $\vec{k}_3$  et  $\vec{k}_4$  d'énergies  $E_3$  et  $E_4$ . La probabilité d'une telle collision est donnée par la règle d'or de Fermi, qui permet d'écrire le taux de diffusion :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \left\{ |M|^2 F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4) \right. \\ \left. \times \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \right\} \quad (1.39)$$

où  $|M|^2 = \left| \langle \vec{k}_3, \vec{k}_4 | \Phi | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle \right|^2$  est le carré de l'élément de matrice d'interaction, et  $F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4)$  est une fonction traduisant le principe d'exclusion de Pauli :

$$F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) = -f(\vec{k}_1)f(\vec{k}_2) \left[ 1 - f(\vec{k}_3) \right] \left[ 1 - f(\vec{k}_4) \right] + f(\vec{k}_3)f(\vec{k}_4) \left[ 1 - f(\vec{k}_1) \right] \left[ 1 - f(\vec{k}_2) \right] \quad (1.40)$$

Il est échangé lors de cette collision une énergie  $\hbar\omega = E_3 - E_1 = E_4 - E_2$  et une impulsion  $\vec{q} = \vec{k}_3 - \vec{k}_1 = \vec{k}_4 - \vec{k}_2$ . Le carré de la matrice d'interaction peut être explicité analytiquement dans la limite statique de la constante diélectrique, c'est à dire pour  $\omega \simeq 0$ , et pour des échanges de vecteur d'onde petits devant le vecteur d'onde de Fermi. Dans ce cas, la constante diélectrique utilisée dans l'équation 1.38 peut s'écrire :

$$\epsilon(\vec{q}, 0) = \epsilon_0^{ib} \left( 1 + \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right) \quad (1.41)$$

avec  $\epsilon_0^{ib}$  la constante interbandes statique du matériau<sup>1</sup>, et

$$q_{TF} = \left[ \frac{m^{3/2}e^2}{\pi\sqrt{2}\hbar^3\epsilon_0\epsilon_0^{ib}} \int \frac{f(E)}{\sqrt{E}} dE \right]^{1/2} \quad (1.42)$$

où  $q_{TF}$  est le vecteur d'onde de Thomas-Fermi [30]. Cela revient à utiliser un potentiel d'interaction écranté entre les électrons, dont l'inverse de la longueur d'écrantage est le vecteur d'onde de Thomas-Fermi.

Dans cette approximation de l'écrantage statique, il est possible de calculer alors le taux de diffusion électronique pour la collision présentée sur la figure 1.13, à partir de l'équation 1.43 [30] :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{e^4 m}{32\pi^3 \hbar^3 (\epsilon_0 \epsilon_0^{ib})^2 E_S \sqrt{E_1}} \iint dE_2 dE_3 F \left[ \frac{\sqrt{E}}{E + E_S} + \frac{1}{\sqrt{E_S}} \arctan \sqrt{\frac{E}{E_S}} \right]_{E_{min}}^{E_{max}} \quad (1.43)$$

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

et  $q_S = \beta q_{TF}$  le vecteur de Thomas-Fermi corrigé d'un facteur permettant de compenser la surestimation de l'écrantage due à l'approximation statique.

---

1.  $\epsilon_0^{ib}$  peut être extrait des mesures expérimentales des constantes diélectriques du matériau massif.

## 1.2.3.4 Interaction entre électrons et phonons

Alors que les interactions électron-électron permettent la thermalisation interne du gaz d'électron du métal, les collisions électron-phonon vont permettre le transfert d'énergie du gaz d'électron vers le réseau ionique métallique.

Un électron peut émettre ou absorber un phonon de vecteur d'onde  $\vec{q}$  et d'énergie  $\hbar\omega$ . On applique, en négligeant les processus umklapp (c'est à dire pour  $q \ll q_F$ ), la conservation du vecteur d'onde et de l'énergie aux collisions entre électrons et phonons, que l'on peut schématiser comme exposé sur la figure 1.14 :

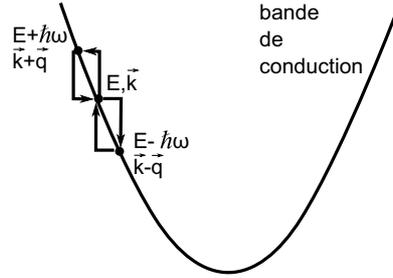


FIGURE 1.14: Schéma des collisions possibles entre un électron dans l'état d'énergie  $E$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et un phonon de vecteur d'onde  $\vec{q}$  et d'énergie  $\hbar\omega$ .

Le taux de diffusions de l'état  $|\vec{k}\rangle$  est donné par [30] :

$$\left. \frac{df(\vec{k})}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{q}} |M_{e-ph}(q)|^2 \left\{ F^-(\vec{k}, \vec{q}) \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} - \hbar\omega) + F^+(\vec{k}, \vec{q}) \delta(E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}} - \hbar\omega) \right\} \quad (1.44)$$

avec

$$\begin{cases} F^-(\vec{k}, \vec{q}) = -f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k} - \vec{q})] [1 + N(\vec{q})] + f(\vec{k} - \vec{q}) [1 - f(\vec{k})] N(\vec{q}) \\ F^+(\vec{k}, \vec{q}) = -f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k} + \vec{q})] N(\vec{q}) + f(\vec{k} + \vec{q}) [1 - f(\vec{k})] [1 + N(\vec{q})] \end{cases}$$

Les facteurs  $F$  prennent en compte les principes de Pauli pour les électrons et de Bose pour les phonons. Dans l'équation 1.44, l'élément de matrice  $|M_{e-ph}|^2$  peut s'exprimer dans le cadre de la modélisation électron-phonon par le potentiel de déformation (voir section 1.1.3.2). Il résulte pour l'élément de matrice, au premier ordre en  $q$  :

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

L'approximation faite sur les vecteurs d'onde des phonons entraîne une erreur qui peut être compensée en utilisant  $\Xi$  comme paramètre.

La somme sur tous les états de la zone de Brillouin de l'équation 1.44 peut être remplacée par une intégrale isotrope sur une sphère de rayon  $q_D = 2^{1/3}k_F$ ,

et conduit finalement, en utilisant une relation de dispersion sinusoïdale pour les phonons (voir équation 1.8), à l'expression du taux de diffusion électron-phonon suivant [31] :

$$\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{\sqrt{m}\Xi^2}{4\sqrt{2}\pi\hbar\rho} \frac{1}{\sqrt{E}} \int_0^{2^{1/3}k_F} \frac{q^3}{\omega_M \sin\left(\frac{\pi q}{2q_D}\right)} [F^+(E, q) + F^-(E, q)] dq \quad (1.45)$$

### 1.3 CHANGEMENTS DE PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Le paragraphe précédent nous a permis de présenter la modification de la distribution électronique  $\Delta f(E)$  induite par l'impulsion de pompe dans un métal après un délai  $\Delta t$ . Il nous faut à présent relier ces changements d'état électronique au changement de propriétés optiques qu'ils provoquent. Ceci permettra d'interpréter quantitativement nos expériences pompe-sonde, qui ont pour but l'étude de ces changements optiques provoqués par l'impulsion de pompe.

Pour faire ce lien entre le changement de distribution électronique et les propriétés optiques des métaux, nous avons utilisé le modèle de structure de bande développé par Rosei et ses collaborateurs pour l'or et l'argent [32, 33]. Ce modèle consiste à exprimer analytiquement la partie interbandes de la constante diélectrique (voir équation 1.21) à partir d'une expression de la structure de bandes du métal considéré, afin de traduire  $\Delta f(E)$  en une variation de constante diélectrique interbandes. La variation de la partie intrabandes de la constante diélectrique n'est pas développée ici, car sa contribution est bien plus faible que celle de la partie interbandes, et intervient sur des temps plus longs que la dynamique qui nous intéresse dans nos expériences.

#### 1.3.1 Modèle de Rosei

Ce modèle a été développé pour interpréter des expériences de thermo-modulation des propriétés optiques de métaux nobles en régime continu. Les transitions de plus basse énergie apparaissent autour du point L de la première zone de Brillouin. Pour l'or, les transitions au voisinage du point X de la zone de Brillouin contribuent de manière quasiment similaire. Les allures simplifiées des structures de bandes utilisées dans ce modèle sont présentées figure 1.15 [34, 32].

La structure de bandes de l'argent présentée figure 1.15(a) est modélisée par trois bandes de dispersion paraboliques anisotropes (indiquées  $d$ ,  $p$ ,  $s$  d'énergie  $\hbar\omega_d$ ,  $\hbar\omega_p$  et  $\hbar\omega_s$ ), où l'on note  $\vec{k}_{\parallel}$  la direction ( $L\Gamma$ ) et  $\vec{k}_{\perp}$  la direction ( $LW$ ) perpendiculaire à cette dernière. Les relations de dispersion s'écrivent, avec les notations de la figure 1.15 :

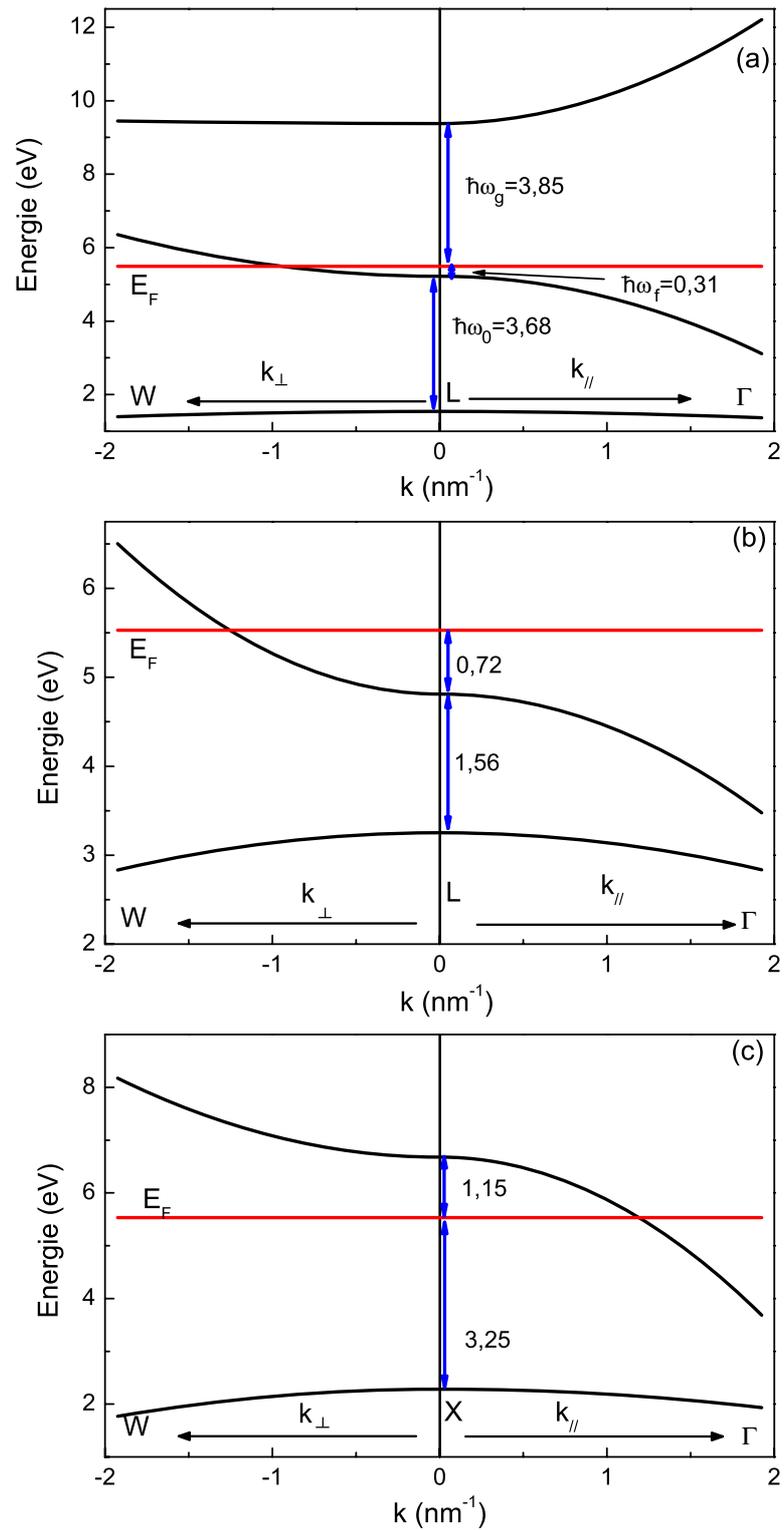


FIGURE 1.15: Structure de bande (a) de l'argent autour du point  $L$  de la zone de Brillouin, (b) de l'or autour du point  $L$  de la zone de Brillouin, (c) de l'or autour du point  $X$  de la zone de Brillouin.

$$\begin{cases} \hbar\omega_d = \hbar\omega_F - \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2}{2m_{d\perp}}k_{\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{d\parallel}}k_{\parallel}^2 \\ \hbar\omega_p = \hbar\omega_F + \frac{\hbar^2}{2m_{p\perp}}k_{\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{p\parallel}}k_{\parallel}^2 \\ \hbar\omega_s = \hbar\omega_F + \hbar\omega_g + \frac{\hbar^2}{2m_{s\perp}}k_{\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{s\parallel}}k_{\parallel}^2 \end{cases} \quad (1.46)$$

Deux différences sont notables entre la structure de bandes de l'or et de l'argent :

- le seuil des transitions interbandes est plus élevé dans l'argent
- la contribution de la bande  $s$  dans le cas de l'argent (pour l'or, la bande  $s$  est d'énergie plus élevée et peut être négligée)

Nous présenterons le modèle de Rosei pour l'argent, le principe et les résultats généraux étant similaires pour l'or.

La transition optique entre un état  $|\vec{k}\rangle$  de la bande  $n$  vers un état  $|\vec{k}\rangle$  de la bande  $n'$  sont quasi-verticales, et n'est possible que si la conservation de l'énergie  $E_n(\vec{k}) + \hbar\omega = E_{n'}(\vec{k})$  est réalisée.

La probabilité de cette transition est proportionnelle à la densité d'états jointe entre les niveaux  $n$  et  $n'$ , qui s'écrit [32] :

$$\begin{aligned} J_{n \rightarrow n'}(\hbar\omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \left\{ f_n(\vec{k}) [1 - f_{n'}(\vec{k})] - f_{n'}(\vec{k}) [1 - f_n(\vec{k})] \right\} \delta [E_n(\vec{k}) + \hbar\omega - E_{n'}(\vec{k})] \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} [f_n(\vec{k}) - f_{n'}(\vec{k})] \delta [E_n(\vec{k}) + \hbar\omega - E_{n'}(\vec{k})] \end{aligned} \quad (1.47)$$

Les facteurs d'occupation  $f$  dans l'équation 1.47 traduisent le principe d'exclusion de Pauli. Ils valent respectivement 1,  $f(\vec{k})$ , et 0 pour les bandes  $d$ ,  $p$ , et  $s$ .

Il est possible de développer analytiquement l'expression de l'équation 1.47 pour les deux transitions qui nous intéressent, en passant d'une sommation discrète à une intégrale sur les énergies. On trouve alors :

$$J_{n \rightarrow n'}(\hbar\omega) = \int_{E_{min,d}}^{E_{max,d}} D_{d \rightarrow p}(E, \hbar\omega) [1 - f(E + E_F)] dE \quad (1.48)$$

où [32]

$$D_{d \rightarrow p}(E, \hbar\omega) = \frac{F_{d \rightarrow p}}{16\pi^2 \hbar^2} \left( \frac{\hbar}{m_{p\perp}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_f - E) - \frac{\hbar}{m_{d\perp}} (E + \hbar\omega_f) \right)^{-1/2} \quad (1.49)$$

et  $F_{d \rightarrow p}$  est un facteur géométrique donné par

$$F_{d \rightarrow p} = \sqrt{\frac{m_{d\parallel} m_{p\perp} m_{d\perp} m_{p\parallel}}{m_{d\parallel} m_{p\perp} + m_{d\perp} m_{p\parallel}}}.$$

Les bornes d'intégration de l'expression 1.48 sont données par la conservation d'énergie. On en déduit :

$$E_{max,d} = \begin{cases} \hbar\omega < \hbar\omega_0 & \rightarrow -\hbar\omega_f + \frac{m_{d\parallel}}{m_{d\parallel} - m_{p\parallel}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \\ \hbar\omega > \hbar\omega_0 & \rightarrow -\hbar\omega_f + \frac{m_{d\perp}}{m_{d\perp} + m_{p\perp}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \end{cases} \quad (1.50)$$

La borne inférieure n'a pas besoin d'être déterminée, car le facteur d'occupation  $1 - f(E)$  annule l'intégrand en dessous d'une certaine énergie.

Pour la transition  $p \rightarrow s$ , le raisonnement est similaire [32] :

$$J_{p \rightarrow s'}(\hbar\omega) = \int_{E_{min,s}}^{E_{max,s}} D_{p \rightarrow s}(E, \hbar\omega) f(E + E_F) dE \quad (1.51)$$

avec :

$$D_{p \rightarrow s}(E, \hbar\omega) = \frac{F_{p \rightarrow s}}{16\pi^2 \hbar^2} \left( \frac{\hbar}{m_{p\perp}} (E + \hbar\omega - \hbar\omega_g) - \frac{\hbar}{m_{s\perp}} (E + \hbar\omega_f) \right)^{-1/2} \quad (1.52)$$

$$\text{et } F_{p \rightarrow s} = \sqrt{\frac{m_{s\parallel} m_{p\perp} m_{s\perp} m_{p\parallel}}{m_{s\parallel} m_{p\perp} + m_{s\perp} m_{p\parallel}}}.$$

La limite supérieure est déterminée par le facteur d'occupation électronique, et la limite inférieure est donnée par :

$$E_{min,p} = \begin{cases} \hbar\omega < \hbar\omega_f + \hbar\omega_g & \rightarrow -\hbar\omega_f - \frac{m_{s\parallel}}{m_{p\parallel} - m_{s\parallel}} (\hbar\omega - \hbar\omega_g - \hbar\omega_f) \\ \hbar\omega > \hbar\omega_f + \hbar\omega_g & \rightarrow -\hbar\omega_f - \frac{m_{s\perp}}{m_{s\perp} + m_{p\perp}} (\hbar\omega - \hbar\omega_g - \hbar\omega_f) \end{cases} \quad (1.53)$$

Une fois établies les probabilités de transitions entre les différentes bandes contribuant à la réponse optique du métal, l'expression de la constante diélectrique interbandes peut être déduite en exprimant sa partie imaginaire à partir de la formule de Lindhard :

$$\epsilon_2^{ib}(\omega, 0) = \frac{2\pi e^2}{3\epsilon_0 m^2} \frac{1}{\omega^2} \sum_{n \neq n'} |P_{nn'}|^2 J_{n \rightarrow n'}(\hbar\omega) \quad (1.54)$$

où  $P_{nn'}$  est la force d'oscillateur de la transition  $n \rightarrow n'$ . La partie réelle de la constante diélectrique est déduite grâce aux relations de Kramers-Krönig :

$$\epsilon_1^{ib}(\omega) = \frac{2}{\pi} P.P. \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \epsilon_2^{ib}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.55)$$

On relie alors, grâce à l'équation 1.54, la variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique (ici dans le cas de l'argent) à la variation de la distribution électronique  $\Delta f(E)$  pour un temps  $\Delta t$  calculée à partir de l'équation de Boltzmann :

$$\Delta\epsilon_2^{ib}(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3\epsilon_0 m^2} \frac{1}{\omega^2} \left\{ -|P_{dp}|^2 \int_{E_{min,d}}^{E_{max,d}} D_{d \rightarrow p}(E, \hbar\omega) \Delta f(E + E_F) dE \right. \\ \left. + |P_{ps}|^2 \int_{E_{min,s}}^{E_{max,s}} D_{p \rightarrow s}(E, \hbar\omega) \Delta f(E) dE \right\} \quad (1.56)$$

Il est alors possible de décrire le changement de transmission observé lors d'une expérience pompe-sonde à partir de l'équation 1.32.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous n'avons pas effectué de modélisation de la variation de la constante diélectrique intrabandes  $\epsilon^D$ , car dans nos conditions expérimentales, les effets interbandes dominent largement les réponses observées. La modélisation de  $\Delta\epsilon^D$  est possible en reliant la variation du taux de collision  $\gamma$  (équations 1.18 et 1.20) aux variations du facteur d'occupation  $\Delta f(E)$  et de la variation de la température électronique  $\Delta T_e$  et du réseau  $\Delta T_L$  associés.

## 1.4 SIMULATIONS NUMÉRIQUES

### 1.4.1 Principe des simulations et paramètres

La modélisation effectuée précédemment permet de simuler les signaux pompe-sonde observés expérimentalement. Pour ce faire, on résout l'équation de Boltzmann (équation 1.33) avec une méthode d'Euler pour un pas temporel  $\Delta t$  (pris égal à 2 fs) et pour un pas en énergie de 4 meV :

$$f(E, t + \Delta t) = f(E, t) + \frac{df(E, t)}{dt} \Delta t \\ = f(E, t) + \left[ L(E, t) + \frac{df(E, t)}{dt} \Big|_{e-e} + \frac{df(E, t)}{dt} \Big|_{e-ph} \right] \Delta t \quad (1.57) \\ = f(E, t) + \Delta f(\Delta t) \Delta t$$

où chacun des termes entre crochet de la deuxième ligne est respectivement remplacé par les expressions données dans les équations 1.37, 1.43 et 1.45. La dynamique du nombre d'occupation électronique ainsi obtenue permet grâce au modèle de Rosei d'obtenir les variations des constantes diélectriques (équation 1.56) nécessaires au calcul du changement de transmission des nanoparticules. L'équation 1.32 nous permet alors d'obtenir de manière quantitative la variation relative de section efficace d'absorption d'une nano-

particule unique. Il faut pour cela fixer les différents paramètres nécessaires aux différentes étapes du calcul :

- Le paramètre  $\Xi$ , qui est le potentiel de déformation intervenant dans le taux de collision électron-phonon (équation 1.45) est calculé de manière à ce que la décroissance de l'énergie électronique ( $u_e(t) \propto \int E^{3/2} f(E, t) dE$ ) ait la même constante de temps  $\tau_{e-ph}^0$  que la décroissance expérimentale pour l'échantillon étudié. Ceci est réalisé de manière itérative lors de la résolution de l'équation de Boltzmann.
- Le paramètre  $\beta$  est pris égal à 0,73 pour l'argent et 0,43 pour l'or d'après les études précédemment effectuées au sein de notre équipe [20], et la valeur  $\epsilon_0^{ib}$  de la constante interbandes à fréquence nulle est extraite des mesures de constantes diélectriques des métaux massifs telles que celles présentées figures 1.5. Ces deux paramètres interviennent dans le calcul du taux de diffusion électron-électron (équation 1.43).
- Pour le modèle de Rosei, il nous faut déterminer les différentes forces d'oscillateurs  $P_{nn'}$  des transitions  $d \rightarrow p$  et  $p \rightarrow s$  autour du point  $L$  pour l'argent, et celles des transitions  $d \rightarrow p$  autour du point  $L$  et  $X$  pour l'or. Les autres paramètres nécessaires au calcul de la variation de la constante diélectrique dans le modèle de Rosei, tels que les masses effectives des différentes bandes et leur écart en énergie, sont connus [33, 34].

On résume ces différentes étapes de la réalisation de la simulation dans le tableau 1.3.

variable calculée	équation	“input” calcul	“input” expérience	“input” matériau	“input” nanoparticule
$u_{abs}, T_{exc}$	1.28, 1.31		$E_{pompe}, L$ $\phi_p, A, p$	$c_0$	
$\Delta f$	1.57	$T_{exc}$		$c_L, c_0, \epsilon_0^{ib}$ $\beta, E_F$	$\tau_{e-ph}$
$\Delta \epsilon_2^{ib}$	1.56	$\Delta f$		$m_{n//}, m_{n\perp}$ $\hbar\omega_{nn'}, P_{nn'}$	
$\Delta \epsilon_1^{ib}$	1.55	$\Delta \epsilon_2^{ib}$			
$\frac{\Delta T}{T}$	1.32	$\Delta \epsilon_{1,2}^{ib}$		$\epsilon_1, \epsilon_2$ (pour $t_{1,2}$ )	$D_{np}, n_m, \eta$

TABLE 1.3: Résumé des différentes étapes et paramètres nécessaires aux simulations numériques. Les indices  $n$  et  $n'$  à la troisième ligne indiquent les propriétés associées aux bandes électroniques  $n$  et  $n'$ , ou aux transitions  $n \rightarrow n'$ .

#### 1.4.1.1 Détermination des forces d'oscillateur des transitions

Les forces d'oscillateur peuvent être déterminées en effectuant un ajustement des constantes diélectriques du métal massif par le modèle de Rosei. Cet ajustement a été effectué pour la constante diélectrique de l'or mesurée par Jonhson et Christy [18] (figure 1.4), afin de déterminer l'amplitude respective des forces d'oscillateur  $P_{nn'}$  des transitions  $d \rightarrow p$  autour du point  $L$  et du

point X. Pour ce faire, on utilise l'équation 1.54 afin d'ajuster  $\epsilon_2^{ib}(\omega)$  avec  $P_{dp}^L$  et  $P_{dp}^X$  comme paramètres libres et  $f(E)$  une distribution de Fermi à l'équilibre à la température ambiante. On utilise l'équation 1.17 afin de modéliser  $\epsilon_2^D(\omega)$ . Le résultat de cet ajustement est présenté sur la figure 1.16.

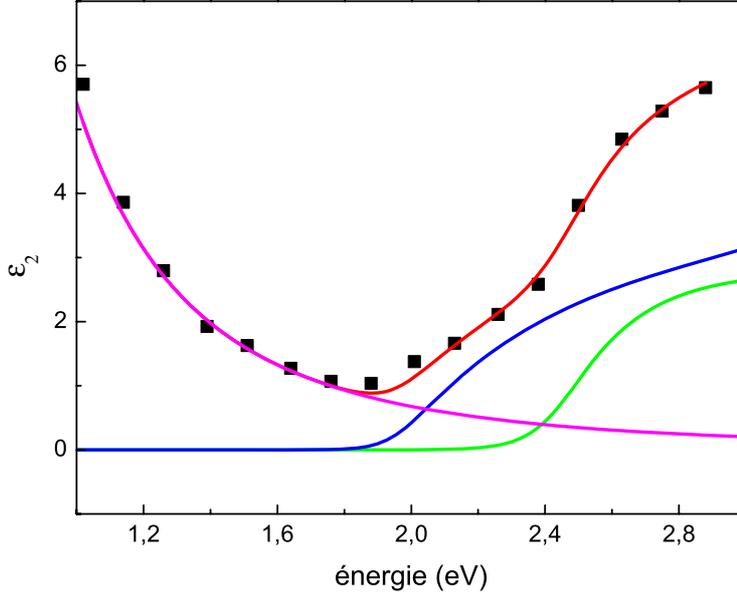


FIGURE 1.16: Ajustement (courbe rouge) de la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'or  $\epsilon_2(\omega)$  (carrés noirs : données expérimentales de Johnson et Christy). La courbe d'ajustement est la somme de trois contributions : la contribution interbandes autour du point X (courbe bleu) et du point L (courbe verte) calculées par le modèle de Rosei, ainsi que la contribution de Drude (courbe magenta).

Le rapport des contributions entre le point X et le point L dans la partie imaginaire de la constante diélectrique obtenu après cet ajustement est égal à

$$\left| \frac{P_{dp}^X}{P_{dp}^L} \right| = 0,84$$

En effectuant de nouveau cet ajustement pour les données expérimentales utilisées par Guerrisi et Rosei [33], nous avons retrouvé le résultat annoncé par ces deux auteurs, c'est à dire  $\left| \frac{P_{dp}^X}{P_{dp}^L} \right| = 0,37$ . Cette différence de résultat peut être expliquée par la différence de valeurs expérimentales utilisées pour l'ajustement. Les données de Johnson et Christy étant plus fiables, nous conserverons par la suite les amplitudes et le rapport des forces d'oscillateur obtenus par l'ajustement de ces points expérimentaux.

Ces ajustements nous donnent accès aux valeurs des différents paramètres quantitatifs nécessaires aux simulations. Nous avons utilisé ce modèle pour interpréter les résultats d'expériences pompe-sonde effectuées sur un nano-bâtonnet d'or individuel par notre équipe [35].

## 1.4.1.2 Modélisation de signaux pompe-sonde pour une nanoparticule d'or unique

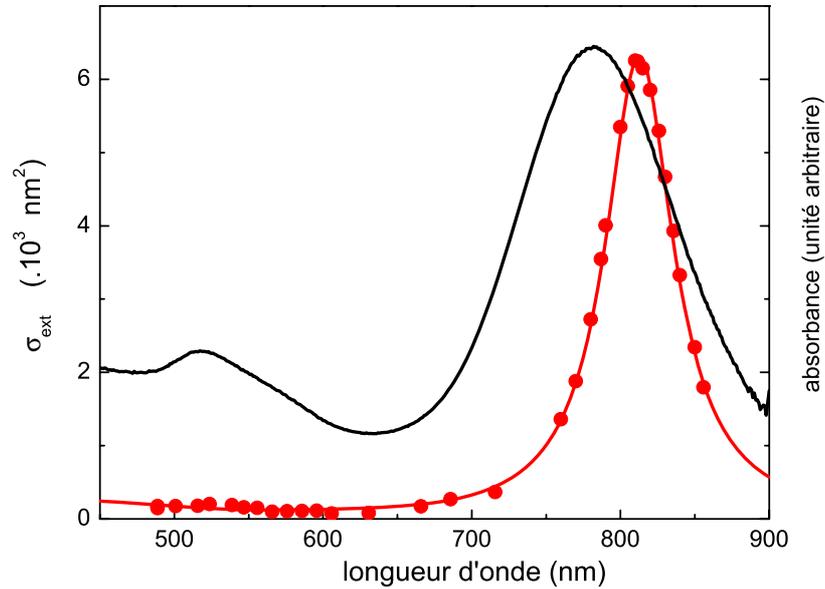


FIGURE 1.17: Spectre d'absorption de la solution mère des nano-bâtonnets d'or (courbe noire), section efficace mesurée du nano-bâtonnet individuel étudié (cercles rouges) et son ajustement (courbe rouge) par la formule 1.25.

Le nano-objet étudié est un nano-bâtonnet d'or de longueur  $L = 43$  nm et de diamètre  $D = 12$  nm, provenant d'une solution colloïdale dont le spectre d'absorption est présenté figure 1.17. Ce spectre présente deux résonances plasmon de surface, conformément à ce qui est attendu pour ce type de nano-objets (voir section 1.1.4) : une première aux alentours de 540 nm (la résonance plasmon transverse, faible), et une deuxième aux alentours de 780 nm (la résonance plasmon longitudinale).

La mesure de la section efficace d'extinction de ce nano-objet unique présentée figure 1.17 à été réalisée par la méthode de spectroscopie par modulation spatiale [36], avec une lumière polarisée selon le grand axe du nano-bâtonnet. Cela a pour conséquence de ne laisser apparaître que la résonance plasmon longitudinale. Les dimensions du nano-bâtonnet sont déduites à partir de l'ajustement de la valeur absolue du coefficient d'extinction à l'aide de simulations numériques aux éléments finis [35, 37].

Les expériences pompe-sonde ont été effectuées sur ce nano-objet à l'aide de l'oscillateur femtoseconde Mira (cf chapitre 2) pour des longueurs d'onde de sonde ( $\lambda_{sonde}$ ) et de pompe ( $\lambda_{pompe}$ ) telles que  $780 < \lambda_{sonde} < 850$  nm et  $390 < \lambda_{pompe} < 425$  nm. Dans ce cas d'expérience pompe-sonde sur un objet unique, le calcul de la densité d'énergie de pompe absorbée par le nano-bâtonnet se réduit à :

$$u_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{S_{pompe}} \frac{E_{pompe}}{\Omega_{np}}$$

où  $S_{pompe}$  est la surface du faisceau de pompe au point focal. Ce dernier paramètre est directement mesuré lors d'une mesure de section efficace d'un nano-objet unique par la technique de microscopie par modulation spatiale, et vérifié par les calculs. Dans cette expérience,  $u_{abs} \simeq 3.10^6$  J/m<sup>3</sup>, ce qui conduit à une élévation de température électronique de  $\Delta T_{exc} \simeq 125$  K.

Les différentes acquisitions pompe-sonde résolues en temps effectuées sur ce nano-bâtonnet, ainsi que les simulations quantitatives de la contribution interbandes à la variation de la section efficace, sont présentées sur la figure 1.18.

Afin d'étudier la dépendance des signaux  $\Delta\sigma_{ext}$  acquis lors des expériences pompe-sonde vis-à-vis de la longueur d'onde de sonde, on peut représenter l'amplitude de  $\Delta\sigma_{ext}$  en fonction de  $\lambda_{sonde}$  pour différents délais pompe-sonde. Cette représentation permettant de visualiser la variation spectrale de section efficace engendrée par l'élévation de température électronique est présentée sur la figure 1.19.

Plusieurs aspects peuvent être discutés :

- Les signaux expérimentaux et les simulations effectuées sont en très bon accord pour des délais pompe-sonde inférieurs à 2 ps. La modélisation quantitative permet donc d'expliquer l'origine physique de la non linéarité mesurée aux temps courts : elle est principalement due à  $\Delta\epsilon^{ib}$ , et correspond à la réponse non linéaire de l'or (modification des constantes diélectriques métalliques), exaltée par les effets plasmonique autour de la résonance plasmon de surface (coefficient  $t_1$  et  $t_2$ , voir figure 1.19).
- Pour  $\lambda_{sonde} \neq \lambda_{RPS}$ , la variation interbandes de  $\Delta\sigma_{ext}$ ,  $\Delta\sigma_{ext}^{ib}$ , calculée est principalement due à  $\Delta\epsilon_1^{ib}$ . En effet, on voit sur la figure 1.19(b) que la dépendance en longueur d'onde de  $\Delta\sigma_{ext}$  est très similaire à celle de  $t_1 = \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_1}$ . Cette similitude s'explique par le fait que  $\Delta\epsilon_1^{ib}$  a une amplitude plus grande que  $\Delta\epsilon_2^{ib}$  (voir l'insert de la figure 1.19(a)), pour des coefficients  $t_1$  et  $t_2$  d'amplitude similaires. Comme pour de faibles perturbations  $\Delta\epsilon_1^{ib} \propto \Delta u_e(t)$  (voir chapitre 4.1.2), cela se traduit sur la figure 1.18 par des signaux résolus en temps qui décroissent avec un temps  $\tau_{e-ph}^0$  caractéristique des interactions électron-phonon.
- Pour  $\lambda_{sonde} \simeq \lambda_{RPS}$ , le coefficient  $t_1$  de l'équation 1.32 est nul (voir figure 1.19). Dans ce cas, La variation  $\Delta\sigma_{ext}^{ib}$  calculée est due à  $\Delta\epsilon_2^{ib}$ . Cette variation de constante diélectrique étant sensible à la variation locale d'occupation électronique, cela se traduit pour les signaux résolus en temps (figure 1.18) par une variation  $\Delta\sigma_{ext}$  rapide, dont la durée est liée à la durée de thermalisation interne des électrons.
- On remarque que pour des délais  $\Delta t > 2$  ps, la variation  $\Delta\sigma_{ext}^{ib}$  calculée ne reproduit plus exactement les signaux (voir figure 1.18 et 1.19). Cela est dû au fait que l'on ne prend pas en compte dans nos simulations la contribution de la partie intrabandes (ou partie de Drude) à la variation de la constante diélectrique. Cette contribution de la partie de Drude est majoritairement due à une variation du taux de collision électronique  $\Delta\gamma$ , causée par l'élévation de température du réseau métallique. Une estimation de cette contribution est présentée sur la figure 1.19, en utilisant  $\Delta\gamma = 0,11$  meV [35]. Cette valeur est calculée à partir des données de la

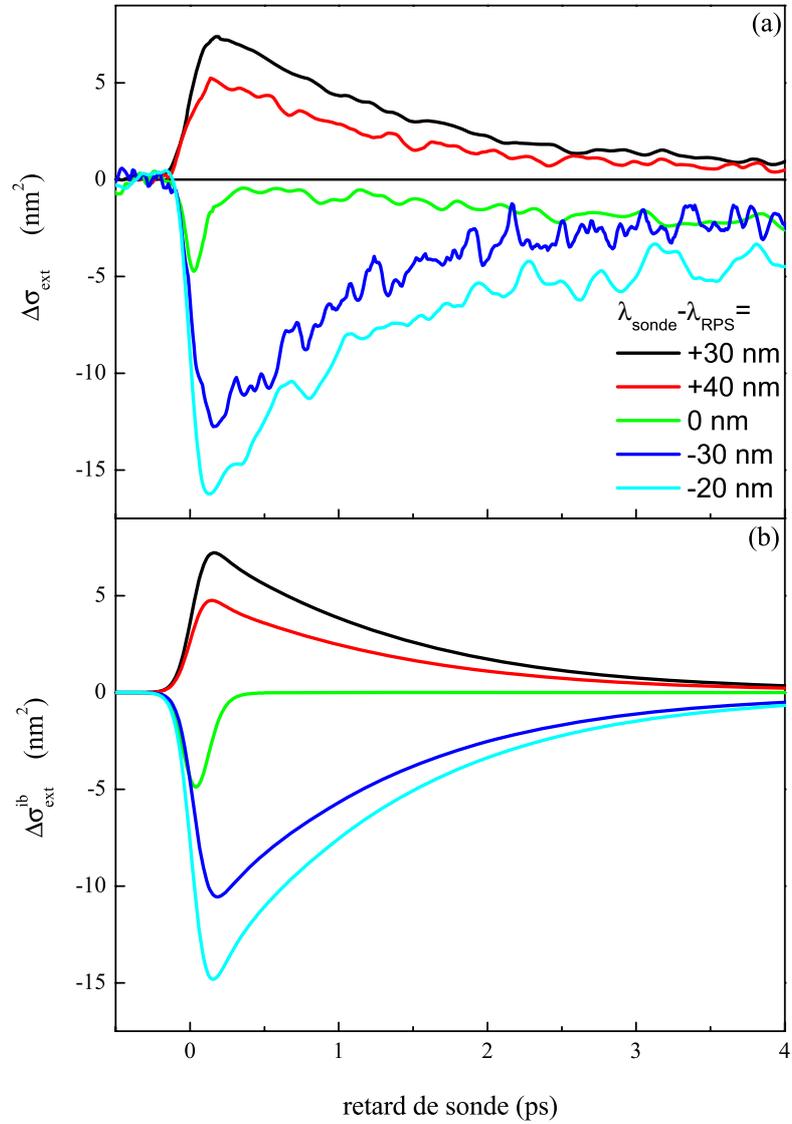


FIGURE 1.18: (a) Signaux  $\Delta\sigma_{ext}$  pompe-sonde expérimentaux résolus en temps pour différentes longueurs d'onde de sonde. (b) contribution interbandes  $\Delta\sigma_{ext}^{ib}$  calculée à partir de l'équation de Boltzmann et du modèle de Rosei, pour différentes longueurs d'onde et pour une excitation  $\Delta T_{exc} = 125$  K.

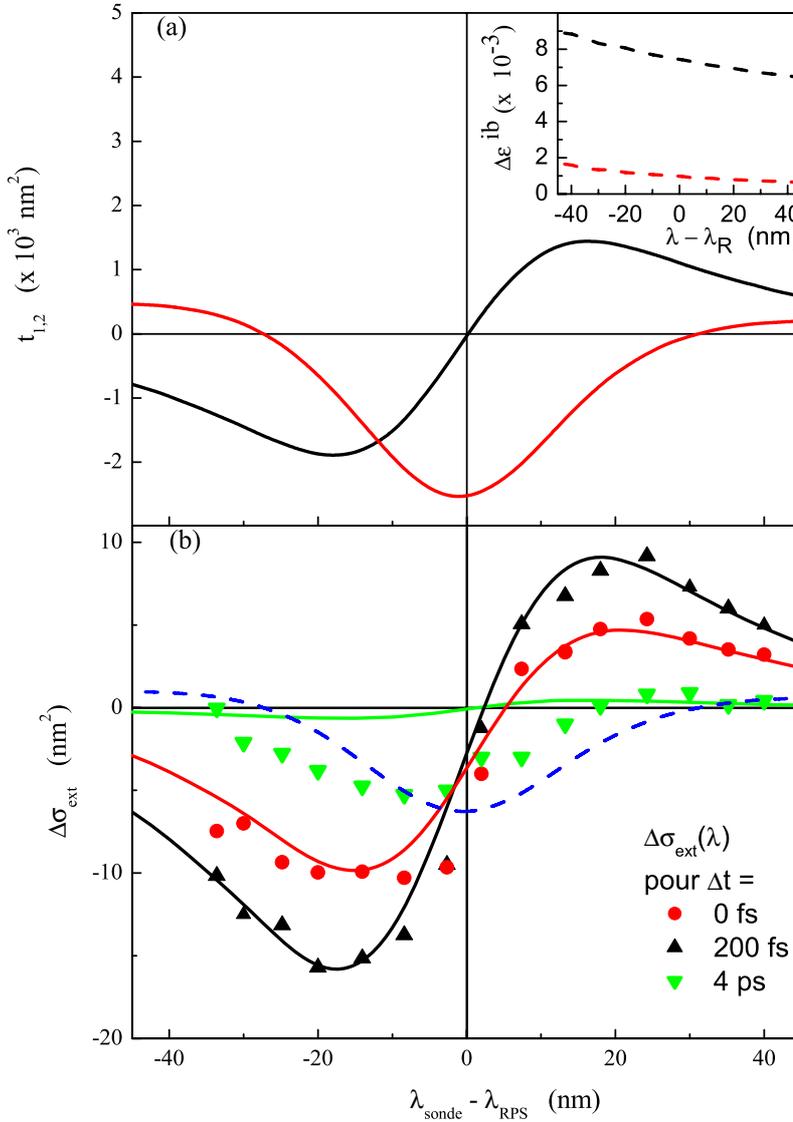


FIGURE 1.19: (a) coefficients  $t_1 = \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_1}$  (en rouge) et  $t_2 = \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_2}$  (en noir). En insert :  $\Delta\epsilon_1^{ib}$  (courbe noir en tirets) et  $\Delta\epsilon_2^{ib}$  (courbe rouge en tirets) calculés à partir de l'équation de Boltzmann et du modèle de Rosei.  
 (b)  $\Delta\sigma_{ext}(\lambda_{sonde})$  expérimental et simulation  $\Delta\sigma_{ext}^{ib}$  correspondante pour des délais pompe-sonde  $\Delta t = 0$  fs (respectivement cercles rouges et courbe rouge),  $\Delta t = 200$  fs (triangles noirs et courbe noire),  $\Delta t = 4$  ps (triangles verts et courbe verte). La courbe bleue en tirets est la variation  $\Delta\sigma_{ext}$  engendrée par une variation du taux de collision électronique dans le terme  $\epsilon_2^D$  de  $\Delta\gamma = 0,11$  meV.

dépendance de  $\gamma$  en fonction de la température, et de l'élévation de température du réseau estimée pour notre expérience. On voit alors que le signal expérimental est partiellement reproduit. La différence restante entre cette estimation et l'expérience peut être imputée à une variation d'autres paramètres dans le modèle de Drude (tels que  $\omega_p$  ou  $m_{eff}$  causées par la modification de la distance inter-atomique suite à l'échauffement du réseau métallique).

Ces résultats montrent que la simulation des signaux de changement de transmission acquis lors d'une expérience pompe-sonde par la résolution de l'équation de Boltzmann couplée au modèle de structure de bande de Rosei est pertinente. Elle permet une reproduction des signaux ainsi qu'une décomposition de ces signaux en différentes contributions, permettant ainsi une interprétation physique de la dépendance en temps et en longueur d'onde de sonde des expériences.

Les expériences réalisées dans le cadre de ce travail de thèse portant sur des ensembles de nanoparticules, il est important de faire maintenant le lien entre le signal acquis sur une nanoparticule unique et celui d'un ensemble de nanoparticules.

#### 1.4.1.3 Lien entre particule unique et ensemble de nanoparticules

Pour relier la variation de la section efficace d'extinction d'un nano-objet unique au signal de changement de transmission d'un ensemble de ces nano-objets, nous allons écrire la réponse non linéaire en terme de polarisabilité non linéaire. Dans le cadre de l'approximation quasi-statique, la réponse optique linéaire d'un nano-objet correspond à celle d'un dipôle :

$$\vec{p}(\lambda_{sonde}) = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha_L(\lambda_{sonde}) \vec{E}_{sonde} = \epsilon_0 \epsilon_m 3 \Omega_{np} \left( \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) \vec{E}_{sonde} \quad (1.58)$$

où  $\alpha_L$  est la polarisabilité de la nanoparticule ( $\alpha_L$  est un tenseur d'ordre 2 diagonal dans le repère défini selon les axes propres du nano-objet), et  $\vec{E}_{sonde}$  le champ électrique de l'impulsion de sonde,  $\epsilon_m$  la constante diélectrique (réelle) de la matrice et  $\epsilon$  la constante diélectrique du matériau composant la nanoparticule.

La section efficace de cet objet est reliée à la polarisabilité par :

$$\sigma_{ext} = \frac{\omega_{sonde}}{c} \epsilon_m^{1/2} \Im(\alpha) \quad (1.59)$$

On remarque que les équations 1.58 et 1.59 permettent d'obtenir de nouveau le résultat de l'équation 1.23.

La modification de la réponse dipolaire du matériau par une impulsion de pompe lors d'une expérience pompe-sonde peut s'écrire de manière perturbative en terme de polarisabilité non linéaire dépendante du temps  $\alpha_{NL}$  :

$$\alpha = \alpha_L + \alpha_{NL} \quad (1.60)$$

avec :

$$\begin{aligned}
\alpha_{NL}(\lambda_{sonde}, \Delta t) &= \frac{\partial \alpha_L}{\partial \epsilon_1} \Delta \epsilon_1(\lambda_{sonde}, \Delta t) + \frac{\partial \alpha_L}{\partial \epsilon_2} \Delta \epsilon_2(\lambda_{sonde}, \Delta t) \\
&= \left[ \frac{\partial \alpha_L}{\partial \epsilon_1} \Delta \bar{\epsilon}_1(\lambda_{sonde}, \Delta t) + \frac{\partial \alpha_L}{\partial \epsilon_2} \Delta \bar{\epsilon}_2(\lambda_{sonde}, \Delta t) \right] \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{pompe})}{S_{pompe} \Omega_{np}} E_{pompe} \\
&= \frac{\partial \alpha_L}{\partial \epsilon_1} \Big|_{\lambda_{sonde}} \Delta \bar{\epsilon}(\lambda_{sonde}, \Delta t) \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{pompe})}{S_{pompe} \Omega_{np}} E_{pompe}
\end{aligned} \tag{1.61}$$

où  $\Delta \bar{\epsilon} = \Delta \bar{\epsilon}_1 + i \Delta \bar{\epsilon}_2$  est la variation de constante diélectrique normalisée à la densité d'énergie absorbée par la nanoparticule.

Cette formulation permet de retrouver la variation de section efficace associée à une expérience pompe-sonde sur une nanoparticule unique, en associant les équations 1.59 et 1.61 :

$$\Delta \sigma_{ext} = \frac{\omega_{sonde}}{c} \epsilon_m^{1/2} \Im(\alpha_{NL}) \tag{1.62}$$

Pour un échantillon de nanoparticules en matrice, composé de nanoparticules orientées aléatoirement dans l'espace et de densité  $n_{np}$  de nanoparticules faible, la réponse du matériau composite ainsi formé peut être décrite par une constante diélectrique effective, qui moyenne dans l'espace les contributions des nano-objets individuels.

De manière similaire à l'équation 1.60, on écrit alors :

$$\epsilon_{eff} = \tilde{\epsilon}_L + \tilde{\epsilon}_{NL} \tag{1.63}$$

Cette constante diélectrique effective peut être exprimée à partir de l'expression :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_{eff} \vec{E} \tag{1.64}$$

où  $\vec{P}$  est la polarisation macroscopique du milieu :

$$\vec{P} = n_{np} \langle \vec{p} \rangle = n_{np} \langle \vec{p}_L + \vec{p}_{NL} \rangle = n_{np} [\langle \vec{p}_L \rangle + \langle \vec{p}_{NL} \rangle] \tag{1.65}$$

avec  $\langle \vec{p} \rangle$  la moyenne dans l'espace selon toutes les directions des polarisations individuelles.

Pour effectuer cette moyenne spatiale, il nous faut définir les référentiels de la nanoparticule et celui du laboratoire. Nous appelons  $\{0, X, Y, Z\}$  le référentiel du laboratoire, dans lequel est défini le champ électromagnétique de la pompe et de la sonde (pris selon le même axe  $Z$ ) et le référentiel de la nanoparticule  $\{0, X', Y', Z'\}$  tel que l'un des grand axes de la nanoparticule soit selon  $Z'$  (voir figure 1.20).

La matrice de passage du référentiel du laboratoire vers le référentiel de la nanoparticule s'écrit :

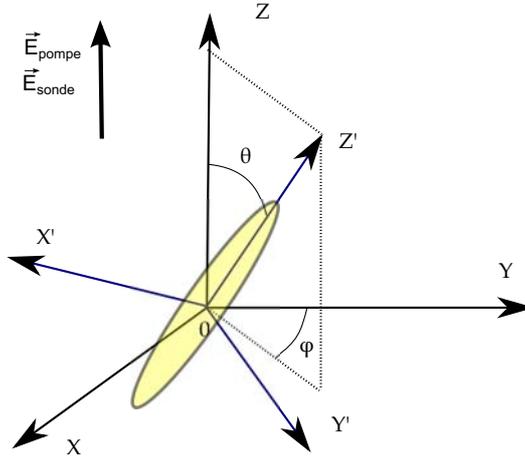


FIGURE 1.20: Définition des axes pour les référentiels du laboratoire ( $\{0, X, Y, Z\}$ ) et le référentiel de la nanoparticule ( $\{0, X', Y', Z'\}$ ).

$$P_{lab \rightarrow np} = \begin{bmatrix} \cos(\varphi) & \cos(\theta) \sin(\varphi) & \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) \cos(\theta) & \cos(\varphi) \sin(\theta) \\ 0 & -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (1.66)$$

La matrice de passage inverse s'écrit alors :

$$P_{np \rightarrow lab} = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \cos(\theta) \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \cos(\theta) & -\sin(\varphi) \\ \sin(\theta) \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (1.67)$$

On écrit le champ électrique de pompe et de sonde dans le référentiel du laboratoire comme :

$$\vec{E}_{Sonde} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_{SZ} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{E}_{pompe} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_{PZ} \end{bmatrix}$$

et l'on écrit la polarisation dans le référentiel de la nanoparticule :

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{LX'} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{LY'} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{LZ'} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_{NLX'} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{NLY'} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{NLZ'} \end{bmatrix}$$

La réponse linéaire de la nanoparticule s'écrit alors dans son référentiel (équation 1.58) :

$$\vec{p}_L = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha_L P_{lab \rightarrow np} \vec{E}_{sonde} \quad (1.68)$$

Pour pouvoir calculer la moyenne spatiale  $\langle \vec{p}_L \rangle$  selon toutes les directions, il faut ré-exprimer l'expression précédente dans le référentiel du laboratoire, puis intégrer sur tous les angles :

$$\langle \vec{p}_L \rangle = \epsilon_0 \epsilon_m \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_{np \rightarrow lab} \alpha_L P_{lab \rightarrow np} \vec{E}_{sonde} \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (1.69)$$

La résolution de l'équation 1.69 conduit au résultat :

$$\langle \vec{p}_L \rangle = \epsilon_0 \epsilon_m \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_{SZ} \left( \frac{\alpha_{LX'} + \alpha_{LY'} + \alpha_{LZ'}}{3} \right) \end{bmatrix} \quad (1.70)$$

Ce résultat signifie que la réponse optique linéaire d'un ensemble de nano-objets sphéroïdaux est, dans l'approximation dipolaire, la moyenne des réponses linéaires propres aux différents axes caractéristiques du nano-objet considéré.

Pour ce qui est de la réponse non linéaire d'un nano-objet sphéroïdaux, deux cas se présentent :

- L'excitation des nano-objets n'est pas dépendante de la polarisation de la pompe. Cela peut être le cas pour des particules sphériques, ou pour des sphéroïdes excités avec un faisceau de pompe polarisé circulairement, ou encore pour une excitation interbandes. Dans ce cas, le calcul est le même que pour la polarisation linéaire, et on peut écrire

$$\langle \vec{p}_{NL} \rangle = \epsilon_0 \epsilon_m \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_{SZ} \left( \frac{\alpha_{NLX'} + \alpha_{NLY'} + \alpha_{NLZ'}}{3} \right) \end{bmatrix} \quad (1.71)$$

- L'excitation des nano-objets est dépendante de la polarisation du faisceau de pompe.

Dans ce cas, le terme  $E_{pompe}$  de l'équation 1.61, qui est l'énergie d'une impulsion de pompe, doit être exprimé en fonction du champ électrique du faisceau de pompe  $\vec{E}_{pompe}$  exprimé dans le référentiel de la particule :

$$E_{pompe} = \frac{S_{pompe}}{f} \frac{c \epsilon_m^{1/2} \epsilon_0}{2} \left| \vec{E}_{pompe} \right|^2 \quad (1.72)$$

$f$  étant le taux de répétition du laser,  $c$  la vitesse de la lumière,  $S_{pompe}$  la surface éclairée de l'échantillon par le faisceau de pompe.

On peut donc écrire la polarisabilité non linéaire définie à l'équation 1.61 de la manière suivante :

$$\alpha_{NL} = A \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial \alpha_{LX'}}{\partial \epsilon_1} \right|_{\lambda_{sonde}} \left| \vec{E}_{PX'} \right|^2 \\ \left. \frac{\partial \alpha_{LY'}}{\partial \epsilon_1} \right|_{\lambda_{sonde}} \left| \vec{E}_{PY'} \right|^2 \\ \left. \frac{\partial \alpha_{LZ'}}{\partial \epsilon_1} \right|_{\lambda_{sonde}} \left| \vec{E}_{PZ'} \right|^2 \end{bmatrix} = A \tilde{\alpha}_{NL} \times \left| P_{lab \rightarrow np} \vec{E}_{pompe} \right|^2 \quad (1.73)$$

$$\text{avec } A = \Delta \tilde{\epsilon} \frac{\sigma_{abs}}{\Omega_{np}} \frac{c \epsilon_m^{1/2} \epsilon_0}{2f}.$$

Dans l'équation 1.73, on exprime le fait que la réponse non linéaire de l'objet dépend de la projection du faisceau de pompe sur ses axes propres : pour un nano-objet sphéroïdal prolata par exemple, si le faisceau de pompe est perpendiculaire au grand axe, alors la réponse du métal selon cet axe sera nul.

La réponse non linéaire dans le référentiel de la nanoparticule s'écrit donc :

$$p_{NL} = \epsilon_0 \epsilon_m A \tilde{\alpha}_{NL} \times \left| P_{lab \rightarrow np} \vec{E}_{pompe} \right|^2 P_{lab \rightarrow np} \vec{E}_{sonde} \quad (1.74)$$

La moyenne spatiale pour toutes les orientations des nano-objets s'exprime de la manière suivante :

$$\langle \vec{p}_{NL} \rangle = \epsilon_0 \epsilon_m \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_{np \rightarrow lab} A \tilde{\alpha}_{NL} \left| P_{lab \rightarrow np} \vec{E}_{pompe} \right|^2 P_{lab \rightarrow np} \vec{E}_{sonde} \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (1.75)$$

ce qui conduit au résultat :

$$\langle \vec{p}_{NL} \rangle = \epsilon_0 \epsilon_m \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_{SZ} \left( \frac{\alpha_{NLX'} + \alpha_{NLY'} + \alpha_{NLZ'}}{5} \right) \end{bmatrix} \quad (1.76)$$

On déduit, à partir des équations 1.64 et 1.65, ainsi que des équations 1.70, 1.71 et 1.76 l'expression de la constante diélectrique effective pour un ensemble de nano-objets sphéroïdes :

$$\begin{cases} \tilde{\epsilon}_L = \epsilon_0 \epsilon_m \left( 1 + \frac{n_{np} (\alpha_{LX'} + \alpha_{LY'} + \alpha_{LZ'})}{3} \right) \\ \tilde{\epsilon}_{NL} = \epsilon_0 \epsilon_m \left( \frac{n_{np} (\alpha_{NLX'} + \alpha_{NLY'} + \alpha_{NLZ'})}{j} \right) \end{cases} \quad (1.77)$$

avec  $n_{np}$  la densité de nanoparticules,  $j = 3$  si l'excitation ne dépend pas de la polarisation du faisceau de pompe, et  $j = 5$  si l'excitation dépend de la polarisation de la pompe.

## 1.5 CONCLUSION

La constante diélectrique des nanoparticules métalliques relie leurs propriétés optiques aux propriétés électroniques. Nous avons dans ce chapitre détaillé les aspects théoriques qui nous permettent de faire ce lien, en modélisant la constante diélectrique de ces nanoparticules comme celle du métal massif modifiée par des effets de confinement. Cette description est fondamentale pour nos expériences car elle permet de relier les résultats d'expériences optiques aux grandeurs physiques pertinentes que nous désirons étudier.

Nous avons dans ce chapitre décrit une méthode numérique permettant de modéliser quantitativement des expériences pompe-sonde de nano-objets uniques ou d'ensemble de nano-objets. Cette méthode numérique s'appuie sur la résolution de l'équation de Boltzmann, qui permet de décrire la dynamique d'un gaz d'électrons chaud. Associée à l'utilisation d'un modèle de structure

de bande (modèle de Rosei), cela nous a permis de décrire le lien entre la dynamique électronique et les variations de constantes diélectriques engendrées, permettant l'interprétation quantitative des expériences de plasmonique non linéaire ultrarapide.



---

## DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

---

Dans ce chapitre nous décrivons le principe de fonctionnement du dispositif pompe-sonde utilisé pour ce travail de thèse. Après une courte description du principe de fonctionnement de ce dispositif, nous détaillerons les différentes sources laser femtoseconde utilisées, leurs caractéristiques, et nous expliquerons les méthodes de détection mises en place pour pouvoir réaliser nos expériences.

### 2.1 PRINCIPE GÉNÉRAL D'UN DISPOSITIF POMPE-SONDE

Les phénomènes que nous voulons observer se déroulent sur des échelles temporelles parfois inférieures à la picoseconde. Aucun instrument électronique n'est capable d'une résolution temporelle aussi faible pour le moment, mais il est toutefois possible d'utiliser un système d'impulsions laser femtoseconde pour atteindre la précision nécessaire.

Ces lasers femtoseconde sont capables de délivrer des impulsions lumineuses de durée caractéristique de quelques dizaines de femtoseconde ( $1fs = 10^{-15} s$ ), soit une durée inférieure au temps caractéristique des phénomènes que nous désirons étudier. La lumière ayant une vitesse de propagation de  $c = 3.10^8 m.s^{-1}$ , il est possible de contrôler la durée d'un trajet d'une telle impulsion laser avec une résolution  $\Delta\tau$  de l'ordre de la femtoseconde si l'on est capable de contrôler la distance qu'elle parcourt avec une précision de l'ordre de  $\Delta l = c \times \Delta\tau = 0.3 \mu m$ .

En utilisant deux impulsions femtoseconde dont on contrôle la différence de chemin optique, on dispose alors d'un dispositif optique ayant la résolution temporelle nécessaire. Le principe d'un montage pompe-sonde est d'exciter le système (c'est à dire porter sa distribution électronique hors équilibre) à l'aide d'une première impulsion dite de pompe, et de sonder ensuite ce système avec une deuxième impulsion, dite impulsion de sonde, dont on contrôle le retard par rapport à la première impulsion, et dont on mesure l'intensité après interaction avec l'échantillon préalablement excité.

#### 2.1.0.4 Dispositif pompe-sonde à deux couleurs

Un dispositif pompe-sonde à deux couleurs est un dispositif pour lequel la longueur d'onde de sonde ( $\lambda_{sonde}$ ) est différente de la longueur d'onde de pompe ( $\lambda_{pompe}$ ). On utilise pour cela une source laser femtoseconde dont le faisceau est divisé en deux. On dispose alors de deux faisceaux à impulsion courte

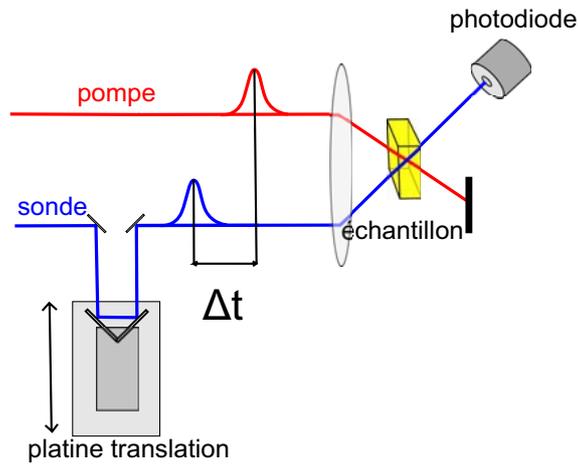


FIGURE 2.1: Schéma du principe d'une expérience pompe-sonde à deux couleurs.

dont on peut indépendamment faire varier la longueur d'onde en fonction de l'expérience désirée, en utilisant des méthodes telles que le doublage de fréquence, la conversion paramétrique ou la génération de super-continuum (ces trois méthodes seront utilisées dans nos diverses expériences).

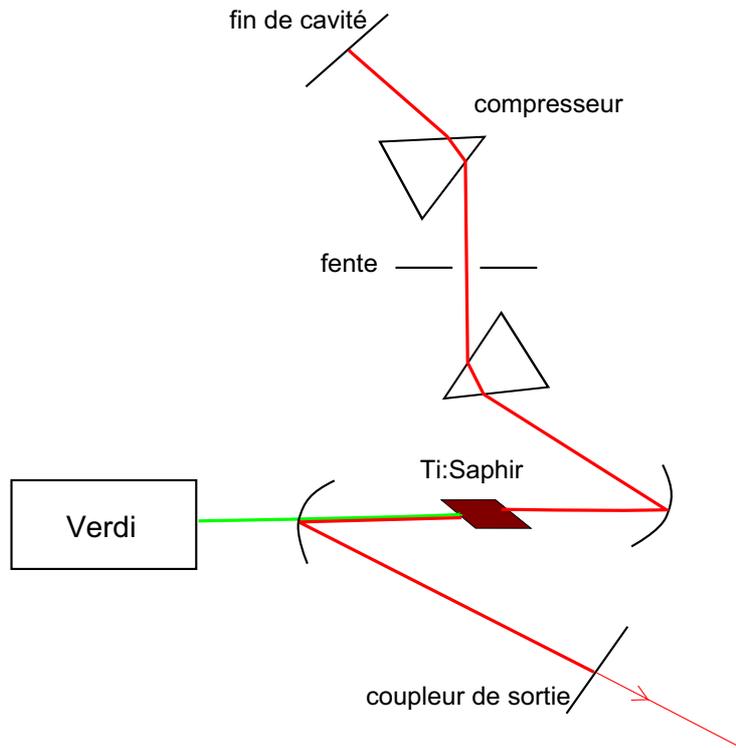
Le retard  $\Delta t$  entre les impulsions de pompe et de sonde est fixé par la différence de chemin optique parcouru par les deux faisceaux. Ces faisceaux sont focalisés au même endroit sur l'échantillon. En mesurant la transmission ou la réflexion de l'impulsion de sonde après son interaction avec l'échantillon, on sonde l'état de celui-ci à un temps  $\Delta t$  après l'excitation due à l'impulsion de pompe 2.1.

L'utilisation pour le faisceau de sonde d'un coin de cube monté sur une platine de translation contrôlée par ordinateur nous permet de répéter cette expérience pour différents retards  $\Delta t$ . On reconstruit alors l'évolution du changement de transmission de l'échantillon provoqué par l'impulsion de pompe, avec une résolution de l'ordre de la femtoseconde. Pour nos expériences, nous utilisons une platine de marque Schneeberger équipée d'un moteur pas à pas qui permet une translation minimale de  $0.125 \mu\text{m}$ , soit une résolution temporelle de  $0.83 \text{ fs}$ . La mesure de la transmission se fait à l'aide d'une photodiode en silicium qui mesure l'intensité moyenne du faisceau de sonde après interaction avec l'échantillon. Nous mesurons ainsi le changement de transmission induit  $\Delta T(\Delta t)$ , que nous normalisons à la transmission  $T$  en absence de pompe.

Nous allons dans la suite détailler les différentes sources laser utilisées lors de nos expériences, puis présenter les méthodes de détection utilisées.

## 2.2 LES SOURCES D'IMPULSIONS FEMTOSECONDE

Comme nous venons de le voir, l'utilisation d'un dispositif expérimental pompe-sonde nécessite l'utilisation de lasers à impulsions femtoseconde. On peut adjoindre à une telle source des composants optiques actifs ou passifs pour modifier les propriétés des impulsions, comme pour ce qui nous concerne, des amplificateurs, des étireurs d'impulsions, des compresseurs, ou des amplifica-

FIGURE 2.2: Schéma d'un laser *Ti : saphir* .

teurs paramétriques optiques. Dans cette section, nous décrirons le principe de fonctionnement de ces différents instruments, ainsi que leurs caractéristiques.

### 2.2.1 Les lasers femtoseconde

Nous allons ici brièvement décrire le fonctionnement et les caractéristiques des lasers femtoseconde à saphir dopé titane (*Ti : saphir*) que nous avons utilisés lors de nos expériences (voir figure 2.2) :

- un laser *Ti : saphir* fabriqué au sein de notre équipe, que nous qualifierons de “home made”, directement utilisé pour nos expériences pompe-sonde à deux couleurs
- un laser *Ti : saphir* commercial de la compagnie Coherent (le modèle *Mira*) utilisé pour injecter le système amplifié que nous décrirons à la prochaine section.

#### 2.2.1.1 Le milieu amplificateur *Ti : saphir*

Le milieu amplificateur est un cristal de  $Al_2O_3$  (saphir) dopé avec des ions Titane  $Ti^{3+}$ . Ce milieu présente un pic d'absorption très large centré à 500 nm, et une forte courbe de gain centré à 800 nm, d'une largeur à mi hauteur de 200 nm. Ce fort gain permet d'avoir une grande quantité de modes qui peuvent osciller dans la cavité. Dans ce type de laser, le cristal a une épaisseur de quelques millimètres, et est taillé à l'angle de Brewster de manière à avoir un fonctionnement polarisé  $\pi$ , polarisation qui possède le plus fort gain dans le cristal, et à minimiser les réflexions.

Dans nos lasers, le cristal est pompé par un laser à diodes continu à 532 nm (modèles *Verdi* de Coherent) de puissance comprise entre 5W et 10W. Pour garder un gain élevé et une bonne stabilité, le cristal est maintenu à une température de 17° grâce à un système de refroidissement à eau.

### 2.2.1.2 La fente, le blocage de mode et l'effet Kerr

Pour que le laser oscille en régime de blocage de modes, il faut établir une relation de phase temporelle entre les différents modes de résonances de la cavité ayant un gain supérieur aux pertes. On obtient alors une impulsion large spectralement, et donc courte dans le temps (de l'ordre de la dizaine de femtosecondes). Cette impulsion possède, de par sa courte durée, une puissance crête très élevée (de l'ordre du gigawatt), et se propage en aller-retour dans la cavité. La fréquence de répétition à la sortie du laser est donc  $\nu = \frac{c}{2L}$ , où  $L$  est la longueur de la cavité, et  $c$  la vitesse de la lumière.

Le blocage de modes est rendu possible grâce à une non linéarité optique qui introduit une interaction entre les différents modes de la cavité : l'effet Kerr. L'effet Kerr optique est un effet non linéaire du troisième ordre (qui donc n'intervient que pour le régime impulsionnel, régime pour lequel les impulsions possèdent une intensité suffisante pour que l'effet soit significatif) qui correspond à la modification de l'indice du milieu traversé (ici le cristal de *Ti : saphir*). L'indice  $n$  traversé par le faisceau d'intensité  $I(\vec{r}, t)$  peut s'écrire :

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

avec

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0^2\epsilon_0 c} \quad (2.2)$$

où  $\chi^{(3)}$  est la susceptibilité du troisième ordre du matériau et  $n_0$  est l'indice optique du matériau.

Dans notre cas,  $n_2$  est positif, ce qui pour un faisceau spatialement gaussien correspond à un milieu se comportant comme une lentille convergente : l'indice est plus élevé au centre du faisceau que sur les bords du faisceau. Cela a deux conséquences :

- Les impulsions en blocage de mode s'autofocalisent dans le cristal, ce qui donne un gain plus élevé pour ce fonctionnement par rapport au mode continu.
- On peut de plus utiliser une fente (voir figure 2.2), qui permet d'introduire une perte pour le mode d'oscillation continu : en effet, le mode impulsionnel s'autofocalise, et aura donc un waist plus petit au niveau de la fente que le mode continu (qui ne subit pas d'effet Kerr). Le mode d'oscillation sera donc coupé par la fente, là où le mode impulsionnel passera dans la fente.

Dans ce type de laser, le mode impulsionnel est ainsi favorisé par rapport au mode continu. Pour pouvoir amorcer ce type de fonctionnement, il est cependant nécessaire d'introduire entre les modes de la cavité une relation de phase. En utilisant un cristal transparent que l'on fait vibrer dans la cavité,

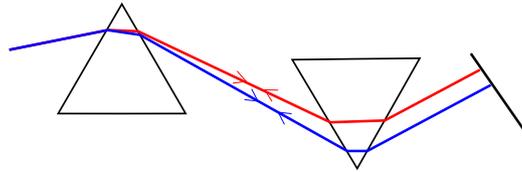


FIGURE 2.3: Compression d'impulsion par une paire de réseaux.

on introduit un déphasage aléatoire entre les modes d'oscillations de la cavité, ce qui permet d'amorcer le fonctionnement impulsionnel. Ce fonctionnement s'entretient ensuite grâce aux processus précédemment décrits.

### 2.2.1.3 Compression d'impulsions

Il est nécessaire pour le bon fonctionnement d'un laser femtoseconde de compenser la dispersion due à la traversée des différents composants optiques. En effet, les impulsions très courtes ayant un spectre en fréquence large, la dispersion va induire une vitesse de propagation différente entre les différentes composantes spectrales de l'impulsion. Dans les milieux transparents usuels, l'indice optique diminue avec la longueur d'onde, et donc les composantes spectrales de longueur d'onde élevée (coté rouge du spectre) se propagent plus vite que les composantes spectrales de longueur d'onde faible (coté bleu du spectre). Il résulte de ce phénomène que l'impulsion va s'étaler dans le temps en traversant des milieux optiques transparents (le cristal de *Ti : saphir*). Pour compenser ce phénomène, on peut utiliser une ligne de prismes (figure 2.2), qui introduit une dispersion opposée : on voit sur la figure 2.3 que dans ce genre de système, la partie rouge du faisceau parcourt un plus grand chemin optique que le bleu, à cause de la plus grande épaisseur de verre traversée. Cela donne un effet inverse à la dispersion positive : le rouge va se propager moins vite que le bleu (ce qui correspond à une dispersion de la vitesse de groupe négative). Le faisceau va être ainsi recomprimé temporellement.

### 2.2.1.4 Accordabilité

Les lasers *Ti : saphir* peuvent être accordés entre 680 nm et 1080 nm. Dans nos sources, cette plage est limitée entre 800 nm et 900 nm par la réponse spectral des miroirs installés dans la cavité.

Dans le cas du "home made" laser, cette accordabilité est réalisée grâce à la fente placée dans la cavité entre les deux prismes du compresseur (figure 2.2), qui permet donc de couper une partie du spectre large de la radiation qui oscille dans la cavité. On peut ainsi, en déplaçant la fente, choisir de déplacer la longueur d'onde centrale du spectre sur la plage d'accordabilité explicitée précédemment.

Dans le cas du *Mira* le changement de longueur d'onde s'effectue grâce à un filtre biréfringent de Liot placé dans la cavité.

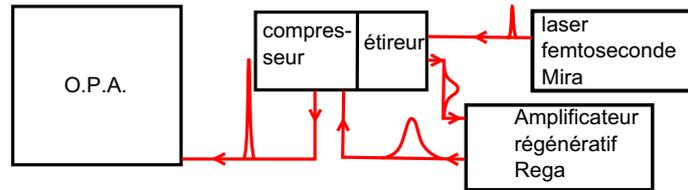


FIGURE 2.4: Principe de fonctionnement du système amplifié.

#### 2.2.1.5 Caractéristiques des lasers femtosecondes utilisés

Nous résumons dans le tableau 2.1 les caractéristiques de nos deux sources laser.

source laser	“home made” laser	Mira
accordabilité	820 nm - 900 nm	780 nm - 840 nm
durée des impulsions	$\sim 20 fs$	$\sim 100 fs$
taux de répétition	76 MHz	76 MHz
puissance de sortie	700 mW	800 mW

TABLE 2.1: Résumé des caractéristiques des lasers utilisés.

#### 2.2.2 Le système amplifié

Les lasers femtosecondes que nous venons de décrire couvrent un plage de longueur d’onde qui s’étale entre 780 nm et 900 nm. Par doublage de fréquence, on peut ensuite générer des impulsions de longueur d’onde comprise entre 390 nm et 450 nm. Or il peut être intéressant pour nos expériences, comme nous le verrons plus loin, d’avoir une plage d’accordabilité plus grande pour la sonde comme pour la pompe.

Pour disposer de cette accordabilité, nous avons utilisé une chaîne femtoseconde amplifiée commerciale construite par *Coherent*, qui se compose de la source femtoseconde *Mira*, d’un étireur-compresseur, d’un amplificateur régénératif de type *Rega* et d’un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA) (figure 2.4).

Ce système optique fonctionne selon la séquence suivante : le laser *Mira* génère des impulsions femtoseconde qui sont étirées temporellement, pour être ensuite amplifiées par l’amplificateur régénératif, et enfin recomprimées. Ces impulsions amplifiées sont injectées dans l’OPA, qui permet de générer des impulsions sur une gamme de longueurs d’onde allant de 460 nm à 720 nm. Nous allons dans cette section décrire le fonctionnement de ces différents composants. Nous verrons ensuite comment les utiliser pour un montage pompe-sonde à deux couleurs.

##### 2.2.2.1 Amplificateur régénératif

L’amplificateur régénératif se compose également d’une cavité avec un cristal *Ti* : *saphir* pompé optiquement par un laser continu à diodes *Verdi* (à une

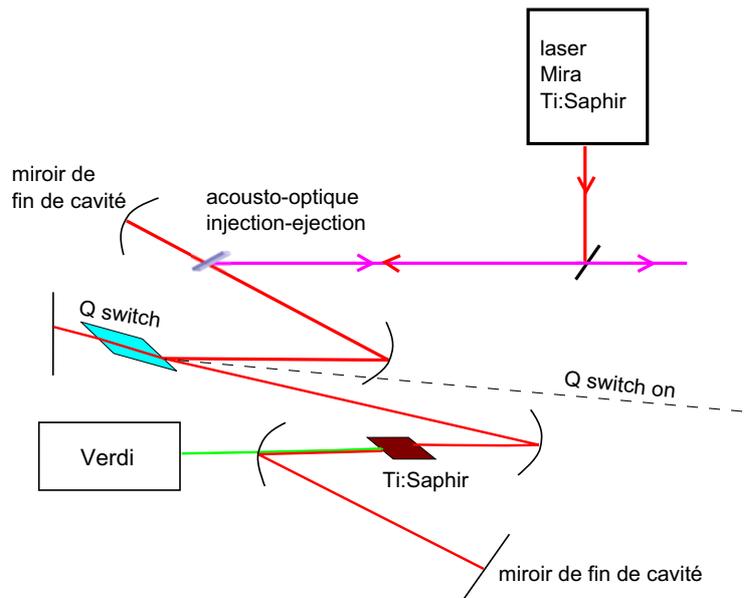


FIGURE 2.5: Schéma d'un amplificateur régénératif à cavité.

puissance de 12W). La cavité ne possède pas de coupleur de sortie, mais deux miroirs totalement réfléchissants. Le but de cette cavité n'est pas de générer des impulsions, mais d'amplifier des impulsions fournies par un oscillateur femtoseconde (le *Mira* dans notre cas). Pour ce faire, deux composants sont nécessaires :

- un Q switch, qui est un cristal acousto-optique de  $TeO_2$  fonctionnant à 80 MHz. Ce cristal, introduit dans la cavité, permet de rendre la cavité non résonnante en déviant le faisceau (voir figure 2.5)
- un injecteur-éjecteur d'impulsion, qui est un cristal acousto-optique de  $TeO_2$  fonctionnant à haute fréquence (380 MHz), permettant d'injecter ou d'éjecter de la cavité une impulsion unique.

Le principe de fonctionnement par étape est le suivant (figure 2.5) :

1. La cavité est maintenue non résonnante par le Q switch qui dévie le faisceau hors de la cavité ("Q switch on" sur la figure 2.5). On fait ainsi augmenter le gain du cristal jusqu'à saturation.
2. La cavité est rendue résonnante (le Q switch est éteint). Au même moment, l'acousto-optique d'injection injecte une unique impulsion provenant du *Mira* dans la cavité.
3. L'impulsion effectue une dizaine d'aller-retours dans la cavité et s'amplifie en récupérant l'énergie disponible dans le cristal.
4. L'impulsion est éjectée de la cavité par l'acousto-optique rapide. Le Q switch est alors remis en marche pour rendre la cavité non résonnante et donc atteindre le gain maximum du cristal *Ti : saphir* pour la prochaine impulsion.

On voit, de par cette succession de mécanismes, que le taux de répétition va être abaissé, puisqu'entre deux impulsions amplifiées, il est nécessaire de reconstruire le gain du cristal et d'effectuer plus d'une dizaine d'aller-retours

dans la cavité. On passe donc ici d'un taux de répétition de 76 MHz pour le *Mira* à un taux de répétition de 250 kHz pour le système amplifié. On note aussi que la longueur d'onde de l'impulsion amplifiée est la même que la longueur d'onde de l'impulsion injectée. La puissance moyenne à la sortie du Rega est de 2 W, soit une énergie par impulsion de 8  $\mu\text{J}$ , alors que l'oscillateur *Mira* fournit des impulsions d'énergie d'environ 10 nJ.

L'impulsion injectée dans l'amplificateur est préalablement étirée temporellement par un étireur à réseau pour atteindre une dizaine de picosecondes. Cet étirement temporel est nécessaire pour ne pas endommager les composants optiques, notamment les cristaux acousto-optiques, qui ne supportent pas une puissance de crête trop élevée. L'impulsion à la sortie du Rega est ensuite recomprimée par un compresseur à réseaux, afin de retrouver la durée des impulsions initiale.

### 2.2.2.2 Étireur et compresseur

Nous détaillons ici brièvement le fonctionnement de l'étireur et du compresseur à réseau. Le principe physique du fonctionnement de cet appareil est le même que celui décrit précédemment dans la section 2.2.1.3 : pour étirer une impulsion, le chemin optique des grandes longueurs d'onde de l'impulsion est raccourci par rapport aux petites longueurs d'onde (figure 2.6), et pour compresser une impulsion, il faut alors faire l'inverse (figure 2.7). Pour ce faire, les étireurs et compresseurs à réseaux, tout comme leurs homologues à prismes, utilisent l'effet géométrique de la dispersion pour induire cette différence de propagation entre les différentes longueurs d'ondes.

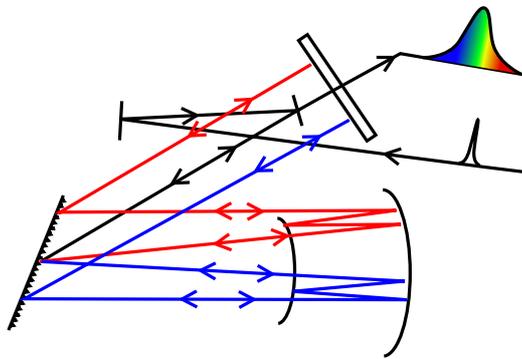


FIGURE 2.6: Schéma d'un étireur temporel d'impulsions à réseau.

Afin d'obtenir des systèmes compacts et sans chromatisme latéral, ces systèmes optiques utilisent un miroir pour recollecter la lumière dispersée et la renvoyer en sens inverse (voir figure 2.6 et 2.7). L'utilisation de compresseurs ou d'étireurs à réseaux au lieu de leurs homologues à prismes est due à deux caractéristiques propres :

- Le réseau est un système dispersif par réflexion. Il n'y a donc pas de traversée de milieux transparents, ce qui pourrait être problématique pour des impulsions de très forte énergie, à cause notamment des effets d'auto-focalisation par effet Kerr qui pourraient intervenir.

- Pour un encombrement similaire, un compresseur ou un étireur à réseaux a un pouvoir dispersif beaucoup plus grand que l'équivalent à prismes, cette différence pouvant atteindre cinq ordres de grandeur sur la compression (ou l'étirement) d'impulsion.

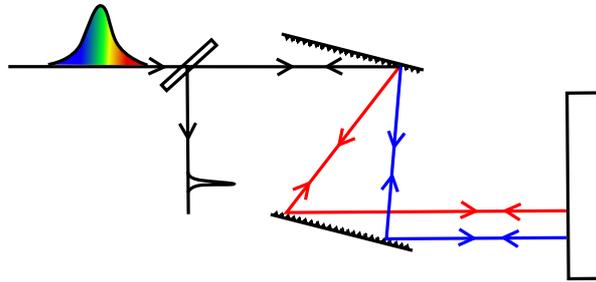


FIGURE 2.7: Schéma d'un compresseur d'impulsions à réseau.

### 2.2.2.3 L'amplificateur paramétrique optique (OPA)

Grâce au système amplifié, nous disposons d'impulsions courtes hautement énergétiques, et donc susceptibles d'être utilisées pour générer des processus d'optique non linéaire.

L'amplificateur paramétrique optique est un élément optique passif dans lequel à lieu le processus non linéaire du deuxième ordre consistant en la transformation d'un photon d'énergie  $\omega_1$  en deux photons d'énergie plus faibles,  $\omega_2$  (le faisceau OPA) et  $\omega_3$  (l'idler) tels que  $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ . Pour ce faire, on mélange dans un cristal de Beta Borate de Baryum deux faisceaux incidents (figure 2.8) :

- un faisceau de puissance moyenne élevée à la fréquence  $\omega_1$ , correspondant dans notre cas à un faisceau de longueur d'onde de 400 nm obtenu par doublage de fréquence du faisceau délivré par l'amplificateur régénératif,
- un faisceau de puissance faible qui contient les fréquences  $\omega_2$  que l'on désire amplifier par transfert d'énergie du faisceau bleu à  $\omega_1$ . Pour cela, on crée un faisceau "blanc" (c'est à dire à très large spectre) en focalisant le faisceau laser délivré par l'amplificateur régénératif sur un cristal de Saphir. La puissance crête de l'impulsion est telle qu'il se produit une auto-modulation de phase. On génère ainsi un faisceau contenant une large gamme de fréquence  $\omega_2$ .

Les deux faisceaux sont alors focalisés au même endroit dans le cristal non linéaire (un cristal de BBO), et les chemins optiques parcourus par les deux faisceaux sont tels que les deux impulsions sont synchronisées sur le cristal. L'inclinaison du cristal permet d'atteindre l'accord de phase pour la conversion paramétrique entre l'impulsion à la fréquence  $\omega_1$  et celle à la fréquence  $\omega_2$  que l'on souhaite amplifier dans le faisceau blanc.

L'OPA que l'on utilise ici est un OPA à double passage : après une première amplification dans le cristal, les deux faisceaux sont réfléchis pour être focalisés au même endroit dans le cristal pour une deuxième amplification. Les paramètres réglables de l'OPA sont :

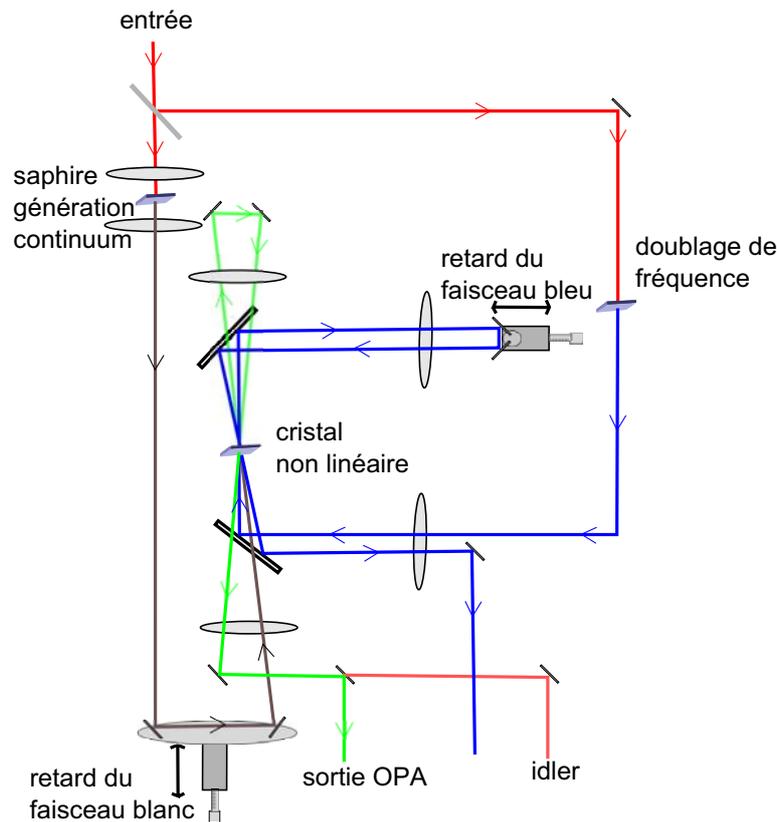


FIGURE 2.8: Schéma de fonctionnement d'un O.P.A. à double passage.

- le retard de l'aller du faisceau blanc (platine de translation sur le faisceau blanc) pour régler la simultanéité du premier passage des deux impulsions dans le cristal,
- le retard du deuxième passage du bleu, pour pouvoir régler la simultanéité de l'arrivée du deuxième passage des deux impulsions dans le cristal,
- l'angle du cristal non linéaire qui génère les impulsions à la fréquence  $\omega_1$  par doublage de fréquence (correspondant dans notre cas à une longueur d'onde de 400 nm), afin de régler l'accord de phase,
- l'angle du cristal dans lequel s'effectue la conversion, afin de sélectionner la longueur d'onde du faisceau blanc que l'on désire amplifier.

A la sortie de l'OPA, on dispose :

- d'une partie du faisceau blanc
- du faisceau de sortie de l'OPA, qui donne des impulsions d'une largeur temporelle d'environ 170 fs pour des longueurs d'onde comprises entre 460 nm et 720 nm, pour une puissance moyenne de 50 mW (variable selon les longueurs d'onde),
- du faisceau à 400 nm, dont la puissance peut atteindre 200 mW,
- du faisceau idler, qui est le faisceau à  $\omega_3$ , dont on ne se sert pas dans nos expériences (sa longueur d'onde varie entre 1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ ).

2.2.2.4 *Résumé des caractéristiques*

En résumé, les caractéristiques de la chaîne amplifiée et du faisceau OPA sont résumées dans le tableau 2.2 :

	Système amplifié Rega	O.P.A.
accordabilité	780 nm - 820 nm	460 nm - 720 nm
durée des impulsions	~ 150 fs	~ 170 fs
puissance de sortie	~ 1,3 W	50 mW
taux de répétition	250 kHz	250 kHz

TABLE 2.2: Caractéristiques du système amplifié.

## 2.3 DISPOSITIF ET MÉTHODES D'ACQUISITION

Nous allons nous focaliser dans cette section sur les méthodes de détections utilisées et sur les montages expérimentaux dans leur ensemble.

2.3.1 *Méthodes d'acquisition*

Dans une expérience pompe-sonde, nous mesurons le changement de transmission d'une impulsion sonde, provoqué par une impulsion de pompe, en fonction du retard  $\Delta t$  :  $\Delta T(\Delta t)$ . L'ordre de grandeur de la variation relative de transmission  $\frac{\Delta T}{T}$  varie entre  $10^{-4}$  et  $10^{-7}$ . Il faut donc un système d'acquisition extrêmement sensible. Pour optimiser la sensibilité de nos expériences, nous avons utilisé une détection synchrone et différentielle (figure 2.9). Dans cette détection, les trains d'impulsions sont traités comme des faisceaux continus.

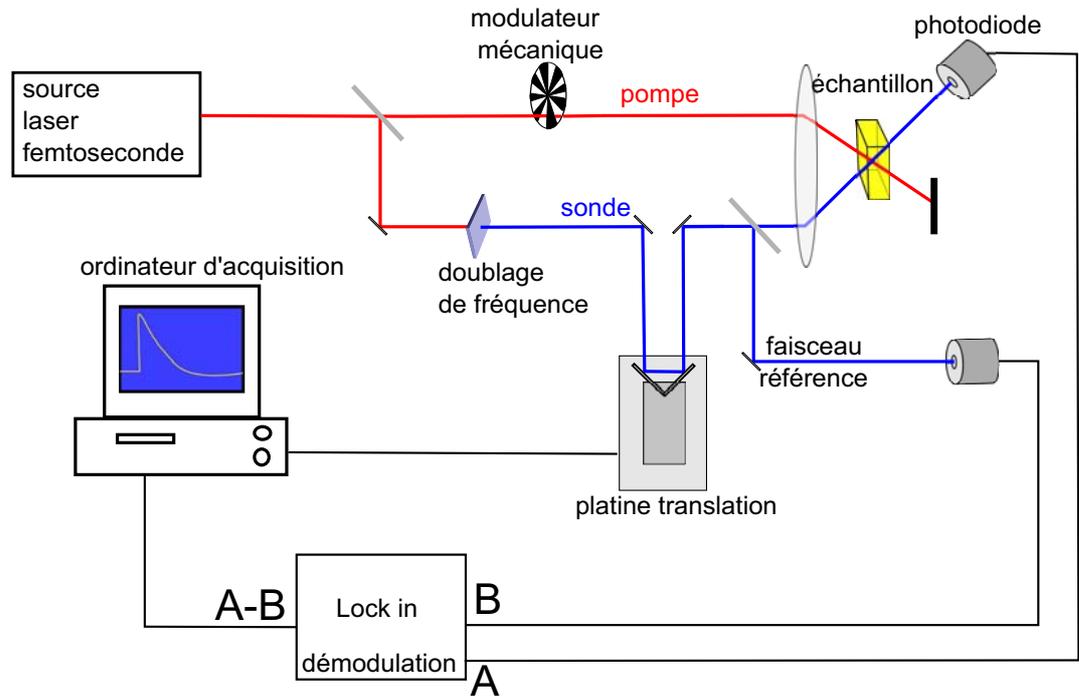


FIGURE 2.9: schéma d'une expérience pompe-sonde avec système d'acquisition.

### 2.3.1.1 Détection synchrone

Une première manière d'augmenter la sensibilité de mesure et donc d'accéder à de faibles changements de transmission consiste à moduler temporellement le faisceau de pompe. Cela s'effectue dans notre expérience à l'aide d'un modulateur mécanique, qui est un disque métallique percé de fente de  $70\ \mu\text{m}$ . Le faisceau de pompe est focalisé au niveau des fentes pendant que le disque tourne, afin de moduler temporellement son intensité à une fréquence  $f_m$  pouvant atteindre 100 kHz.

Les changements de transmission de la sonde provoqués par la pompe sont alors modulés à  $f_m$ . Le signal collecté par la photodiode est ensuite envoyé à un amplificateur à détection synchrone (le modèle utilisé pour nos expériences est un Lock-in SR830 DSP fabriqué par "Stanford Research Instrument") qui démodule le signal à la fréquence  $f_m$  à l'aide d'un filtre coupe bande de pente 30 dB. Comme la plupart des sources de bruit ont une amplitude décroissante avec la fréquence, le niveau de bruit après démodulation est d'autant plus bas que la fréquence  $f_m$  est élevée. Pour cela, nous avons utilisé une fréquence de modulation de 100 kHz avec le "home made" laser et de 40 kHz avec le système amplifié.

On remarque que pour utiliser cette technique dans une expérience pompe-sonde à deux couleurs, il est indispensable que la pompe, qui est modulée à  $f_m$ , ne soit pas détectée par la photodiode qui mesure la transmission (puisque l'on détecte des signaux à  $f_m$ ). Pour ce faire :

- dans le cas d'une pompe et d'une sonde de longueurs d'onde différentes, on utilise des filtres colorés ou interférentiels qui coupent le faisceau de pompe au niveau de la photodiode de détection et laisse passer le faisceau de sonde,

- dans le cas d'une pompe et d'une sonde de même longueur d'onde, on croise les polarisations de la pompe et de la sonde grâce à une lame  $\frac{\lambda}{2}$  et on utilise un polariseur de Glan pour bloquer le faisceau de pompe devant la photodiode.

### 2.3.1.2 Détection différentielle

Pour améliorer la sensibilité de mesure, nous avons réalisé une détection différentielle pour s'affranchir en partie des fluctuations d'énergie du faisceau sonde. Pour cela nous mesurons la différence entre le faisceau de sonde qui passe dans l'échantillon (voie A, voir figure 2.9) et un bras du faisceau de sonde de référence prélevé avant l'échantillon (voie B). L'énergie détectée par la photodiode du bras de référence doit être la même et de même phase à la fréquence  $f_m$  que le signal détecté par la photodiode de la mesure. En lisant à la sortie du Lock-in la valeur A-B (voir figure 2.9), on s'affranchit des fluctuations d'intensité du laser (au premier ordre) qui peuvent avoir des composantes fréquentielles dans la bande de démodulation du Lock-in.

### 2.3.2 Les différents montages pompe-sonde disponibles

Disposant des deux sources que nous avons détaillées, nous allons pouvoir utiliser pour nos expériences diverses configurations de longueur d'onde de pompe et de sonde. Les faisceaux laser à 800 nm du "home made" laser ou du système amplifié peuvent être doublés en fréquence dans un cristal de beta borate de baryum (BBO), pour obtenir une longueur d'onde de 400 nm que l'on peut utiliser comme pompe ou comme sonde (voir figure 2.9). Le faisceau blanc issu du boîtier de l'OPA offre, dans le cadre de l'utilisation du système amplifié, la possibilité d'avoir à disposition une pompe et une sonde dont on peut indépendamment choisir la longueur d'onde (voir figure 2.10).

La table 2.3 résume les longueurs d'onde disponibles pour nos montages expérimentaux. Elles peuvent être utilisées indifféremment pour les impulsions de pompe ou de sonde.

	"home made" laser	système amplifié
longueurs d'onde disponibles	820 nm - 900 nm	800 nm
	410 nm - 450 nm	400 nm (doublé)
		460 nm - 720 nm (OPA ou faisceau blanc)

TABLE 2.3: Récapitulatif des longueurs d'onde disponibles.

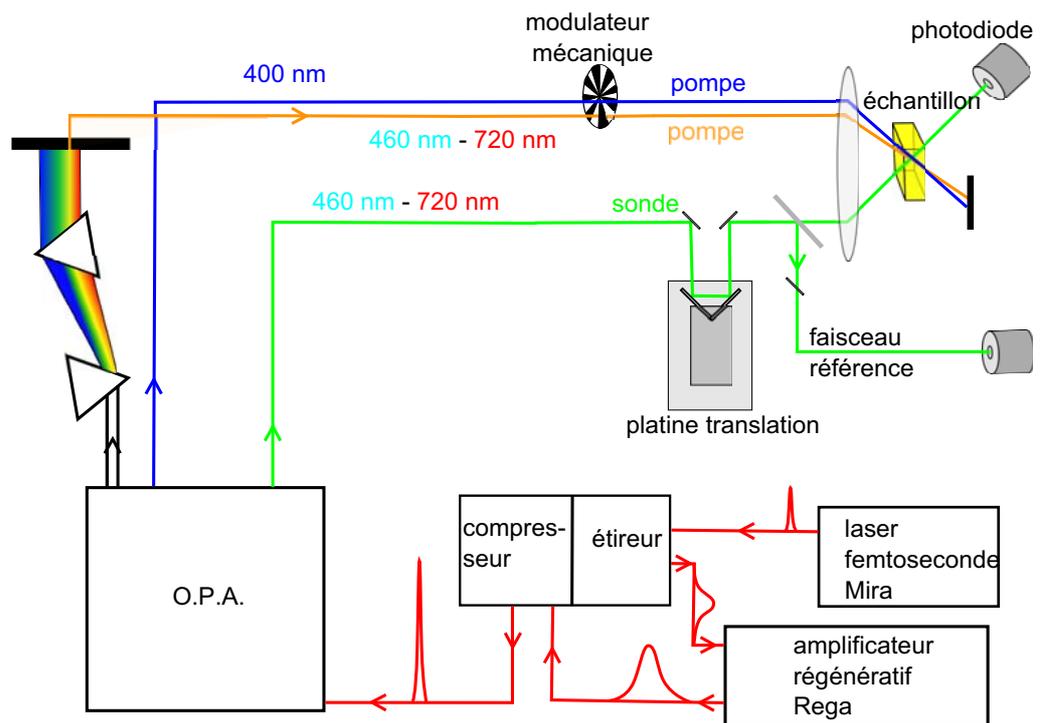


FIGURE 2.10: Schéma des expériences pompe-sonde avec le système amplifié. On peut utiliser comme faisceau de pompe soit le faisceau bleu à 400 nm, soit le faisceau blanc dispersé.

---

## ÉTUDE DU TRANSFERT D'ÉNERGIE DANS UN NANO-HYBRIDE MÉTAL-SEMICONDUCTEUR

---

L'un des aspects les plus importants dans l'étude des propriétés optiques des nanoparticules métalliques est la dépendance de ces propriétés en fonction de leur environnement, de leur forme et de leur composition. Ces aspects ont été largement étudiés ces dernières décennies [38], et ont donné lieu à la création de diverses applications technologiques et biomédicales [39, 4, 13, 40, 41, 9].

Une des avancées les plus récentes dans le domaine des nanosciences, permise notamment grâce aux développements de nouvelles techniques de synthèse [42], est la réalisation et l'étude de nano-objets hybrides. Ces nano-objets permettent de coupler les propriétés physiques des nanoparticules métalliques à celles d'autres objets, tel des molécules, des diélectriques, ou dans le cas de notre étude, des semi-conducteurs [43, 44, 45]. Ce couplage provoque l'exaltation ou l'émergence de nouvelles propriétés générées par l'interaction entre les deux nanocomposants. Dans le cas de nano-hybrides métal-semi-conducteur, cette interaction peut provoquer soit l'exaltation de la fluorescence du semi-conducteur, soit sa disparition, en fonction de la distance et du type de contact entre la partie métallique et la partie semi-conductrice [46, 47, 48, 49], ou encore l'augmentation de la réponse non linéaire du semi-conducteur par effet de champ local (ou plasmonique).

Notre étude s'est focalisée sur des nanosystèmes hybrides formés d'un bâtonnet de semi-conducteur de Séléniure de Cadmium (CdS) avec une nanoparticule d'or en contact direct à l'une de ses extrémités [50, 51, 52, 53]. Dans de tels objets, il est possible de provoquer un transfert de charge et/ou d'énergie du semi-conducteur vers la particule d'or, ce qui est un moyen d'optimiser leur croissance [50, 52]. Les propriétés optiques distinctes des deux nanocomposants permettent, comme nous allons le voir dans ce chapitre, d'étudier de manière sélective ce transfert d'énergie, de le caractériser, et d'observer les effets d'un tel transfert sur les propriétés optiques de la nanoparticule d'or. Un enjeu important de cette étude consiste à discriminer si la disparition de la fluorescence est due au transfert d'énergie par couplage dipôle-dipôle entre l'exciton du semi-conducteur et la partie interbandes de l'or (transfert d'énergie résonnant Förster, ou FRET), ou bien si cette disparition est due à un transfert de charge qui interviendrait à l'interface entre les deux composants.

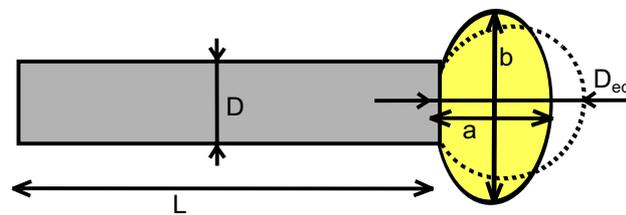
Nous présenterons d'abord dans ce chapitre les caractéristiques principales des échantillons étudiés, puis une série de résultats issus de l'étude de leur réponse ultra-rapide mettant en évidence un transfert d'énergie et de charge.

Nous verrons finalement son impact sur les propriétés optiques de la nanoparticule d'or composant le nano-hybride.

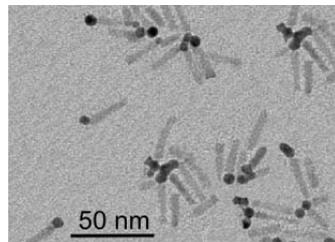
### 3.1 ÉCHANTILLONS DE NANO-HYBRIDES CDS-AU

#### 3.1.1 Caractéristiques morphologiques

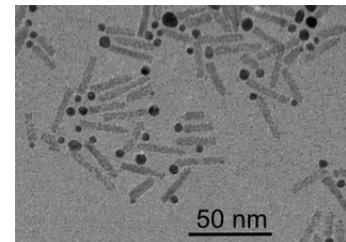
Deux échantillons ont été étudiés pour ces expériences, que nous nommerons H1 et H2. La principale différence entre ces deux échantillons est le solvant utilisé (le toluène pour H1, l'eau pour H2) ainsi que la dispersion en taille et en forme des nanoparticules d'or. En revanche, les bâtonnets de CdS dans les deux échantillons proviennent de la même synthèse. Nous avons utilisé, pour la première étude présentée à la section 3.3.1.1, une solution de ces bâtonnets seuls dans du toluène, que nous nommerons SC, ainsi qu'une solution de nanoparticules d'or dans du toluène, que nous appellerons Au.



(a) Description schématique d'un nano-hybride.



(b) Image de microscopie à transmission électronique de l'échantillon H2.



(c) Image microscopie à transmission électronique de l'échantillon H1.

FIGURE 3.1: Caractéristiques morphologiques des échantillons.

Ces échantillons ont été synthétisés dans l'équipe de U. Banin à l'Université Hébraïque de Jérusalem. La méthode de synthèse comporte deux étapes [52, 54] :

- synthèse des nano-bâtonnets de CdS par une méthode de croissance de graines ("seeded grow method") [55, 56],
- croissance des nanoparticules d'or sur les bâtonnets de CdS, par réaction photo-induite. L'or est présent dans la solution sous forme ionique ( $AuCl_3$ ), et la solution est éclairée par une lampe UV. L'absorption par le CdS crée des paires électron-trou. Les électrons se piègent sur l'or présent sur les bâtonnets de semi-conducteur, permettant de réduire préférentiellement les ions  $Au^{3+}$  sur celui-ci [44, 54].

Une croissance directe non épitaxiale de l'or sur le réseau cristallin du bâtonnet de CdS est ainsi réalisée. Contrairement à d'autres modes de synthèse de nanoparticules hybrides, les deux composants ne sont pas séparés par des ligands, souvent nécessaires à la croissance d'un composant sur l'autre [57].

Les tailles moyennes des deux échantillons de nano-hybrides sont  $L = 23 \pm 1$  nm,  $D = 5,0 \pm 0,5$  nm,  $D_{eq} = 5,5 \pm 1,7$  nm pour l'échantillon H2 et  $L = 23 \pm 1$  nm,  $D = 5,0 \pm 0,5$  nm,  $D_{eq} = 5,7 \pm 2$  nm pour l'échantillon H1 (voir figure 3.1a). Ces tailles moyennes sont issues d'une étude statistique que nous décrivons ci-dessous.

### 3.1.2 Statistiques

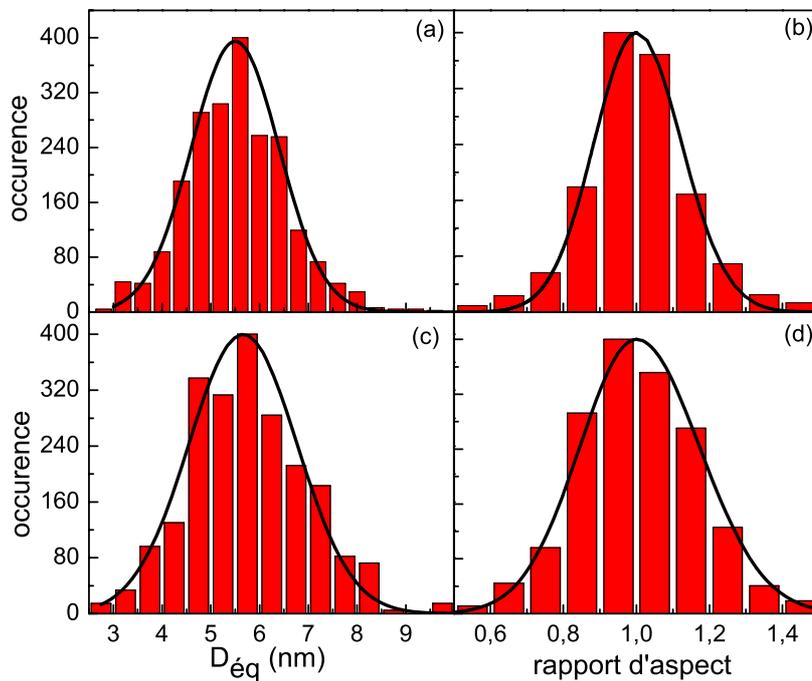


FIGURE 3.2: Statistiques sur la taille et la forme des nanoparticules d'or dans les échantillons de nano-hybrides : dispersion en diamètre équivalent et en forme respectivement pour les échantillons H2 (graphiques a et b) et H1 (graphiques c et d). Les barres représentent les données statistiques expérimentales, et les courbes noires sont les fonctions d'ajustement gaussiennes utilisées pour le calcul des spectres d'absorption.

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or dépendent de leur forme (voir section 1.1.4). Afin de pouvoir réaliser une modélisation la plus précise possible de nos résultats expérimentaux, nous avons effectué une étude statistique sur la taille et la forme des nanoparticules d'or, en déterminant la dispersion en dimension et en rapport d'aspect des différentes particules.

Les statistiques (figure 3.2) ont été effectuées sur environ 400 particules, à partir d'images obtenues en microscopie électronique en transmission (TEM). Les bâtonnets de CdS ont une longueur moyenne de  $23 \pm 1$  nm pour  $5,0 \pm 0,5$  nm de diamètre. Les particules d'or sont des sphéroïdes (voir figure 3.1a) ayant pour longueurs d'axes  $a$ ,  $a$  et  $b$ . Afin de caractériser leur dispersion en taille et en forme, nous avons utilisé le diamètre équivalent  $D_{eq}$ , qui est le diamètre d'une sphère de même volume que le sphéroïde considéré (tel que  $D_{eq}^3 = ba^2$ ), et son rapport d'aspect, qui est le rapport  $\frac{b}{a}$ . Comme nous n'avons accès qu'à deux dimensions sur les images TEM, il n'est pas possible de discriminer entre une nanoparticule d'or de forme prolata (un axe de longueur  $b$  plus grand que les deux autres axes de longueur  $a$ ) ou oblate (un axe de longueur  $b$  plus petit que les deux autres axes de longueur  $a$ ), nous avons considéré un nombre égal de nanoparticules prolates et oblates. On considère qu'une nanoparticule prolata a un rapport d'aspect supérieur à un et une particule oblate un rapport d'aspect inférieur à un.

Les particules d'or ont un diamètre équivalent moyen de  $5.5 \pm 1,7$  nm pour l'échantillon H2 et  $5.7 \pm 2,0$  nm pour l'échantillon H1 (figure 3.1). Les paramètres de dispersion ainsi obtenus ont été utilisés pour la modélisation des spectres linéaires d'absorption des nanoparticules d'or.

Il est important de noter que dans l'échantillon, certains bâtonnets de CdS ne sont pas connectés à une particule d'or. Ainsi, pour l'échantillon H2, environ 30% des bâtonnets de CdS ne sont pas accrochés à des nanoparticules d'or, et pour l'échantillon H1 environ 17%.

### 3.1.3 Propriétés optiques linéaires

Les spectres d'absorption des échantillons étudiés sont présentés figure 3.3. Ils sont mesurés avec un spectromètre en utilisant une cuve de 1 mm en quartz, l'absorption du solvant a été soustraite.

Les différents spectres sont (figure 3.3) :

- Le spectre des solutions H1 et H2 de nano-hybrides (courbes rouges).
- Le spectre d'une solution de bâtonnets de CdS sans or (courbes bleus). C'est un spectre expérimental obtenu sur une solution de bâtonnets de CdS normalisé en fonction de la concentration pour montrer l'absorption des semi-conducteurs dans les échantillons H1 et H2 (voir section 3.2.1).
- Le spectre d'absorption des nanoparticules d'or au sein des solution (courbes vertes). Ces spectres sont calculés numériquement en prenant en compte la dispersion en taille et en rapport d'aspect de la solution considérée (voir section 3.1.2), ce qui a pour effet d'élargir légèrement la résonance plasmon de surface de l'or. Pour reproduire la position spectrale de la résonance, l'indice de la matrice est pris égal à 1,41, ce qui correspond à un indice intermédiaire aux deux éléments environnant de l'or (c'est à dire le solvant et le semi-conducteur). Un facteur d'élargissement quantique  $g = 0,7$  [28] a été utilisé. Ce paramètre a cependant peu d'influence sur nos résultats finaux : les modélisations et calculs pour cet échantillon

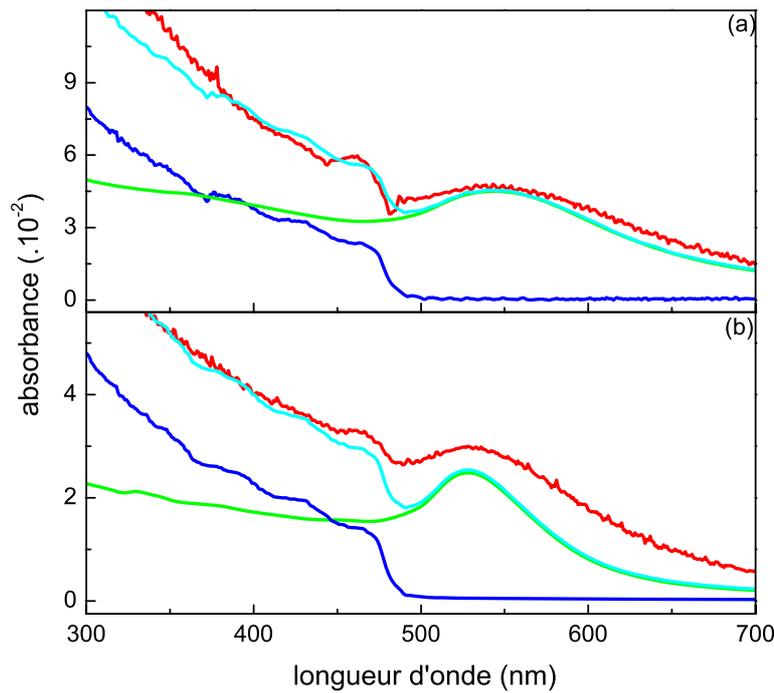


FIGURE 3.3: Spectres linéaires d'absorption des solutions de nano-hybrides H1 (a) et H2 (b). On présente le spectre expérimental de la solution en rouge, le spectre de l'absorption des bâtonnets de CdS en bleu, celui des nanoparticules d'or en vert, et la somme de ces deux spectres en cyan.

ont en effet été refaits avec un facteur  $g = 1,7$ , sans voir de différence significative.

- Le spectre représentant la somme des contributions indépendantes du CdS et de l'or (courbe bleu clair).

Les spectres des échantillons contenant du CdS montrent clairement le gap du CdS dans les bâtonnets, autour de 470 nm, avec un effet excitonique (470 nm correspond à la longueur d'onde du premier exciton du bâtonnet de CdS, que l'on distingue clairement) [58]. La présence de l'or ne modifie pas de façon significative cette absorption. En présence d'or, une bande d'absorption caractéristique de la résonance plasmon de surface apparaît aux alentours de 530 nm [59]. Le spectre expérimental des solutions de nano-hybrides diffère légèrement de celui obtenu par sommation des spectres d'absorption des deux composants (mesuré pour CdS et calculé pour l'or) pour des longueurs d'onde visible-infrarouge. Cette différence d'absorption peut être due à un effet d'interaction entre le plasmon de la nanoparticule d'or et le semi-conducteur (faible dans le cas d'un système CdS-Au car la résonance plasmonique de l'or et l'exciton du semi-conducteur sont bien séparés spectralement) [60], ou encore à des effets d'agrégation (donnant lieu à une queue d'absorption dans le rouge).

### 3.1.4 Sections efficaces et mise à l'échelle des spectres

Sur la figure 3.3, les spectres de la solution d'or (courbe verte, obtenue par calcul et remise à l'échelle) et les spectres des bâtonnets de CdS (courbe bleu, obtenue expérimentalement et normalisée) correspondent à l'absorption de ces deux composants dans la solution de nano-hybrides. Pour pouvoir mettre à l'échelle leur amplitude respective, nous nous sommes servis de la concentration des différents composants dans les solutions de nano-hybride. Pour cela, nous avons considéré que la densité optique ( $OD$ ) de la solution de nano-hybrides est la somme de celle de l'or et du CdS, dans un régime spectral où l'interaction entre les deux composants est faible, c'est à dire dans la région UV proche (autour de 400 nm) [60]. Les contributions relatives du CdS et de l'or sont normalisées en utilisant

$$\begin{cases} \frac{OD_{Au}}{OD_{CdS}} = \frac{N_{Au}\sigma_{Au}}{N_{CdS}\sigma_{CdS}} \\ OD_{Au} + OD_{CdS} = OD_{hybride} \end{cases} \quad (3.1)$$

où  $N$  est le nombre de particules dans l'échantillon,  $\sigma$  la section efficace d'absorption d'une particule.

La section efficace  $\sigma_{Au}$  de l'or est calculée à partir des équations 1.23 et 1.25 présentées au chapitre 1, pour des objets sphéroïdaux orientés aléatoirement dans l'espace (voir chapitre 1.1.4), et en prenant en compte la dispersion expérimentale en forme et en taille. La section efficace  $\sigma_{CdS}$  des bâtonnets de CdS a été calculée par des méthodes numériques (DDA - Discrete Dipole Approximation - ou FEM - Finite Element Method) en utilisant les constantes diélectriques du matériau confiné [60, 61]. Ces sections efficaces calculées sont présentées sur la figure 3.4.

La proportion  $\frac{N_{Au}}{N_{CdS}}$  entre le nombre de nanoparticules d'or et le nombre de bâtonnets de CdS dans les échantillons H1 et H2 est connue grâce à l'étude statistique des images TEM.

Une fois  $OD_{Au}$  et  $OD_{CdS}$  déterminés, le spectre d'absorption expérimental de la solution de nano-bâtonnets de CdS et le spectre d'absorption théorique des nanoparticules d'or peuvent être mis à l'échelle. Cette analyse permet d'estimer les contributions de l'or à l'absorption des solutions de nano-hybrides, et ainsi d'estimer la fraction d'énergie absorbée par l'or et par le bâtonnet de CdS au sein de nos échantillons lors des mesures pompe-sonde.

## 3.2 PRINCIPES DES EXPÉRIENCES RÉVOLUES EN TEMPS

Nous avons effectué deux séries d'expériences pompe-sonde visant à mettre en évidence et à caractériser temporellement les effets des transferts d'énergie et de charge au sein des nano-hybrides, à travers l'étude de la réponse optique du semi-conducteur et la réponse ultra-rapide des nanoparticules d'or. Nous détaillerons dans ce paragraphe le principe de ces deux expériences.

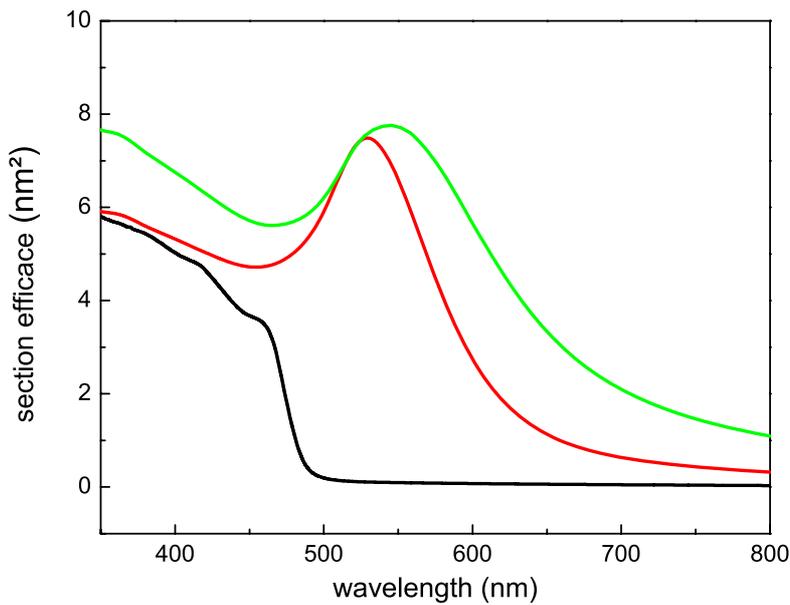


FIGURE 3.4: Section efficace calculée d'un bâtonnet de CdS de taille moyenne (courbe noire), d'une nanoparticule d'or de taille moyenne de l'échantillon H2 (courbe rouge) et de l'échantillon H1 (courbe verte).

### 3.2.1 Utilisation des propriétés optiques pour l'étude sélective du transfert d'énergie

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les échantillons étudiés présentent les caractéristiques optiques de leurs deux composants. On voit ainsi sur la figure 3.3 que, en éclairant l'échantillon avec une longueur d'onde inférieure à 470 nm, on excite le semi-conducteur et la nanoparticule d'or.

Pour des bâtonnets de CdS seuls, une telle excitation provoque la création de paires électron-trou, suivie d'une désexcitation par fluorescence. Lorsque ces bâtonnets de CdS sont associés à des nanoparticules d'or pour former des nano-hybrides, une disparition de la fluorescence ("fluorescence quenching") ainsi qu'un chargement négatif de la nanoparticule d'or ont été observés [44]. Ce phénomène de disparition de la fluorescence est la conséquence d'une désexcitation par transfert d'énergie du semi-conducteur vers la nanoparticule d'or plutôt que par recombinaison radiative. Ce transfert d'énergie a été associé au transfert d'électrons excités vers la nanoparticule d'or, mais il n'est pas exclu qu'il soit dû à un transfert d'énergie FRET. Sa cinétique n'a également pas été établie. Nous désignerons l'ensemble de ces deux procédés sous l'appellation transfert d'énergie. La technique résolue en temps pompe-sonde est très sensible et nous a permis d'obtenir un ensemble d'informations complémentaires qui ont confirmé le transfert de charge vers la nanoparticule d'or et démontré ses caractéristiques ultra-rapide (en un temps inférieur à 20 fs).

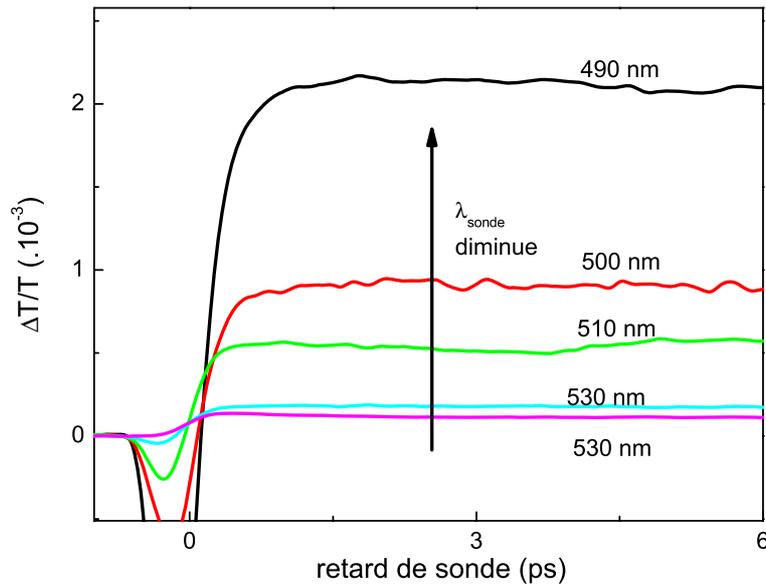


FIGURE 3.5: Variation de transmission acquise lors d'expériences pompe-sonde sur une solution de bâtonnets de CdS seuls, avec  $\lambda_{pompe} = 400$  nm, pour une puissance de pompe de  $P_{pompe} = 50$   $\mu$ W et un taux de répétition de 250 kHz, pour  $490 < \lambda_{sonde} < 530$  nm avec un pas de 10 nm.

Lorsque l'on observe la luminescence, seul le semi-conducteur émet celle-ci (le rendement de luminescence d'un métal étant très faible, de l'ordre de  $10^{-5}$ ). Par contre, lors d'expériences résolues en temps, le semi-conducteur et le métal contribuent au signal. Pour mettre en évidence l'effet de transfert de charge, il faut donc tenir compte de l'excitation des différents composants et de leur réponse optique non linéaire. Pour séparer ces contributions, différentes configurations pour les longueurs d'onde de pompe et de sonde peuvent être envisagées. En excitant les échantillons à une longueur d'onde inférieure à 470 nm, le semi-conducteur est porté hors équilibre et un transfert énergétique vers l'or peut avoir lieu. En même temps, la nanoparticule d'or absorbe aussi une partie de la radiation, et est donc mise directement hors équilibre par l'impulsion de pompe. En revanche, en excitant l'échantillon à une longueur d'onde supérieure à 470 nm, seule la nanoparticule d'or absorbe de l'énergie.

De plus, le semi-conducteur excité au dessus du gap ( $\lambda_{pompe} < 470$  nm) ne donnera un signal significatif que pour des longueurs d'ondes de sonde inférieures à 520 nm. Ceci apparait sur les résultats des expériences présentés figure 3.5, qui représente l'amplitude du signal  $\frac{\Delta T}{T}(t)$  acquis sur une solution de bâtonnets de CdS seuls, de morphologie identiques aux nano-bâtonnets des nano-hybrides, pour une longueur d'onde de pompe  $\lambda_{pompe} = 400$  nm et pour différentes longueurs d'onde de sonde. Cela signifie que si l'on sonde l'échantillon de nanohybrides pour des longueurs d'onde supérieures à 520 nm, seul l'or contribue au signal.

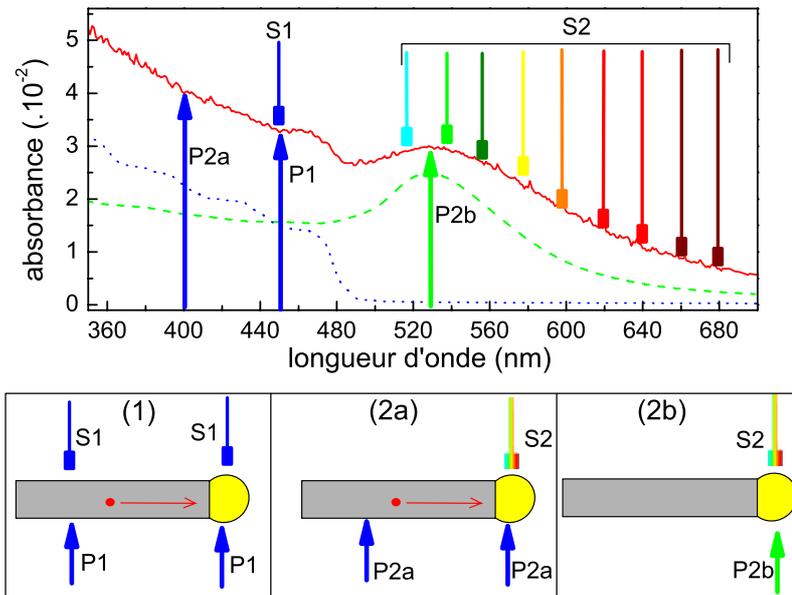


FIGURE 3.6: Schéma des différentes expériences réalisées sur les échantillons de nano-hybrides. Les indices P et S se rapportent aux faisceaux de pompe et de sonde respectivement. En haut, le spectre d'absorption d'une solution de nano-hybrides et de ses deux composants, en bas, les schémas (1), (2a) et (2b) représentent les trois configurations pompe-sonde utilisées pour nos expériences.

Sous ces considérations, nous pouvons envisager deux types d'expériences (schématisées figure 3.6. Nous utilisons les abréviations figurant sur cette figure dans le paragraphe ci dessous) :

1. Grâce à la configuration pompe-sonde 1  $\lambda_{pompe} < 470 \text{ nm}$  (P1) et  $\lambda_{sonde} < 520 \text{ nm}$  (S1) (schéma (1) de la figure 3.6), on peut sonder sélectivement la réponse de la partie semi-conductrice du nano-hybride. En comparant le signal obtenu dans cette situation avec un signal obtenu dans la même configuration avec une solution de bâtonnets de CdS seuls, on peut espérer voir une signature du transfert, et avoir sa résolution temporelle. Ces expériences seront présentées dans la section 3.3.1, et ont été effectués sur l'échantillon H1.
2. Il est possible d'étudier l'influence du transfert d'énergie sur la variation des propriétés optiques de l'or en comparant les résultats de deux acquisitions différentes effectuées grâce aux configurations pompe-sonde 2a ( $\lambda_{pompe} = 400 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{sonde} > 520 \text{ nm}$ ) et 2b ( $\lambda_{pompe} = 530 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{sonde} > 520 \text{ nm}$ ) (schéma (2a) et (2b) de la figure 3.6). Dans les deux cas on sonde uniquement la réponse optique de l'or, en présence (2a) ou en absence (2b) d'une excitation de la partie semi-conductrice du nano-hybride. En faisant la différence des signaux issus de ces deux expériences, il sera possible d'extraire l'influence du transfert d'énergie provenant de la partie semi-conductrice sur les propriétés optiques de la nanoparticule d'or,

et déterminer ainsi la nature de ce transfert. Ces expériences ont été effectuées sur l'échantillon H<sub>2</sub>, et seront présentées dans la section 3.3.2.

### 3.2.2 Normalisation des signaux à la même énergie absorbée

Dans les deux expériences présentées précédemment, il est nécessaire de comparer des signaux provenant d'acquisitions différentes, obtenus à la fois sur des solutions différentes (première expérience) ou dans le même échantillon en injectant l'énergie à des longueurs d'onde différentes (deuxième expérience). La comparaison de l'amplitude de ces signaux nécessite que l'énergie absorbée par le composant étudié du nano-hybride (le semi-conducteur ou l'or) soit identique dans les différentes acquisitions. Ceci étant difficilement réalisable expérimentalement, il faut normaliser les signaux à la même énergie absorbée. Pour ce faire, il suffit de procéder par proportionnalité des amplitudes des signaux. En effet, il a été démontré que l'amplitude des signaux pompe-sonde est proportionnelle à l'énergie absorbée par le nano-objet dans un régime de faible excitation [62] (correspondant à une élévation de température électronique initiale inférieure à 300 K pour l'or et l'argent).

La normalisation des signaux se fait alors en multipliant les amplitudes des signaux de deux expériences par le rapport de leurs densités d'énergie absorbées.

Les paramètres qui varient d'une expérience à l'autre sont l'absorption, la puissance de pompe, le volume éclairé (qui dépend de la taille au foyer du faisceau de pompe), ainsi que la taille du faisceau de pompe (qui influence le volume de l'échantillon éclairé). La mesure précise, lors de chaque acquisition, de la puissance de pompe, de la taille du faisceau au point focal (mesurée par la méthode du couteau [63]), et la connaissance, grâce à la normalisation des spectres d'absorption (figure 3.3), de la contribution de chaque composant des nano-hybrides à l'absorption, nous permettent la normalisation des signaux à la même énergie absorbée.

## 3.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### 3.3.1 Observation de la disparition des électrons photo-excités dans le semi-conducteur

Dans cette première expérience, comme expliqué précédemment, on cherche à comparer la réponse optique des nano-bâtonnets de CdS dans l'échantillon H<sub>1</sub> à celle obtenue pour un échantillon de bâtonnets de CdS seuls (la solution SC).

On utilise ici le montage expérimental décrit sur la figure 2.9 avec le laser femtoseconde "home made" à impulsions courtes. On utilise une longueur d'onde de pompe et de sonde de 450 nm, pour pouvoir exciter et sonder le bâtonnets de semi-conducteur. Puisque les longueurs d'onde de pompe et de sonde sont identiques, on travaille en polarisations croisées en utilisant une lame polarisante et un polariseur pour détecter sélectivement les impulsions de sonde.

Les spectres des différentes solutions utilisées sont tracés dans la figure 3.7. Sont représentés les spectres d'absorption de la solution H<sub>1</sub>, celui de la solution de nano-bâtonnets de semi-conducteur (SC) et le spectre de la solution de nanoparticules d'or (Au). Le solvant de ces trois solutions est le toluène.

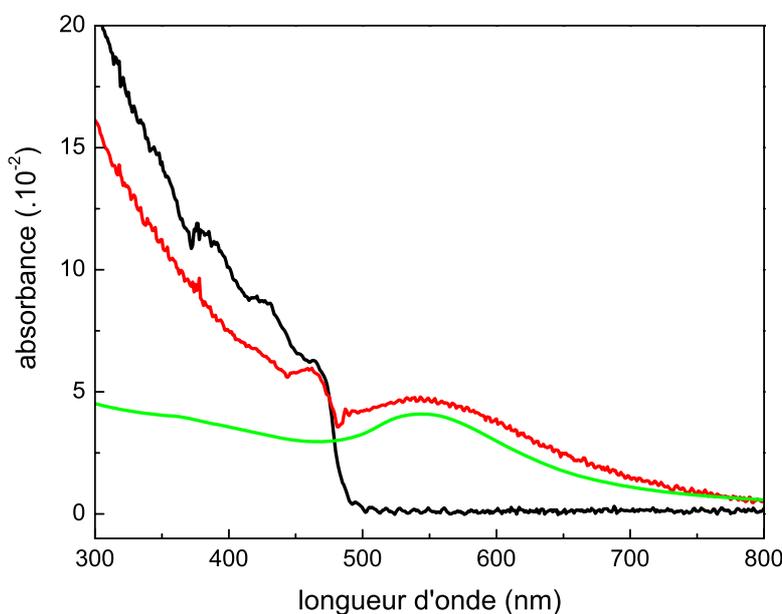


FIGURE 3.7: Spectres d'absorption des solutions utilisées : en rouge la solution de l'échantillon H<sub>1</sub> de nano-hybride, en vert la solution de nanoparticules d'or (Au), en noir la solution de nano-bâtonnets de CdS (SC).

### 3.3.1.1 Mise en évidence du transfert d'énergie

Le signal résolu en temps obtenu pour la solution SC dans la configuration décrite précédemment est présenté figure 3.8.

La réponse des bâtonnets de CdS présente une montée rapide qui correspond à l'excitation d'électrons de la bande de valence vers les états libres de la bande de conduction suite à l'absorption de photons de l'impulsion pompe. Cette montée est suivie par une décroissance exponentielle et un plateau.

Le signal  $\Delta T$  est positif (saturation de l'absorption, ou "bleaching") car la création d'électrons dans la bande de conduction réduit la densité d'états disponibles pour les transitions, diminuant ainsi l'absorption. La décroissance est due à la perte d'énergie des électrons dans la bande de conduction qui relaxent vers le fond de bande (voir figure 3.9). Après cette relaxation, les états de fond de bande sont occupés, et relaxent par recombinaison avec les trous sur une

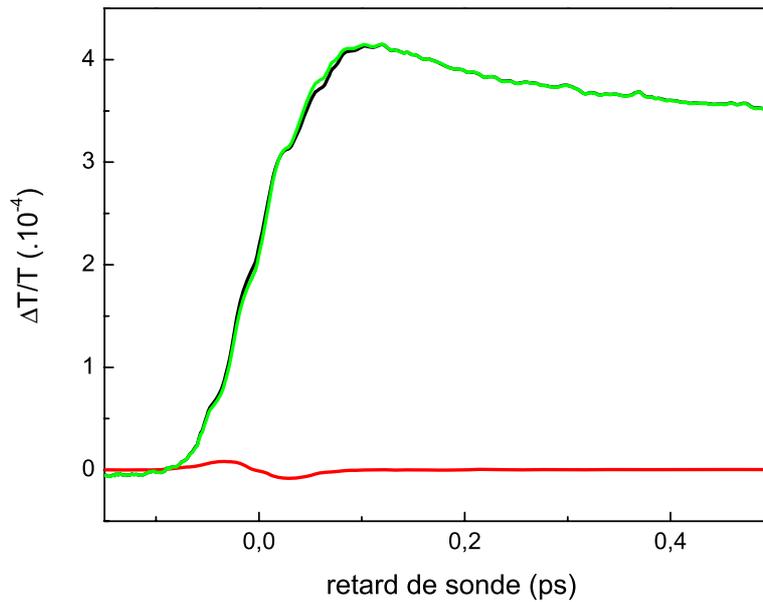


FIGURE 3.8: Changement de transmission mesuré dans la solution SC pour  $\lambda_{pompe} = \lambda_{sonde} = 450$  nm. En noir le signal brut, en rouge la réponse pompe-sonde du solvant (négligeable), en vert leur différence. La puissance de pompe incidente est de  $50 \mu\text{W}$ .

échelle de temps beaucoup plus grande que celle de notre acquisition (une centaine de picosecondes) [64]. Un plateau est alors observé. Les trous donnent une faible contribution du fait de leur plus grande masse et de leur plus faible facteur d'occupation.

Le signal résolu en temps des bâtonnets de CdS dans l'échantillon H1 obtenu dans les mêmes conditions est présenté en figure 3.10. Il est la somme des réponses des bâtonnets de CdS, des nanoparticules d'or, ainsi que du solvant (figure 3.10).

Il est possible dans un premier temps de soustraire la contribution du solvant au signal mesuré en réitérant l'expérience dans les mêmes conditions avec pour échantillon du solvant pur (courbe rouge figure 3.10).

Afin de soustraire la contribution des nanoparticules d'or au signal, on effectue une expérience pompe-sonde dans la même configuration sur la solution de nanoparticules d'or seules (courbe rouge sur la figure 3.10. La contribution du solvant a également été soustraite de ce signal). On normalise le signal de l'or obtenu à la même énergie absorbée par l'or dans la solution contenant les nano-hybrides à la longueur d'onde  $\lambda = 450$  nm. On peut ainsi soustraire la contribution de l'or au signal de changement de transmission de l'échantillon H1 et obtenir le signal présenté figure 3.10b, qui représente la contribution des bâtonnets de CdS au changement de transmission de l'échantillon H1.

En normalisant le signal des CdS seuls obtenu précédemment à la même amplitude que le signal du CdS dans les hybrides (figure 3.11b), on s'assure

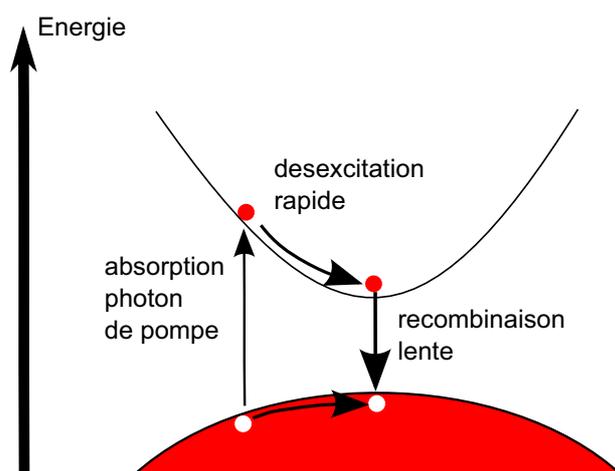


FIGURE 3.9: Schéma de principe de l'absorption d'un photon du faisceau de pompe par le semi-conducteur. Les électrons sont représentés en rouge et les trous en blanc.

que ce dernier a une forme identique au changement de transmission provoqué par des bâtonnets de CdS seuls. En normalisant le signal précédemment obtenu dans la solution de semi-conducteurs seuls à la même énergie absorbée par le CdS dans les nano-hybrides, il est possible de comparer l'amplitude du signal  $\frac{\Delta T}{T}$  résiduel des bâtonnets de CdS de la solution H1 à l'amplitude du signal qu'ils auraient généré en l'absence de nanoparticules d'or. Cette comparaison est présentée figure 3.11a.

L'amplitude de la variation de transmission lors d'une expérience pompe-sonde sur un semi-conducteur est proportionnelle à la densité d'électrons photo-excités dans la bande de conduction [65]. Étant donné que la contribution des bâtonnets de CdS au signal de changement de transmission acquis sur la solution H1 et SC représentés figure 3.11 ont été normalisés à la même énergie absorbée, la différence d'amplitude entre ces deux signaux implique que, pour l'échantillon de nano-hybrides H1, une grande partie des électrons ne sont plus dans la bande de conduction du semi-conducteur après excitation. On a là une signature claire d'un transfert d'électrons entre le semi-conducteur et la nanoparticule d'or : pour une même quantité de paires électrons-trous créés dans le semi-conducteur, la bande de conduction du semi-conducteur du nano-hybride présente moins d'électrons que le semi-conducteur seul.

Dans le cas où tous les électrons photo-excités dans le semi-conducteur des nano-hybrides seraient transférés vers une nanoparticule d'or, la contribution des semi-conducteurs au changement de transmission de l'échantillon H1 devrait être nulle. On explique le signal résiduel des bâtonnets de CdS dans la solution de nano-hybrides par l'existence de bâtonnets de CdS qui n'ont pas transféré d'électrons à des nanoparticules d'or. En effet dans notre échantillon une certaine proportion de bâtonnets semi-conducteurs possède un mauvais contact avec les nanoparticules d'or, et d'autres bâtonnets n'ont pas de nanoparticule du tout (voir l'image de microscopie figure 3.1a). La comparaison des

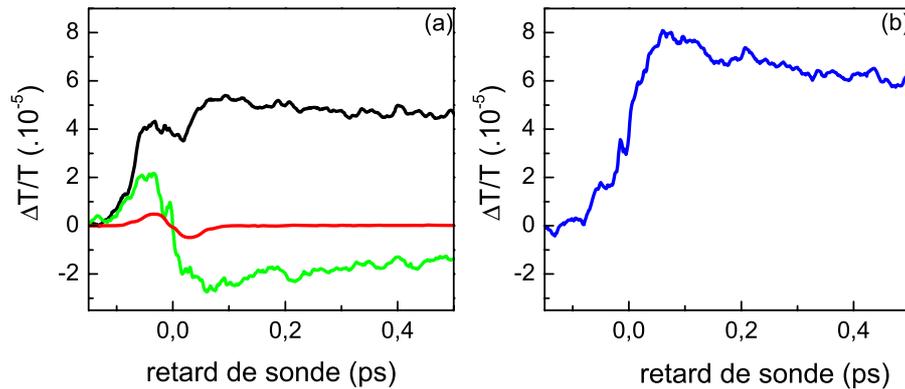


FIGURE 3.10: (a) Changement de transmission mesuré dans l'échantillon H1 de nano-hybrides pour une configuration  $\lambda_{pompe} = \lambda_{sonde} = 450$  nm (courbe noire), ainsi que le signal dû à la nanoparticule d'or (courbe verte) et au solvant (courbe rouge) pour la même configuration. (b) Signal des bâtonnets de CdS dans les nano-hybrides (bleu) une fois soustrait le signal de l'or et du solvant.

amplitudes de ces signaux rend possible l'estimation de la quantité de bâtonnets qui transfèrent des électrons. Dans l'échantillon H1, 17% des bâtonnets ne transfèrent pas d'électrons, ce qui correspond à la proportion de bâtonnets seuls.

Cette expérience a été reproduite sur l'échantillon H2, et permet d'affirmer que 45% des bâtonnets ne transfèrent pas d'électrons. Sachant que environ 30% des bâtonnets n'ont pas de nanoparticule d'or attachée, cela veut dire que environ 21% des bâtonnets (15% de tous les bâtonnets) attachés à une nanoparticule d'or ne transfèrent pas d'électrons, probablement à cause d'un mauvais contact à l'interface. .

### 3.3.1.2 Mesure du temps de transfert énergétique

Après avoir constaté le transfert énergétique au départ du semi-conducteur, nous avons voulu donner une estimation du temps caractéristique de ce processus. Pour cela, le laser a été préalablement optimisé pour délivrer des impulsions les plus courtes possibles au niveau de l'échantillon.

Pour cela, nous avons effectué une mesure de corrélation de la pompe et de la sonde par somme de fréquence au niveau de l'échantillon dans un cristal de BBO. On détecte, en fonction du retard entre la pompe et la sonde, la radiation émise à 225 nm à l'aide d'un photomultiplicateur. Les deux faisceaux n'étant pas colinéaires, on réalise une mesure d'auto-corrélation d'intensité. Le signal de corrélation mesuré est de largeur temporelle à mi-hauteur de 60 fs, qui, dans l'hypothèse d'une impulsion gaussienne limitée par transformée de Fourier, correspond à une largeur à mi-hauteur de l'impulsion de 42 fs. Cette durée d'impulsion donne la résolution temporelle de nos expériences.

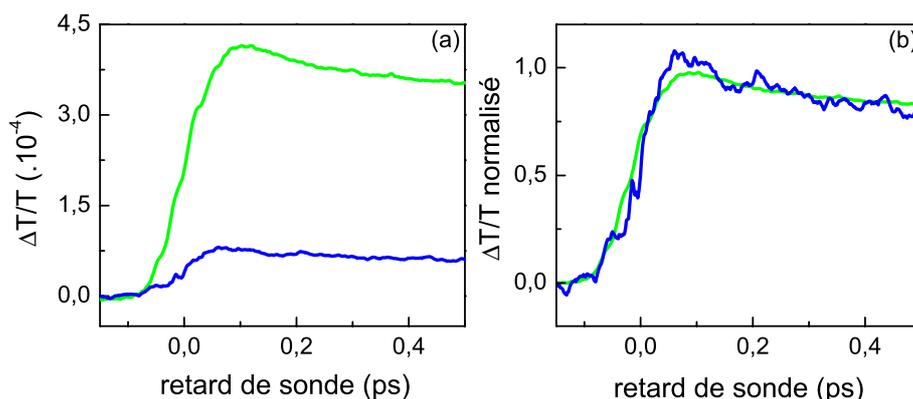


FIGURE 3.11: Comparaison des contributions des bâtonnets de CdS au signal de changement de transmission acquis sur les solution H1 (courbe bleue) et SC (courbe verte), pour la même énergie absorbée par le CdS (a), et normalisées (b).

Le changement de transmission dû aux bâtonnets de CdS de l'échantillon de nano-hybrides obtenu dans ces conditions (3.11) est similaire au précédent. Même à ces échelles de temps, il n'y a pas de signature visible de la cinétique du transfert d'électron qui s'opère au sein du nano-hybride. En effet, la diminution de l'amplitude du signal des bâtonnets semi-conducteur des hybrides par rapport à l'amplitude correspondante de ces mêmes bâtonnets sans or intervient dès les premiers instants de notre mesure. Le transfert est donc trop rapide pour être observé directement, mais il est possible d'utiliser nos résultats pour fixer une borne supérieure au temps caractéristique.

Pour un transfert énergétique long, on s'attendrait à ce que le signal des bâtonnets de CdS des nano-hybrides ait la même amplitude que le signal des bâtonnets de CdS seuls sur des temps courts, c'est à dire à détecter la présence des électrons photo-excités dans le semi-conducteur avant leur transfert. S'en suivrait une décroissance exponentielle vers l'amplitude du signal résiduel des bâtonnets de semi-conducteur qui n'ont pas transféré d'énergie (c'est à dire l'amplitude de la courbe bleu figure 3.11b). Notons que pour les deux cas de transfert d'énergie envisagés, que ce soit le transfert de charge ou le transfert d'énergie par couplage résonant entre le semi-conducteur et la résonance plasmon de l'or, ce phénomène devrait avoir un effet dans le changement de transmission de l'échantillon à cause de la présence d'électrons dans la bande de conduction précédent le transfert de charge, ou à cause de la présence d'électrons dans un niveau électronique du système couplé exciton-plasmon précédent un transfert d'énergie FRET.

Pour simuler la contribution que cet effet aurait, quelques modélisations simples ont été effectuées.

Le signal expérimental que l'on observe résulte de la convolution de la corrélation temporelle du faisceau de pompe avec le faisceau de sonde en considérant la réponse impulsionnelle instantanée de l'échantillon.

$$S_{exp}(t) = \int S_{intr}(t-t')R(t')dt' \quad (3.2)$$

$$R(t) = \int I_{pompe}(t-t)I_{sonde}(t')dt' \quad (3.3)$$

où  $S_{exp}$  est le signal expérimental de variation de transmission des CdS,  $S_{intr}$  la variation de transmission intrinsèque de l'échantillon étudié (ici les bâtonnets de CdS),  $R(t)$  la fonction de réponse du système pompe-sonde expérimental,  $I_{pompe}(t)$  et  $I_{sonde}(t)$  la profil temporel des impulsions de pompe et de sonde.

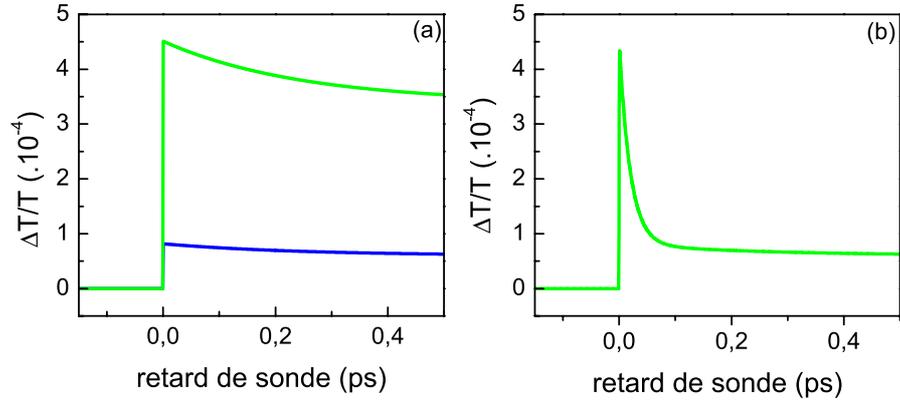


FIGURE 3.12: Modélisation des signaux intrinsèques des bâtonnets de CdS (a) pour la solution de CdS seuls (courbe verte) et pour les CdS de la solution d'hybrides (courbe bleue), ainsi que (b) pour la solution de CdS lorsque les bâtonnets transfèrent de l'énergie à la nanoparticule d'or en un temps caractéristique  $t_{tr} = 20$  fs.

On modélise les réponses impulsionnelles des bâtonnets de CdS par une variation instantanée d'absorption traduisant l'excitation d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, suivie d'une décroissance exponentielle tendant vers un plateau, (voir figure 3.12a) correspondant à la relaxation des électrons dans la bande de conduction :

$$\begin{cases} S_{intr CdS} = A(e^{-\alpha t} + B) & t > 0 \\ S_{intr CdS} = 0 & t < 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

La corrélation pompe-sonde est modélisée par une gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\Delta t$  :

$$R(t) = e^{-\left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2}$$

Les paramètres  $A, B$  et  $\alpha$  et  $\Delta t$  sont ajustés pour que la fonction  $S_{exp}$  obtenue par l'équation 3.2 reproduise la courbe expérimentale de la solution de semi-conducteurs (figure 3.11). Le résultat de cet ajustement est présenté sur la figure 3.13. Le même ajustement reproduit assez bien, moyennant un changement d'amplitude, le changement de transmission dû aux bâtonnets de CdS mesuré dans la solution de nano-hybrides (figure 3.13).

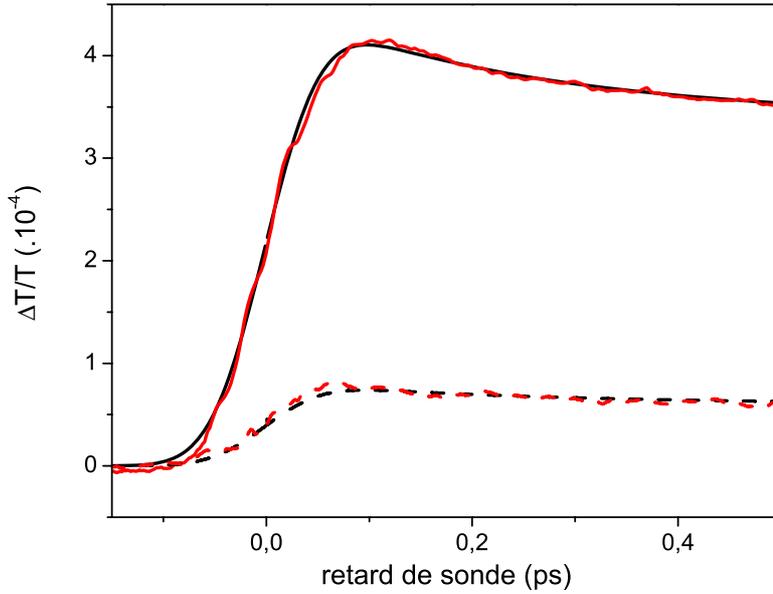


FIGURE 3.13: Ajustement des fonctions  $S_{exp}$  (courbe en rouge) pour reproduire les courbes expérimentales (courbes en noir) des bâtonnets de CdS seuls (courbes en traits pleins) et des CdS des nano-hybrides (courbes en traits).

Ceci confirme un transfert rapide d'électrons dont le temps caractéristique maximal peut être estimé en introduisant un temps caractéristique de transfert  $t_{tr}$ . En effet, une fois les paramètres précédents déterminés, on modélise le signal intrinsèque de la contribution des CdS au changement de transmission de H1 de la façon suivante :

$$\begin{cases} S_{transfert}(t) = 0 & t < 0 \\ S_{transfert}(t) = (S_{CdS\ seuls}(t) - S_{CdS\ hybride}(t)) e^{(-t/t_{tr})} + S_{CdS\ hybride}(t) & t > 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

Le premier terme introduit un transfert d'électrons avec le temps  $t_{tr}$  donnant lieu à un signal transitoire dû au remplissage des bandes. Cette fonction est tracée figure 3.12b. Ce modèle décrit la transition initiale des électrons du

semi-conducteur excité par la pompe dans la bande de conduction puis leur relaxation avec une constante de temps  $t_{tr}$  par transfert à l'or.

En convoluant ce signal avec la corrélation pompe-sonde pour différentes constantes de temps  $t_{tr}$ , il est possible d'estimer la durée minimale du transfert qui aurait significativement affecté le changement de transmission de la solution des nano-hybrides lors de notre expérience pompe-sonde. Le résultat de cette approche est présentée figure 3.14.

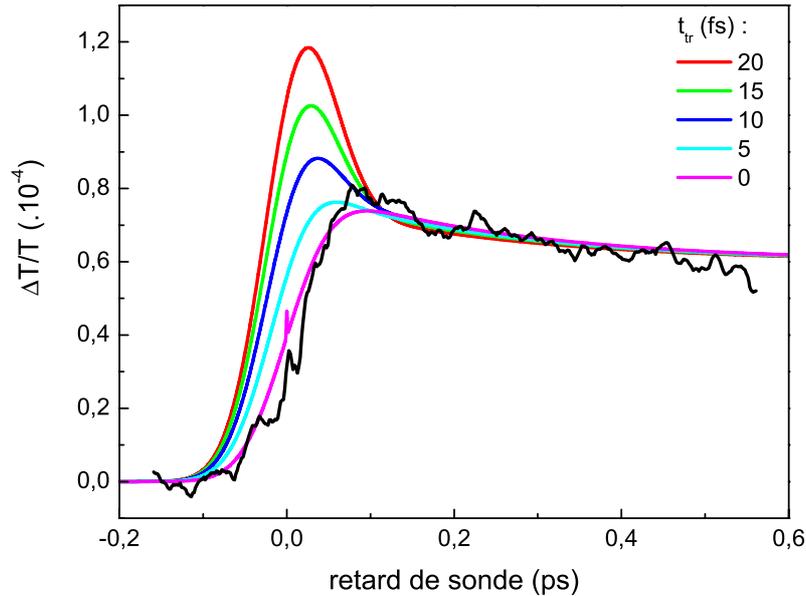


FIGURE 3.14: Convolution du transfert d'électron modélisé avec la corrélation pompe-sonde pour différents  $t_{tr}$  : en magenta 0 fs, en bleu cyan 5 fs, en bleu 10 fs, en vert 15 fs et en rouge 20 fs. La courbe noire est la courbe expérimentale.

Au vu de cette figure et de la présence d'un pic transitoire faible, on peut affirmer que le transfert énergétique a sûrement lieu sur des temps inférieurs à 15 fs.

### 3.3.1.3 Conclusion

Ces résultats prouvent l'aspect extrêmement rapide du transfert énergétique. Cette observation nous pousse à privilégier l'hypothèse d'un transfert de charge. En effet, l'ordre de grandeur du temps de transfert est compatible avec les temps de transfert observés dans d'autres systèmes dye-nanoparticule [66, 67], et paraît court pour un temps de vie d'un état couplé entre exciton du semi-conducteur et plasmon de la nanoparticule. Bien que le transfert d'énergie par couplage dipolaire soit souvent présent dans des phénomènes de disparition de la fluorescence d'un semi-conducteur ou d'une boîte quantique à proximité d'une nanoparticule métallique, notre système diffère de la majorité des systèmes étudiés par le fait que les deux composants des nano-hybrides sont en

contact direct. Cela peut permettre un recouvrement des fonctions d'ondes électroniques du semi-conducteur et de l'or au niveau de l'interface, permettant ainsi un transfert de charge rapide.

Une manière de confirmer l'occurrence d'un transfert de charge est de s'intéresser à la nanoparticule d'or, pour tester la présence d'une contribution liée à la charge éventuellement transférée dans son changement de transmission lors d'une expérience pompe-sonde.

### 3.3.2 Effet de l'ajout d'une charge sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or

Après avoir étudié le départ des électrons du bâtonnets de CdS, nous nous sommes donc intéressés à l'effet du transfert d'électrons sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or.

#### 3.3.2.1 Résultats expérimentaux

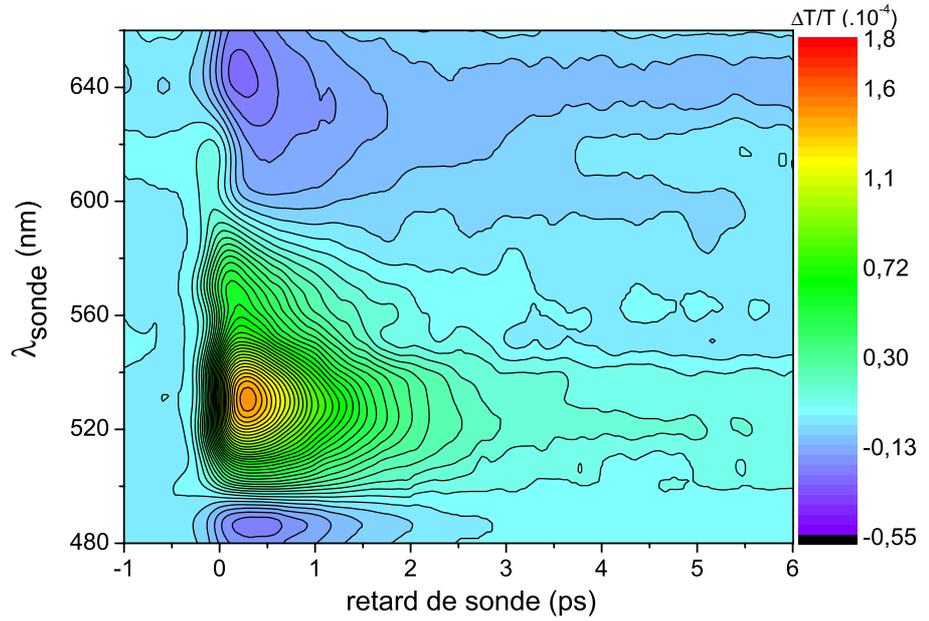
Cette étude a été effectuée sur l'échantillon H<sub>2</sub>, ayant pour solvant l'eau. Cet échantillon a été choisi pour la meilleure dispersion de nano-hybrides dans ce solvant. En effet, les nano-hybrides de l'échantillon H<sub>1</sub> ont une tendance à s'agréger, ce qui affecte les résultats.

Comme décrit à la section 3.2.1, l'objectif de ces expériences est de comparer deux acquisitions reflétant les propriétés optiques de la nanoparticule d'or lorsque le semi-conducteur est excité ou non. Pour cela sont réalisés deux spectres de variation de transmission  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  : un premier lors d'une expérience pour laquelle  $\lambda_{pompe} = 400$  nm (configuration pompe-sonde 2a), longueur d'onde de pompe pour laquelle les bâtonnets de semi-conducteur et les nanoparticules d'or des nano-hybrides sont tous les deux excités (figure 3.16b et 3.15b), et un second spectre  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  pour lequel  $\lambda_{pompe} = 530$  nm (configuration pompe-sonde 2b), longueur d'onde pour laquelle seules les nanoparticules d'or des nano-hybrides sont excitées (figure 3.15a et 3.16).

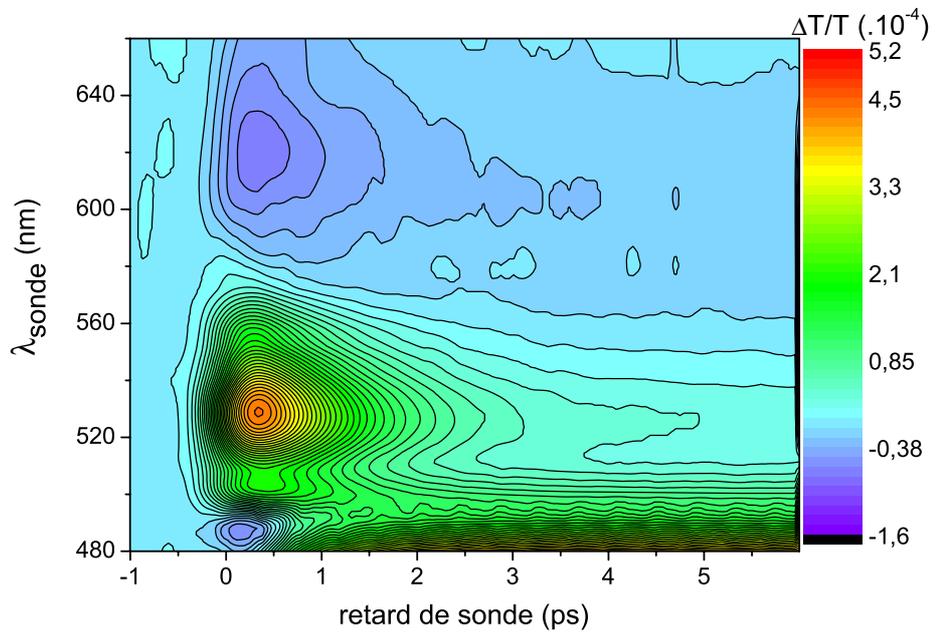
Pour cette expérience, nous utilisons le montage expérimental décrit au chapitre 2 (figure 2.10) qui utilise le système amplifié et l'OPA. La sonde peut donc être accordée entre 500 nm et 700 nm, et grâce au faisceau blanc sortant de l'OPA, il est possible d'obtenir un faisceau de pompe à une longueur d'onde  $\lambda_{pompe} = 530$  nm. Le faisceau doublé du système amplifié fournit un faisceau de pompe à une longueur d'onde  $\lambda_{pompe} = 400$  nm. Le modulateur mécanique est réglé à une fréquence de 40 kHz, et des filtres interférentiels sont utilisés pour sélectionner les longueurs d'onde détectées.

Un spectre de variation de transmission est réalisé en effectuant, pour une longueur d'onde de pompe fixée, un ensemble d'expériences pompe-sonde pour différentes longueurs d'onde de sonde (dans notre cas,  $520 \text{ nm} \leq \lambda_{sonde} \leq 780 \text{ nm}$ , avec une acquisition tous les 20 nm). Les figures 3.15 et 3.16 représentent les mêmes spectres mais sous deux formes différentes : la première présente les spectres mesurés en fonction de la longueur d'onde et du temps, alors que la deuxième présente  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda)$  pour certains temps fixés.

En suivant le principe de mise à l'échelle décrit à la section 3.2.2 et utilisé à la section 3.3.1.1, les spectres  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  de la solution de nano-hybrides H<sub>2</sub>



(a)  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  obtenu pour l'expérience pompe sonde 2b ( $\lambda_{pompe} = 530$  nm)



(b)  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  obtenu pour l'expérience pompe sonde 2a ( $\lambda_{pompe} = 400$  nm)

FIGURE 3.15: Cartes des spectres de variation de transmission effectués sur l'échantillon d'hybrides H<sub>2</sub> pour (a)  $\lambda_{pompe} = 530$  nm et (b)  $\lambda_{pompe} = 400$  nm (pour une puissance incidente de pompe  $P_{pompe} = 50$   $\mu$ W).

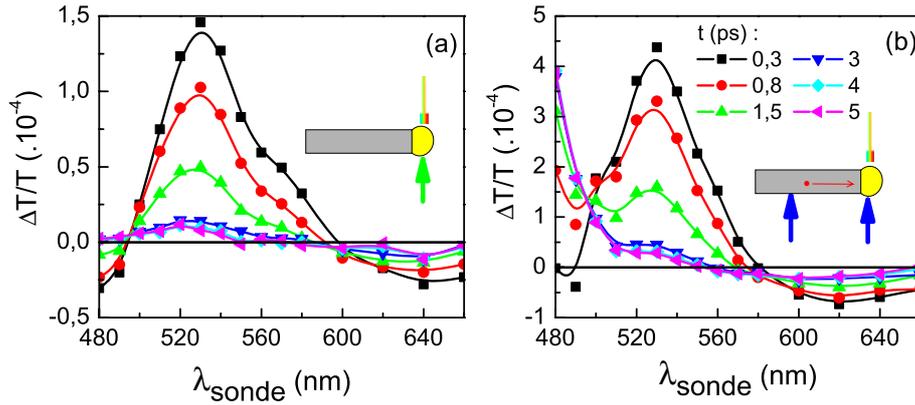


FIGURE 3.16: Spectres de variation de transmission des expériences pompe-sonde à  $\lambda_{pompe} = 530$  nm (a) et  $\lambda_{pompe} = 400$  nm (b) (pour une puissance incidente de pompe  $P_{pompe} = 50$   $\mu$ W) sur l'échantillon d'hybrides H2 pour différents temps : 0.3 ps, 0.8 ps, 1.5 ps, 3 ps, 4 ps, 5 ps respectivement pour les courbes noire, rouge, verte, bleue, cyan, magenta.

pour  $\lambda_{pompe} = 400$  nm et  $\lambda_{pompe} = 530$  nm sont normalisés à la même énergie de pompe absorbée par les nanoparticules d'or de l'échantillon (en prenant l'énergie absorbée par l'or de H2 à  $\lambda_{pompe} = 530$  nm comme référence).

Le spectre  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  de l'échantillon d'hybride à  $\lambda_{pompe} = 530$  nm (figure 3.15a et 3.16) présente un aspect typique des spectres observés pour l'or [20], c'est-à-dire une amplitude maximale de  $\frac{\Delta T}{T}$  pour  $\lambda_{sonde} = \lambda_{RPS}$ , une annulation de part et d'autre de la résonance de plasmon, et une décroissance temporelle exponentielle dont la durée caractéristique est fixée par le temps d'échange d'énergie électron-réseau pour cette taille de particule d'or, soit environ 0.8 ps [68].

Pour le spectre  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  de l'échantillon d'hybride à  $\lambda_{pompe} = 400$  nm (figure 3.16b et 3.15b), on observe aussi un signal maximum à  $\lambda_{RPS}$ , mais qui diffère du précédent de part et d'autre de la résonance plasmon de surface. Pour  $\lambda_{sonde} < 520$  nm, on observe une augmentation de  $\frac{\Delta T}{T}$  quand la longueur d'onde diminue. Ce signal est dû aux bâtonnets de CdS, dont la réponse n'est pas négligeable pour ces longueurs d'onde de sonde. Pour  $\lambda_{sonde} > 520$  nm, il est possible d'affirmer grâce au spectre transitoire  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  des bâtonnets de CdS seuls (voir figure 3.5) que le signal du semi-conducteur devient négligeable devant le signal de l'or. Pour  $\lambda_{sonde} > \lambda_{RPS}$ , on observe une annulation du signal à une longueur d'onde de sonde égale à 570 nm, inférieure à la longueur d'onde de sonde pour laquelle le spectre de variation de transmission  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  de l'or obtenu à  $\lambda_{pompe} = 530$  nm s'annule (environ 585 nm, voir figure 3.17).

Comme ces deux spectres  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  concernent les mêmes particules dans le même environnement, et ont été remis à l'échelle pour correspondre à la même excitation, cette différence est attribuée à un transfert d'énergie du semi-conducteur vers le métal qui modifie les propriétés optiques de l'or.

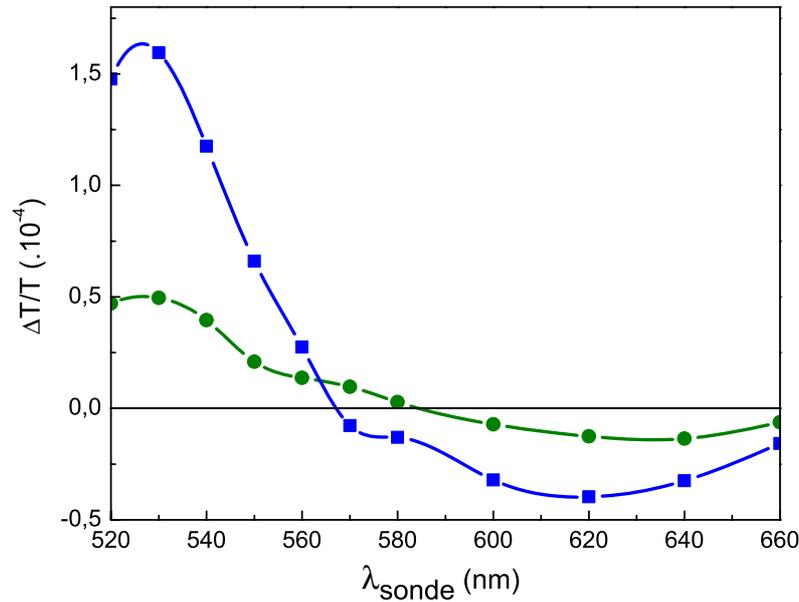


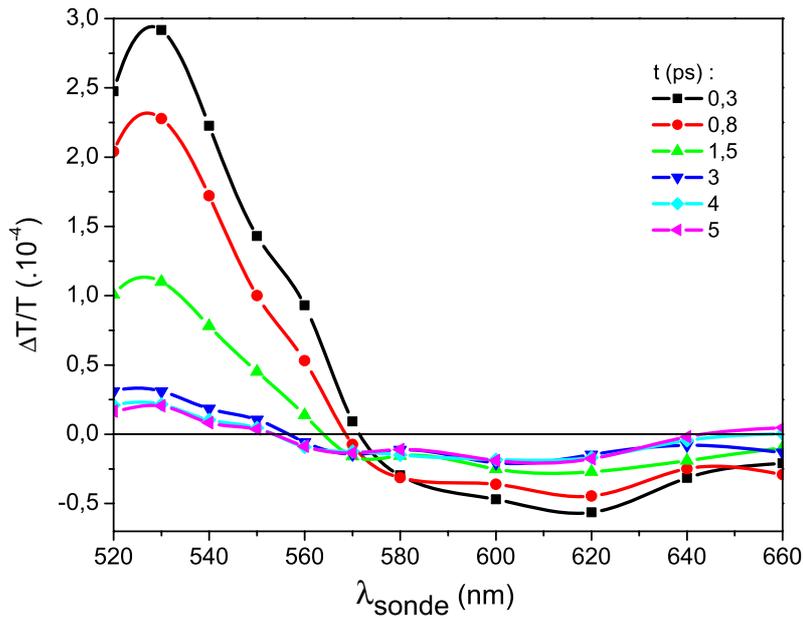
FIGURE 3.17: Spectres non linéaires de l'échantillon H2 à  $t = 1.5 \text{ ps}$  pour  $\lambda_{\text{pompe}} = 400 \text{ nm}$  (courbe bleu) et  $\lambda_{\text{pompe}} = 530 \text{ nm}$  (courbe verte) normalisés à la même excitation pour l'or.

Afin de quantifier cet effet, on peut tracer la différence entre ces deux spectres  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$ . On isole ainsi le changement de transmission  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t)$  de l'or dû à la présence du semi-conducteur. Ce spectre est présenté sur la figure 3.18, uniquement pour des longueurs d'onde de sonde supérieures à 520 nm pour lesquelles la contribution des bâtonnets de CdS est négligeable.

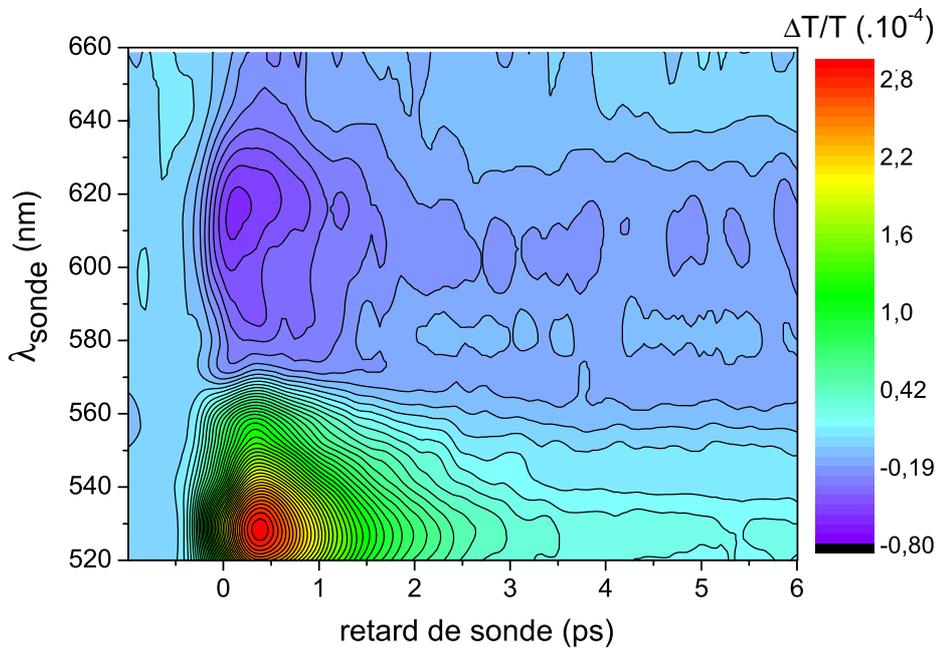
Ce spectre de variation de transmission présente des caractéristiques similaires à celui d'une nanoparticule d'or. La forme du signal indique globalement un déplacement de la résonance plasmon de l'or vers le rouge. Avant de proposer une modélisation quantitative, nous allons d'abord décrire qualitativement deux aspects importants.

Tout d'abord, pour des temps inférieurs à 3 ps, on observe une partie dynamique qui décroît avec un temps caractéristique égal au temps d'échange d'énergie électron-phonon de la nanoparticule d'or. Ce phénomène indique une arrivée supplémentaire d'énergie dans la nanoparticule d'or lorsque le semi-conducteur est excité. Elle peut être associée à l'arrivée d'une ou plusieurs charges dans la particule à une énergie supérieure au niveau de Fermi. Cette énergie est ensuite dissipée par échange d'énergie avec le réseau et conduite à une cinétique identique à celle observée pour une expérience pompe-sonde sur une particule d'or (comme celle observée pour le spectre à  $\lambda_{\text{pompe}} = 530 \text{ nm}$  présenté figure 3.16).

Sur des temps plus longs, supérieurs à 3 ps, on observe (figure 3.18) un signal constant au cours du temps. Il traduit une modification quasi-stationnaire



(a) Signal différentiel  $\frac{\Delta T}{T} \Big|_d = \frac{\Delta T}{T}(\lambda_{pompe} = 400 \text{ nm}) - \frac{\Delta T}{T}(\lambda_{pompe} = 530 \text{ nm})$  mesuré dans le système hybride pour les temps 0.3 ps, 0.8 ps, 1.5 ps, 3 ps, 4 ps, 5 ps respectivement pour les courbes noire, rouge, vert, bleu, cyan, magenta



(b)  $\frac{\Delta T}{T} \Big|_d (\lambda_{sonde}, t)$  après interpolation

FIGURE 3.18: Différence des spectres non linéaires à  $\lambda_{pompe} = 400 \text{ nm}$  et  $\lambda_{pompe} = 530 \text{ nm}$  normalisés à la même énergie absorbée par l'or.

(pour nos échelles de temps) dans la réponse optique de l'or, c'est-à-dire de sa constante diélectrique. Elle peut avoir deux causes principales :

- Dans le cas d'un transfert de charge comme dans le cas d'un transfert d'énergie par couplage dipolaire, on apporte de l'énergie à la nanoparticule, qui s'évacue sur des temps longs devant la durée de l'acquisition [69]. Cette énergie va élever la température du réseau, ce qui engendre une modification des propriétés optiques constante qui va relaxer avec les échanges d'énergie avec l'environnement. Cette relaxation thermique a lieu sur un temps long par rapport à nos mesures ( $\simeq 100$  ps).
- Dans le cas d'un transfert de charge, le changement de densité électronique de la nanoparticule d'or modifie ses propriétés électroniques, effet qui peut être stationnaire sur la durée de l'acquisition si la charge reste assez longtemps dans la nanoparticule d'or.

### 3.3.2.2 Calcul du nombre d'électrons excités et transférés.

Il est déterminant pour la modélisation et l'interprétation de ces expériences de connaître le nombre d'électrons excités dans la nanoparticule d'or ainsi que le nombre de paires électron-trou excitées dans le semi-conducteur.

La densité d'énergie volumique par particule s'écrit (voir 1.2.1) :

$$u_{abs,1part} = \frac{4AP_{pompe}}{f\pi\phi_p^2pL} \quad (3.6)$$

avec  $p = \frac{N_{sphere}\Omega_{part}}{V_{sol}}$  la fraction volumique métallique, et  $\phi_p$  le diamètre du faisceau de pompe dans les cas d'une modélisation de celui-ci par un cylindre de diamètre  $\phi_p$ , et  $L$  l'épaisseur de l'échantillon (ici de la cuvette de quartz). On détermine le nombre d'électrons excités par particule par :

$$N_{exc,1part} = \frac{u_{abs,1part}}{\hbar\omega_{pompe}}\Omega_{part} \quad (3.7)$$

Les équations 3.6 et 3.7 sont valables pour la nanoparticule d'or comme pour le semi-conducteur.

Modéliser le faisceau de pompe comme un cylindre est une approximation à première vue grossière, mais qui s'avère robuste au vu des différentes simulations que nous avons pu effectuer pour analyser l'influence de la superposition réelle des faisceaux de pompe et de sonde. Nous détaillerons ces considérations dans le chapitre 4.1.4.4. Le diamètre  $\phi_p$  peut être relié à la taille au foyer du faisceau gaussien  $w_0$  en considérant que les intégrales spatiales de l'intensité du faisceau gaussien et du faisceau cylindrique doivent être identiques (c'est-à-dire que les deux faisceaux ont la même puissance). On a alors  $\phi_p = \sqrt{2}w_0$ , où  $w_0$  est le waist du faisceau gaussien.

Les différents paramètres de l'équation 3.6 peuvent être déterminés expérimentalement :

- On peut déterminer  $p$  à partir des spectres expérimentaux et de la modélisation spectrale en considérant que

$$p = n_{sph}\Omega_{part} = \frac{OD(\lambda)\ln(10)}{\sigma(\lambda)L}\Omega_{part}$$

- L'absorption  $A$  est déterminée à partir des spectres de la solution (figure 3.3). L'or absorbe 4,7% à  $\lambda_{pompe} = 400$  nm, 6,6% à  $\lambda_{pompe} = 530$  nm, et les bâtonnets de CdS absorbent 5.1% à  $\lambda_{pompe} = 400$  nm.
- On choisit dans les expériences  $P_{pompe} = 50$   $\mu$ W.
- La taille  $w_0$  du faisceau de pompe à été mesuré et vaut 17  $\mu$ m pour le faisceau à 400 nm et 13  $\mu$ m pour le faisceau à 530 nm.

On trouve ainsi que :

- Pour l'expérience sur l'échantillon H2 pour la configuration 2a ( $\lambda_{pompe} = 400$  nm), on excite 0,9 électron par nanoparticule d'or, et on crée dans la partie semi-conductrice des nano-hybride 0,8 paire électron-trou par bâtonnet de CdS.
- Pour l'expérience à la configuration 2b ( $\lambda_{pompe} = 530$  nm), on excite 3,3 électrons par nanoparticule d'or.

On voit ici que s'il y a un transfert d'électron entre le bâtonnet de CdS et la nanoparticule d'or d'un hybride, un seul électron est au plus transféré.

### 3.3.2.3 Modélisation de la partie stationnaire de la différence des spectres

Nous allons tout d'abord modéliser le signal de la différence des spectres non linéaires à des temps supérieurs à 3 ps (signal stationnaire), ce qui correspond à modéliser l'effet statique du transfert d'électron sur les propriétés optiques de la nanoparticule d'or de l'hybride.

Le changement de transmission de la nanoparticule d'or peut s'écrire [68] :

$$\begin{cases} \frac{\Delta T}{T}(\lambda, t) = -\Delta\alpha(\lambda, t)L = t_1(\lambda)\Delta\epsilon_1(\lambda, t) + t_2(\lambda)\Delta\epsilon_2(\lambda, t) \\ t_{1,2} = \frac{\partial \ln T}{\partial \epsilon_{1,2}}(\lambda) \end{cases} \quad (3.8)$$

où  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique de la nanoparticule,  $T$  est la transmission de l'échantillon et  $\alpha$  son coefficient d'absorption. La constante diélectrique de la particule s'écrit :

$$\begin{cases} \epsilon = \epsilon_{ib} + \epsilon_{Drude} \\ \epsilon_{Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \\ \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e} \end{cases} \quad (3.9)$$

où  $\epsilon_{ib}$  est la partie interbandes de la constante diélectrique (cf chapitre 1.1.3),  $\omega_p$  est la fréquence plasma,  $\gamma$  le taux de collision des électrons, et  $n$  leur densité ( $n = \frac{N_e}{V_e}$ ).

Dans le cas d'un transfert d'électrons, deux conséquences sont possibles pour la nanoparticule d'or :  $n$  peut être modifié par l'ajout d'un ou plusieurs électrons, et  $\gamma$  peut être modifié par l'élévation de température du réseau due à l'énergie transférée par l'électron. Pour les temps longs considérés, la variation de la partie interbandes de la constante diélectrique est négligeable, car elle est dominée par l'effet d'électrons chauds qui se désexcitent avec un temps caractéristique plus court (0.8 ps). La réponse optique transitoire de l'or est alors dominée par le changement de la partie de Drude de ses constantes diélectriques :

$$\begin{cases} \Delta\epsilon_1 = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \left[ -\frac{2\Delta\omega_p}{\omega_p} + \frac{2\Delta\gamma}{\gamma} \frac{\gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right] \\ \Delta\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \frac{\gamma}{\omega} \left[ \frac{2\Delta\omega_p}{\omega_p} - \frac{2\Delta\gamma}{\gamma} \frac{\gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2} + \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \right] \end{cases} \quad (3.10)$$

A partir du spectre d'absorption  $\alpha$  et de l'équation 4.7, on calcule les coefficients  $t_1$  et  $t_2$  en prenant en compte la dispersion en taille et en forme expérimentale (voir section 3.1.2). Ces coefficients sont représentés figure 3.19. Ils ont été multipliés par 0,79 pour prendre en compte le fait que seulement 79% des nanoparticules d'or attachées à un bâtonnet semi-conducteur reçoivent un transfert énergétique (voir section 3.3.1.1).

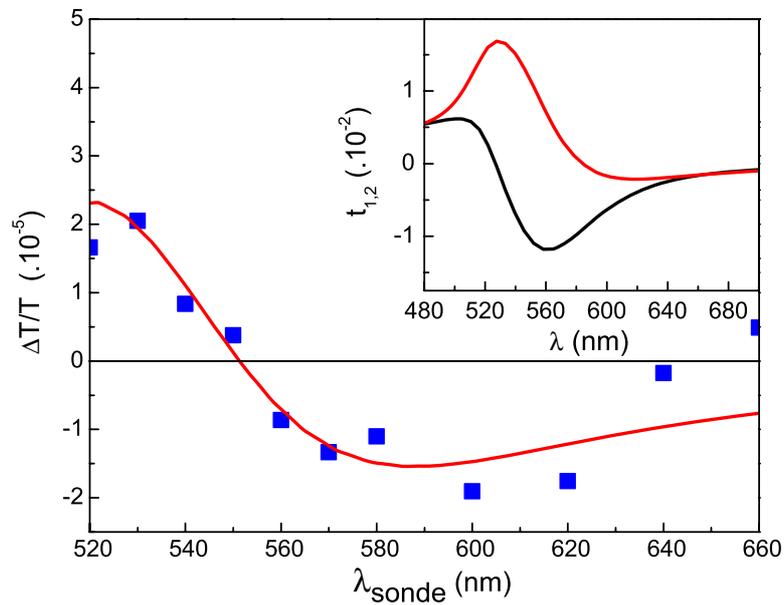


FIGURE 3.19: Courbe d'ajustement de la différence de spectres au temps  $t = 5$  ps à partir des équations 3.10 et 4.7, et des coefficients  $t_{1,2}$  calculés. En insert, courbes représentant les coefficients  $t_1$  (courbe noire) et  $t_2$  (courbe rouge) de l'équation 4.7, calculés avec les paramètres de dispersion expérimentaux.

En partant des paramètres  $t_{1,2}$  et en utilisant les équations 4.7 et 3.10, on peut ajuster  $\frac{\Delta T}{T}(\lambda_{sonde})$  à la courbe expérimentale de la différence de spectres à 5 ps (présentée figure 3.18 et qui correspond à la réponse stationnaire pour  $t > 3$  ps) avec pour paramètres libres  $\frac{\Delta\omega_p}{\omega_p}$  et  $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ . L'ajustement est présenté sur la figure 3.19.

Les valeurs de  $\omega_p$  et  $\gamma$  utilisées pour la nanoparticule d'or sont  $\hbar\omega_p = 81$  eV et  $\hbar\gamma = 67$  meV, obtenues en effectuant un ajustement des valeurs de  $\epsilon_2$  mesurées par Johnson et Christy [18]. On obtient par une méthode des moindres carrés l'ajustement montré figure 3.19, qui a été réalisé avec les paramètres :

$$\begin{cases} \frac{\Delta n}{n} = (-5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \\ \frac{\Delta \gamma}{\gamma} = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \end{cases} \quad (3.11)$$

Il convient ici de préciser que ce couple de valeurs est le seul à même de fournir un ajustement satisfaisant. Le signe de  $\frac{\Delta n}{n}$  doit être négatif pour reproduire la forme de la courbe expérimentale (positif aux basses longueurs d'ondes puis négatif), et  $\frac{\Delta \gamma}{\gamma}$  doit être non nul pour que l'ajustement s'annule à la bonne longueur d'onde. La courbe expérimentale impose donc le signe et la valeur de ces deux paramètres. Les paramètres obtenus sont les même si l'on effectue l'ajustement sur les courbes expérimentales pour des temps supérieurs à 3 ps. Cela indique que la neutralisation de la nanoparticule et l'évacuation thermique de l'excès d'énergie apporté lors du transfert sont des processus survenant sur des durées bien supérieures à l'échelle de temps considérée ici [69].

#### 3.3.2.4 Interprétation et discussion

Le signe négatif de la variation de densité électronique, étonnant à première vue puisqu'une charge négative a été ajoutée à la nanoparticule, est en accord avec différentes études portant sur les propriétés linéaires d'agrégats chargés négativement [70, 71], et en désaccord avec les expériences de chargement statique de nanoparticules en solution [72, 73]. Notre résultat peut s'expliquer par le fait que le transfert d'une charge négative à la nanoparticule d'or s'accompagne d'un changement du rayon électronique de la nanoparticule, et donc d'un changement de volume électronique, dû aux répulsions coulombiennes entre les électrons. En effet, la fonction d'onde électronique d'une nanoparticule métallique déborde à la surface des limites du rayon du réseau ionique ("spill-out"). Pour la densité électronique  $n$ , il faut donc considérer le volume électronique de la nanoparticule, qui peut être légèrement différent du rayon ionique.

La variation de densité électronique observée est donc la conséquence de l'augmentation du nombre d'électrons et du volume électronique de la nanoparticule d'or. Nous n'avons pas pour ambition de fournir ici une description théorique complète de ce phénomène, mais nous allons donner une estimation expérimentale des changements respectifs du nombre d'électrons et du volume électronique.

Nous avons vu que seul un électron peut être potentiellement transféré dans les expériences, puisque l'excitation crée en moyenne moins d'une paire électron trou. Comme  $n = \frac{N_e}{V_e} = \frac{N_e}{\frac{4}{3}\pi r_e^3}$  On a donc :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta N}{N} - \frac{3\Delta r_e}{r_e} \simeq \frac{1}{N} - \frac{3\Delta r_e}{r_e} \quad (3.12)$$

où  $r_e$  est le rayon électronique de la nanoparticule. Nous pouvons estimer à partir d'une étude menée sur des agrégats chargés [74], que le changement de rayon électronique pour une nanoparticule de métal noble mono-chargée de rayon  $R$  est de l'ordre de  $\frac{\Delta r_e}{r_e} \approx \frac{1,8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3}{R^3}$ . Cela donne par extrapolation pour une nanoparticule d'or de rayon  $R = 2.75 \text{ nm}$  (donc  $N \approx 5000$ ) :

$$\frac{\Delta n}{n} \approx -5,7 \cdot 10^{-5}$$

résultat en bon accord avec notre valeur expérimentale  $\frac{\Delta n}{n} = (-5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ .

La variation de  $\gamma$  est due à l'énergie apportée par l'électron transféré. On considère pour cela une énergie de Fermi égale entre le bâtonnet de semi-conducteur et la nanoparticule d'or. Comme l'électron est excité dans le semi-conducteur avec une énergie de 3,1 eV, et que le gap énergétique du semi-conducteur est de 2,6 eV, l'électron transféré à un excès d'énergie d'environ 1,8 eV lors de son arrivée dans la nanoparticule. Cet excès d'énergie conduit, après les processus de thermalisation de la nanoparticule d'or, à une élévation de température de réseau de 0,6 K [35]. En utilisant la dépendance en température de  $\gamma$  pour l'or massif de  $\frac{d\gamma}{dT} \simeq 0,11 \text{ meV/K}$  [75] et sa valeur à température ambiante, on obtient :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \simeq 1 \cdot 10^{-3}$$

ce qui est à nouveau en bon accord avec notre valeur expérimentale. On montre par ce résultat que la quasi-totalité de l'énergie transférée du semi-conducteur à la nanoparticule d'or est due au transfert de charge. En effet, si l'on considère une énergie non négligeable apportée en plus de celle fournie par l'électron transféré, la valeur de la température finale du réseau devient alors trop grande pour correspondre à la valeur de  $\Delta\gamma$  estimée expérimentalement.

### 3.3.2.5 Modélisation de la partie dynamique aux temps courts

La partie dynamique ( $t < 3 \text{ ps}$ ) de la différence de spectre présentée figure 3.18 peut s'expliquer qualitativement par la relaxation interne de l'électron transféré dans la nanoparticule d'or. En effet, tout comme dans une expérience pompe-sonde classique sur des nanoparticules d'or seules, l'électron transféré avec un excès d'énergie va contribuer au changement de transmission en modifiant les constantes diélectriques de l'or, notamment la partie interbandes de ces constantes (voir 4.7). Cette idée est corroborée par le fait que ce signal dynamique décroît avec la même constante de temps (le temps de transfert électron-phonon) que le signal obtenu sur la nanoparticule d'or de l'hybride lors de l'expérience avec  $\lambda_{pompe} = 530 \text{ nm}$ .

Cependant l'interprétation quantitative de ces mesures aux temps courts est plus délicate. Une estimation de l'amplitude du changement de transmission attendu lors de l'arrivée d'un électron chaud peut être obtenue à partir des mesures d'excitation directe de l'or ( $\lambda_{pompe} = 530 \text{ nm}$ ). Nous avons pour le spectre non linéaire à  $\lambda_{pompe} = 530 \text{ nm}$  une amplitude  $\frac{\Delta T}{T} \simeq 1,5 \cdot 10^{-4}$  à 0,3 ps, pour un photon de pompe de 2,65 eV et 3,3 électrons excités par nanoparticule, soit un excès d'énergie de 8,74 eV. Pour reproduire l'amplitude du signal de la différence des spectres à 0,3 ps, qui est de  $\frac{\Delta T}{T} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ , il faudrait un excès d'énergie double, soit (pour une énergie maximale par électron transféré de 1,8 eV) le transfert d'environ 10 électrons, ce qui est très éloigné de la situation expérimentale. Un modèle pour interpréter quantitativement ce

régime transitoire, dans lequel la nanoparticule métallique est chargée et a une structure électronique hors équilibre, reste à développer.

### 3.4 DISCUSSION ET CONCLUSION

De par leur propriétés spécifiques (croissance directe de l'or sur le bâtonnet de CdS, faible couplage entre la résonance plasmon de l'or et l'exciton du semi-conducteur), ces échantillons de nano-hybrides métal-semi-conducteur nous ont permis d'étudier sélectivement le transfert d'électron entre ces deux composants.

Nous avons réussi dans ces expériences à démontrer l'existence d'un transfert d'électron entre le bâtonnet de semi-conducteur et la nanoparticule d'or pour des échantillons hybrides dont les deux composants sont en contact direct. Nous avons obtenu une limite supérieure du temps de ce transfert (environ 15 fs), et montré qu'un transfert d'énergie lui est associé. De plus, l'étude des spectres non linéaires de l'or a permis de caractériser l'influence d'une charge sur les propriétés optiques d'un agrégat métallique dans un régime de faible charge : sur l'échelle de temps analysée, une charge négative provoque un décalage vers le rouge de la résonance plasmon de surface, à cause d'une variation relative de volume électronique plus grande que la variation relative du nombre d'électrons.

La différence entre la conclusion de cette étude dynamique et celles d'études statiques précédentes [72, 73] peut s'expliquer par deux caractéristiques de notre expérience :

- Les formes chargées et non chargées de la nanoparticule sont exactement dans le même environnement, contrairement aux études qui utilisent des oxydations chimiques ou des catalyseurs pour charger les agrégats métalliques. Les effets observés sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or sont donc uniquement imputable aux effets de charge. En particulier, sur des temps courts, l'environnement n'a pas le temps d'évoluer et les résultats sont similaires à ceux obtenus pour des agrégats sous vide
- Notre résultat concerne des particules de petite taille très peu chargées. Ce régime diffère fortement des études statiques pour lesquelles des millions d'électrons sont transférés vers des nanoparticules métalliques, engendrant ainsi des modifications macroscopiques de la résonance plasmon de surface (il est obtenu plusieurs nanomètres de décalage dans le bleu). On peut penser que la balance entre le changement de volume électronique de la nanoparticule et la variation de son nombre d'électrons dépendent du rapport entre le nombre de charges et le nombre d'atomes présents dans la nanoparticule. Cela pourrait en partie expliquer la différence de résultats entre ces différentes études.

Il reste que la partie dynamique des changements de propriétés optiques provoqués par le transfert d'électron n'a pas été expliquée quantitativement. Il pourrait être intéressant, pour la suite de ces études, de remplacer le CdS de nos échantillons par des bâtonnets de CdSe. En effet, l'exciton d'un bâtonnet de CdSe se situe à environ  $\lambda = 560$  nm, ce qui permettrait une interaction

optique plus forte entre le plasmon des nanoparticules d'or et les propriétés excitoniques du semi-conducteur.

---

## DYNAMIQUE DES ÉCHANGES D'ÉNERGIE ÉLECTRON-RÉSEAU DANS DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

---

Les interactions entre les électrons d'un métal et le réseau cristallin le constituant jouent un rôle important dans ses propriétés physiques tels que la conduction électrique ou thermique, ou la réponse optique. Leur modification dans des nanoparticules métalliques reste encore une question ouverte, notamment en ce qui concerne les effets d'environnement, ou l'étude de la région des faibles tailles de nanoparticules (quelques nm).

La spectroscopie pompe-sonde est une technique expérimentale largement utilisée pour étudier ces interactions dans des matériaux massifs ou pour des nanoparticules [38]. En effet, la possibilité de sonder sans contact les propriétés optiques des nanoparticules après échauffement de leurs électrons permet le suivi expérimental de leur thermalisation interne au cours du temps. Il est possible de classer les expériences effectuées dans ce domaine en deux catégories : la première concerne des études réalisées dans le régime d'une faible excitation (c'est-à-dire une température d'excitation électronique faible) qui ont montré l'accélération des interactions électron-phonon avec la diminution de la taille des nanoparticules métalliques [76, 62, 30, 20, 77, 78] ; la deuxième est composée d'études menées en régime de forte excitation, qui tendent à montrer un effet de taille moindre (voire nul) associé à une dépendance de l'interaction électron-phonon vis-à-vis de l'environnement des nanoparticules [79, 80, 81, 82, 83, 84]. Ces différents résultats posent la question de la validité et de la comparaison entre ces différentes méthodes expérimentales.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la dynamique d'échange d'énergie électron-phonon au sein de nanoparticules de métaux nobles en régime de faible et de forte excitation. Nous avons ensuite étudié l'impact de la réduction de taille pour des nanoparticules d'argent de très petite taille (< 1000 atomes), afin d'analyser les effets de discrétisation en énergie des états électroniques et vibrationnels sur les processus d'échange d'énergie entre les électrons et le réseau métallique.

#### 4.1 MESURE DU TEMPS D'INTERACTION ÉLECTRON-PHONON DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES PAR SPECTROSCOPIE ULTRARAPIDE DANS LE RÉGIME DE FORTE EXCITATION.

Dans ce paragraphe, après une présentation de certains aspects théoriques portant sur la dépendance de la dynamique électronique vis-à-vis de la température d'excitation initiale des électrons, nous présenterons diverses mesures expérimentales du temps de transfert d'énergie électrons-réseau de nanoparticules de cuivre et d'or effectuées dans un régime d'excitation forte. L'objectif de cette étude est de faire une synthèse entre les résultats d'expériences de spectroscopie optique ultrarapide menées en régime de faible excitation par diverses équipes, dont la nôtre, qui montrent une diminution du temps d'interaction électron-phonon lorsque la taille des particules diminue, avec celles effectuées par d'autres équipes en régime de forte excitation [38], qui montrent une faible variation de cette interaction, voire une absence de dépendance de cette interaction.

Les aspects théoriques principaux des échanges d'énergie électron-phonon ont été présentés au chapitre 1.1.3. Nous nous attacherons ici à leur détection optique.

##### 4.1.1 *Modèle à deux températures, définition des régimes d'excitation*

La dynamique de transfert d'énergie entre les électrons d'un métal et son réseau ionique est un processus qui dépend de la quantité d'énergie injectée dans le gaz électronique. Nous présentons donc dans cette section les équations bilan régissant le transfert d'énergie entre le gaz électronique et le réseau métallique (le modèle à deux températures), ainsi que les méthodes permettant la mesure expérimentale de cette dynamique de transfert d'énergie pour les différents régimes d'excitation électronique.

##### 4.1.1.1 *Résolution des équations du modèle à deux températures*

Après excitation des électrons d'une nanoparticule par une impulsion de pompe et leur thermalisation interne par collisions électron-électron, la thermalisation du gaz d'électrons du métal peut être décrite simplement par les équations bilan du modèle à deux températures. Elles régissent l'évolution conjointe de la température électronique après son augmentation initiale et de la température du réseau cristallin, en négligeant la diffusion thermique de la nanoparticule vers la matrice (c'est-à-dire en considérant l'énergie totale de la nanoparticule constante), et en supposant ces deux systèmes thermalisés à la température  $T_e$  et  $T_L$  respectivement (voir le schéma figure 4.1). Ce système d'équations prend la forme suivante [85, 62] :

$$\begin{cases} \frac{\partial u_e}{\partial t} = c_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e - T_L) \\ c_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = G(T_e - T_L) \end{cases} \quad (4.1)$$

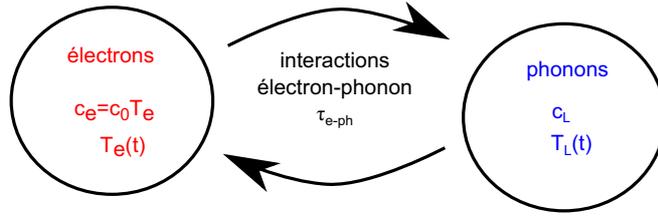


FIGURE 4.1: Schéma du modèle à deux températures

où  $u_e$  est l'énergie par unité de volume (appelé aussi densité d'énergie) des électrons pour une nanoparticule,  $c_e(T_e) = c_0 T_e$  et  $c_L$  sont les capacités thermiques volumiques respectivement des électrons et du réseau métallique,  $T_e$  et  $T_L$  leurs températures respectives au temps  $t$ , et  $G$  la constante d'interaction électron-phonon (voir chapitre 1.1).

Ce système d'équations peut être résolu analytiquement, avec  $T_0$  la température initiale du réseau métallique (température ambiante) et  $T_{exc}$  la température électronique initiale, et conduit à la solution [85, 62] :

$$\frac{G}{c_L} t = \frac{-2T_{eq}}{\tilde{T} + T_{eq}} \left[ \ln \left( \frac{T_e - T_{eq}}{T_{exc} - T_{eq}} \right) + \frac{\tilde{T}}{T_{eq}} \ln \left( \frac{T_e + \tilde{T}}{T_{eq} + \tilde{T}} \right) \right] \quad (4.2)$$

avec :

$$\begin{aligned} T_S &= \frac{c_L}{c_0} \\ T_{eq} &= -T_S + \sqrt{T_S^2 + 2T_{exc}^2 + 2T_S T_0} \\ \tilde{T} &= T_{eq} + 2T_S \end{aligned} \quad (4.3)$$

où  $T_{exc}$  correspond à la température initiale  $T_e(t=0)$  d'un gaz d'électrons thermalisé après excitation,  $T_S$  correspond à la température électronique pour laquelle les électrons ont la même capacité calorifique que le réseau métallique ( $T_S \simeq 120T_0$  pour l'argent), et  $T_{eq}$  est la température d'équilibre de la nanoparticule à l'issue de la thermalisation électron-phonon.

Pour une faible perturbation, c'est-à-dire pour  $\Delta T_{exc} = T_{exc} - T_0 \ll T_0$ , on peut faire l'approximation  $T_{eq} \simeq T_0$ , et comme  $T_0 \ll T_S$  on peut réécrire l'expression 4.2 sous la forme :

$$\frac{t}{\tau_{e-ph}^0} = -\ln \left( \frac{T_e - T_{eq}}{T_{exc} - T_{eq}} \right) \quad (4.4)$$

avec

$$\tau_{e-ph}^0 = \frac{c_0 T_0}{G(1 + T_{eq}/T_S)} \simeq \frac{c_0 T_0}{G} \quad (4.5)$$

Dans ce cas, la température électronique  $T_e(t)$  diminue de façon exponentielle avec la constante de temps  $\tau_{e-ph}^0$ . La densité d'énergie électronique  $u_e(t)$ ,

dans le cadre de l'approximation de faible perturbation, se comporte de la même manière que  $T_e(t)$ , car dans ce cas :

$$T_e(t) = \sqrt{T_{eq}^2 + \frac{2u_e(t)}{c_0}} \simeq T_{eq} + \frac{u_e(t)}{c_0 T_{eq}} \quad (4.6)$$

Pour des conditions d'excitation ne réalisant pas la condition  $\Delta T_{exc} \ll T_0$ , les différents termes de droite de l'équation 4.2 ne sont plus négligeables. L'énergie électronique décroît alors de manière non exponentielle [62], avec un temps caractéristique  $\tau_{1/e}^u$  défini par  $u_e(\tau_{1/e}^u) = \frac{u_{abs}}{e}$ . Nous définissons de même le temps caractéristique de décroissance de la température  $\tau_{1/e}^T$  tel que  $T_e(\tau_{1/e}^T) = \frac{T_{exc}}{e}$ . Contrairement au cas du régime de faible perturbation, ces deux temps sont généralement différents.

En résolvant numériquement l'équation 4.2, on peut calculer la dépendance de  $\tau_{1/e}^u$  et  $\tau_{1/e}^T$  en fonction de  $T_{exc}$  et de l'excès d'énergie électronique absorbée  $u_{abs}$ . Les résultats sont présentés sur la figure 4.2. On remarque sur cette figure que  $\tau_{1/e}^u$  et  $\tau_{1/e}^T$  dépendent linéairement de  $T_{exc}$ , mais ne dépendent pas linéairement de  $u_{abs}$ .

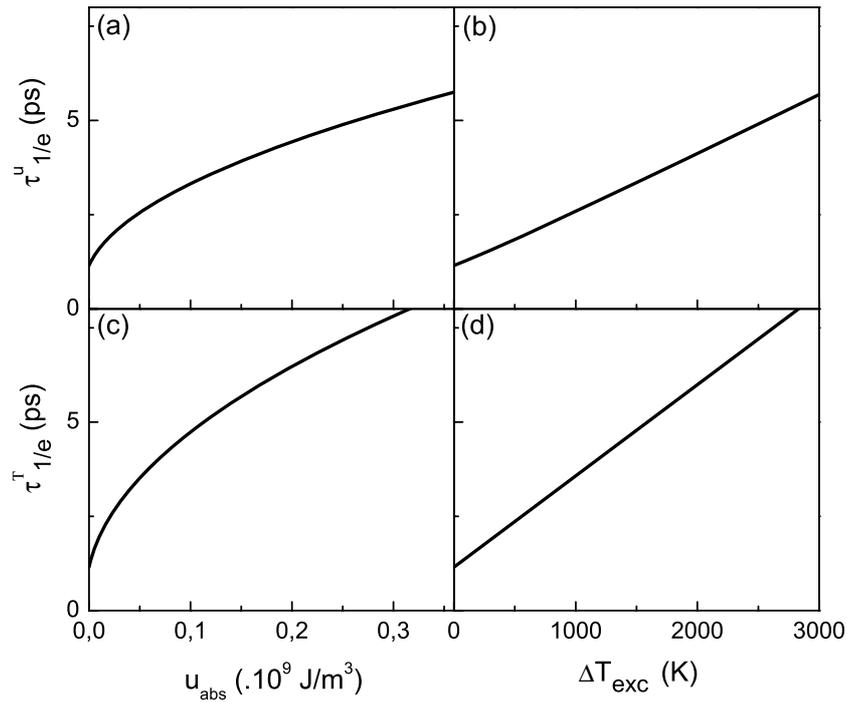


FIGURE 4.2: Résolution numérique du modèle à deux températures donnant  $\tau_{1/e}^u$  et  $\tau_{1/e}^T$  en fonction de l'excès d'énergie électronique  $u_{abs}$  ((a) et (c)) et en fonction de la température d'excitation  $T_{exc}$  ((b) et (d)) pour de l'or. Pour  $\Delta T_{exc} = u_{abs} = 0$  on retrouve la valeur du temps intrinsèque  $\tau_{e-ph}^0$ .

Le modèle à deux températures montre que le temps d'échange d'énergie électron-phonon est dépendant de la température électronique initiale et converge vers le temps intrinsèque  $\tau_{e-ph}^0$  à faible excitation. Ce temps est caractéristique des propriétés du métal confiné. Deux approches expérimentales ont été utilisées pour le déterminer par spectroscopie ultra-rapide :

- Une mesure pompe-sonde effectuée en mesurant le temps de relaxation des électrons lors d'une expérience pompe-sonde pour une faible perturbation. Les équation 4.5 et 4.6 montrent qu'il faut pour cela acquérir un signal de changement de transmission proportionnel à la température ou à l'énergie électronique. Ce signal décroît alors avec le temps caractéristique  $\tau_{e-ph}^0$  et permet donc sa mesure directe [62]. Nous discuterons des longueurs d'onde de sonde réalisant ces conditions dans la section 4.1.2 de ce chapitre.
- Une mesure indirecte de ce temps, qui consiste à mesurer la dynamique de relaxation des électrons pour différentes énergies absorbées par le gaz d'électron de la nanoparticule (c'est-à-dire une expérience pompe-sonde pour différentes puissances de pompe) [86], pour extrapoler ensuite la valeur de  $\tau_{e-ph}^0$  à partir de l'ajustement  $\tau_{1/e}^u = f(T_{exc})$  par une droite (voir figure 4.2). Ceci suppose de disposer d'un signal de changement de transmission de l'échantillon étudié qui soit proportionnel à l'énergie des électrons  $u_e$  ou à leur température  $T_e$ .

#### 4.1.1.2 Discussion

A ce stade de notre étude, il est possible d'avancer des hypothèses sur la différence de résultats constatée entre les expériences pompe-sonde effectuées en régime de faible et de forte perturbation. En effet, nombre de ces dernières [79, 80, 81, 82, 83, 84] estiment un temps  $\tau_{e-ph}^0$  à partir des temps de relaxation  $\tau_{1/e}^u$  mesurés en fonction de l'énergie de pompe  $E_{puls}$  :  $\tau_{1/e} = f(E_{puls})$ . Cette méthode d'extrapolation de  $\tau_{e-ph}^0$  à partir d'un ajustement linéaire de la courbe  $\tau_{1/e}^u = f(E_{puls})$  ne peut conduire à  $\tau_{e-ph}^0$  que pour des énergies d'impulsion telles que  $\Delta T_{exc} \ll T_0$  (figure 4.2), ce qui est rarement le cas lors de l'utilisation, pour l'impulsion de pompe, d'une source laser femtoseconde amplifiée.

L'estimation de la température d'excitation  $T_{exc}$  est donc un point crucial des expériences effectuées dans le régime de forte perturbation. Elle peut s'effectuer à partir des équations 1.31 et 3.6 et des paramètres expérimentaux décrits au chapitre 1.2.1, mais reste délicate.

#### 4.1.2 Influence de la longueur d'onde de sonde lors de la mesure du temps d'interaction électron-phonon par spectroscopie ultrarapide

Nous allons maintenant discuter des conditions de mesure permettant d'observer un signal de changement de transmission proportionnel à  $T_e(t)$  ou à  $u_e(t)$  lors d'une expérience pompe-sonde. Lors d'une telle expérience, le signal de changement de transmission relatif  $\frac{\Delta T}{T}$  est une combinaison linéaire des variations des parties réelles ou imaginaires de la constante diélectrique (voir chapitre 1.2.2) :

$$\begin{cases} \frac{\Delta T}{T}(\lambda, t) = t_1(\lambda)\Delta\epsilon_1(\lambda, t) + t_2(\lambda)\Delta\epsilon_2(\lambda, t) \\ t_{1,2} = \frac{\partial \ln T}{\partial \epsilon_{1,2}}(\lambda) \end{cases} \quad (4.7)$$

Il ressort de l'équation 4.7 que la dynamique de  $\frac{\Delta T}{T}$  est une combinaison linéaire de deux termes dont la dynamique et le signe respectif dépendent de la longueur d'onde de sonde choisie [68, 35] (pour plus de détail, voir chapitre 1.4.1.2). On voit alors que l'obtention d'un signal pompe-sonde directement proportionnel à la densité électronique  $u_e$  ou à la température électronique  $T_e$  dépend de  $\lambda_{sonde}$  choisie.

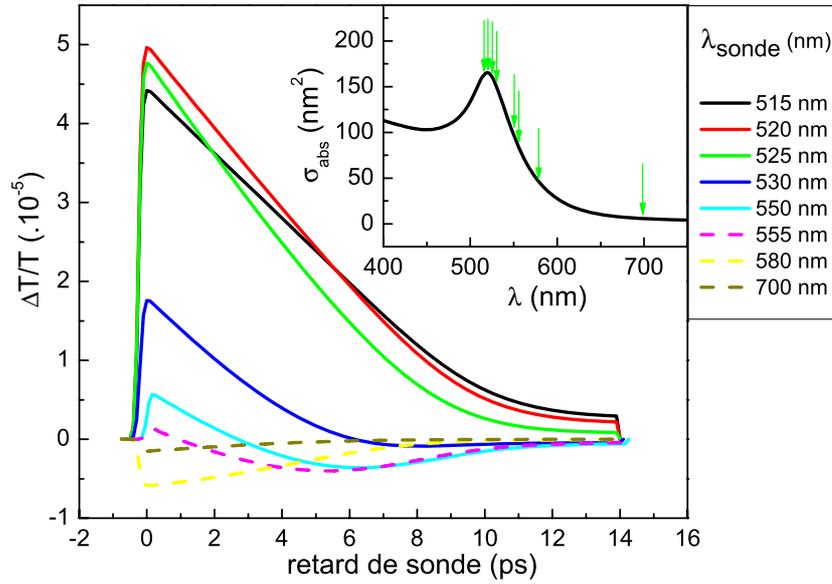
Afin d'illustrer ce fait, nous présentons figure 4.3 les changements de transmission issus d'une série de simulations effectuées en utilisant le modèle de Rosei (voir chapitre 1.3.1 et 1.4) pour une nanoparticule d'or de diamètre 15 nm, une température  $T_{exc} = 2700$  K et différentes valeurs de  $\lambda_{sonde}$ .

On remarque (figure 4.3b) que la dynamique du signal de changement de transmission varie fortement en fonction de  $\lambda_{sonde}$  aux alentours de la RPS. En particulier, pour  $\lambda_{sonde}$  sur le flanc de cette résonance,  $\frac{\Delta T}{T}$  change partiellement de signe, empêchant la mesure d'un temps caractéristique de décroissance au cours du temps.

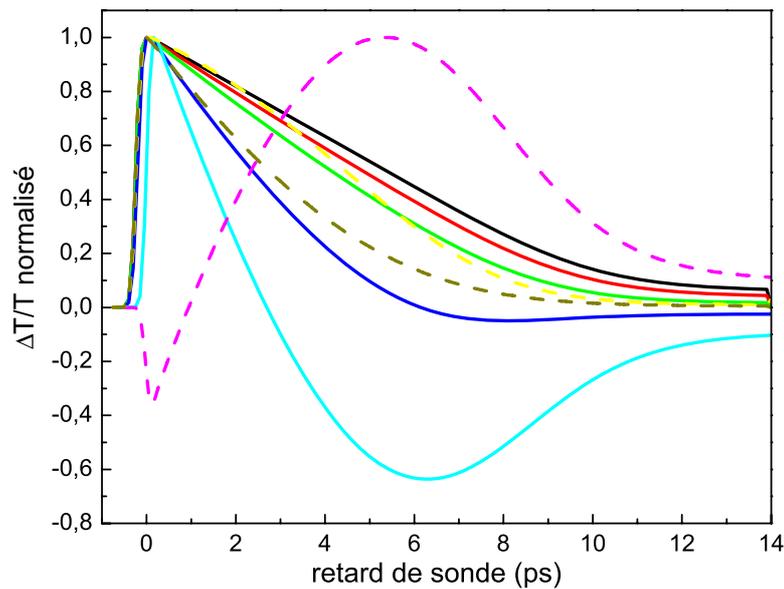
Cependant, sous certaines conditions, la mesure directe du temps de décroissance électron-phonon à partir du signal  $\frac{\Delta T}{T}$  est possible. En effet, il à été montré lors de précédentes études [20] que :

- La variation de la partie réelle de la constante diélectrique  $\Delta\epsilon_1$  est dominée par sa partie interbande  $\Delta\epsilon_1^{ib}$ , qui est proportionnelle à la variation de densité d'énergie électronique  $\Delta u_e$  pour une distribution électronique thermalisée, si l'on sonde loin des résonances (transitions interbande et RPS).
- La variation interbande de la partie imaginaire de la constante diélectrique  $\Delta\epsilon_2^{ib}$  est sensible à la modification du nombre d'occupation des états électroniques autour de l'énergie de Fermi. Elle est nulle si  $\omega_{pompe} + \omega_{sonde} < \Omega_{ib}$  (où  $\omega_{pompe}$  est la fréquence du faisceau de pompe,  $\omega_{sonde}$  celle du faisceau de sonde, et  $\Omega_{ib}$  tel que  $\hbar\Omega_{ib}$  est l'énergie de la transition entre les états liés des bandes d du métal et le niveau de Fermi), ou négligeable après la durée de thermalisation interne électronique (quelques centaines de femtosecondes typiquement) si le changement de densité électronique  $\Delta f$  n'est pas trop étendu en énergie et  $\omega_{sonde} < \Omega_{ib}$ . Dans ce cas,  $\Delta\epsilon_2 \simeq \Delta\epsilon_2^D$ , où  $\Delta\epsilon_2^D$  est la variation de la partie intrabande (de Drude) de  $\epsilon_2$ , qui est proportionnelle à la variation du taux de collision électronique  $\Delta\gamma_e$ , elle même proportionnelle à la variation de température électronique  $\Delta T_e$ .

Il résulte de ces considérations que, pour une expérience pompe-sonde en régime de faible perturbation, le signal de changement de transmission est une combinaison linéaire de  $\Delta u_e$  et  $\Delta T_e$  à condition d'utiliser une longueur d'onde de sonde  $\lambda_{sonde} > \lambda_{ib}$  et qui ne soit pas sur le flanc de la résonance plasmon. Comme dans ce régime  $\Delta T_e \propto \Delta u_e$  (équation 4.6), ce signal décroît alors avec le temps caractéristique  $\tau_{e-ph}^0$ .



(a)



(b)

FIGURE 4.3: Simulation de changement de transmission pour une nanoparticule d'or de 15 nm, pour une excitation initiale  $T_{exc} = 2700$  K pour différentes longueurs d'onde. (a) Signaux non normalisés. En insert : spectre simulé (courbe noire), les flèches vertes représentent les différentes longueurs d'onde de sonde. (b) Signaux simulés normalisés, afin de comparer leur dynamique.

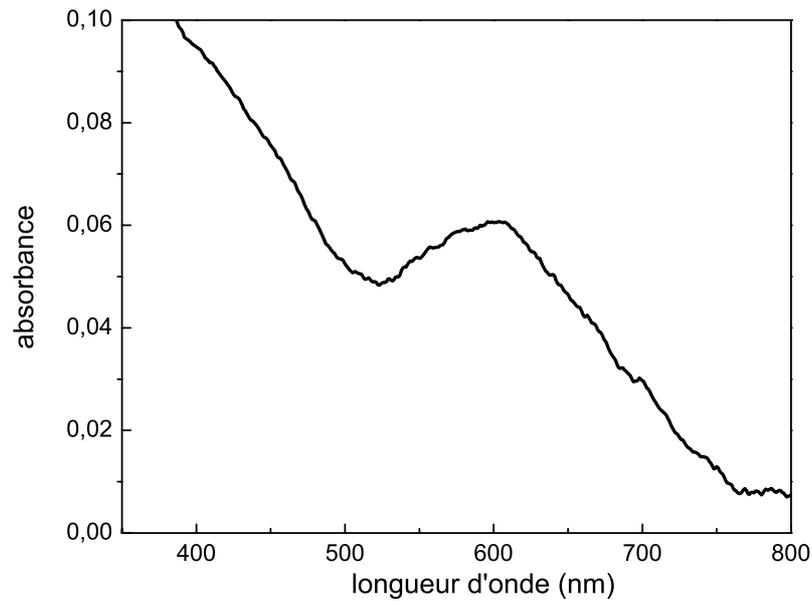


FIGURE 4.4: Spectre d'absorption de l'échantillon de nanoparticules de cuivre de 3,2 nm.

En ce qui concerne les expériences pompe-sonde en régime de forte excitation, l'approximation de l'équation 4.6 n'est plus valable. Le signal dans ce régime d'excitation peut donc être une combinaison linéaire de termes n'ayant pas la même dynamique. De plus, une forte excitation crée une distribution électronique athermale fortement étendue autour du niveau de Fermi [87], ce qui rend difficile la réalisation de  $\Delta\epsilon_2 \simeq \Delta\epsilon_2^D$ .

Afin de vérifier la faisabilité de la mesure du temps intrinsèque d'interaction électron-phonon par une expérience pompe-sonde en régime de forte perturbation, nous avons effectué une série de mesures de ce temps sur divers échantillons d'or et de cuivre pour différentes longueurs d'onde de sonde, puis nous avons comparé les valeurs de  $\tau_{e-ph}^0$  obtenues aux résultats issus de mesures réalisées en régime de faible perturbation sur ces mêmes échantillons.

#### 4.1.3 Mesure du temps de thermalisation électron-phonon dans des nanoparticules de cuivre

##### 4.1.3.1 Présentation des échantillons

Cette expérience a porté sur un échantillon de nanoparticules de cuivre en matrice d'alumine ( $Al_2O_3$ ), synthétisé par l'équipe "Agrégats et Nanostructures" du LASIM (Lyon) par évaporation laser d'un barreau de cuivre, grâce à la technique de dépôt d'agrégat de basse énergie décrite en annexe 5.4.5. Ces agrégats ont un diamètre moyen de 3,2 nm. Le spectre d'absorption de cet échantillon est présentée figure 4.4.

Il présente les caractéristiques optiques attendues [88], c'est-à-dire une résonance plasmon de surface à  $\lambda_{RPS} = 600$  nm, superposée aux transitions optiques interbandes du cuivre (seuil des transitions interbandes  $\lambda_{ib} = 620$  nm). Afin d'éviter tout problème d'oxydation, cet échantillon est placé dans une enceinte à vide (dont la pression interne est de l'ordre de  $10^{-6}$  bar) que nous avons utilisé pour les autres expériences décrites dans ce chapitre.

#### 4.1.3.2 Expérience pompe-sonde en régime de faible perturbation

Les mesures ont tout d'abord été effectuées dans un régime de faible perturbation, en utilisant le dispositif pompe-sonde à deux couleurs ayant pour source le laser *Mira* (durée d'impulsion  $\simeq 100$  fs) décrit au chapitre 2, avec  $\lambda_{pompe} = 440$  nm et  $\lambda_{sonde} = 880$  nm, pour une puissance de pompe de 6,6 mW (environ 0,9 nJ par impulsion).

Cette valeur de la puissance de pompe correspond pour notre échantillon à une élévation maximale de la température électronique d'environ  $\Delta T_{exc} \simeq 280$  K. Les paramètres utilisés pour le calcul de la température d'excitation sont les suivants : le taille du faisceau de pompe  $w_0$  à été mesuré égal à 18  $\mu\text{m}$ , le paramètre  $\phi_p$  pour l'équation 3.6 (voir 1.2.1) a été pris égal à  $\phi_p = \sqrt{2}w_0$  (voir section 4.1.4.4), la constante de capacité calorifique volumique électronique  $c_0$  du cuivre est égale à  $c_0 = 104$  J.m<sup>-3</sup>.K<sup>-2</sup>, et la valeur de la section efficace d'absorption nécessaire au calcul du paramètre  $p$  de l'équation 3.6 est  $\sigma_{440\text{ nm}} = 2.25$  nm<sup>2</sup> [89].

Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 4.5.

La mesure du temps d'interaction électron-phonon sur cette acquisition s'effectue grâce à un ajustement direct du signal par une fonction exponentielle décroissante, qui conduit à  $\tau_{e-ph}^0 = 320$  fs.

Des mesures similaires ont été effectuées au sein de notre équipe pour des échantillons de cuivre de différentes tailles. Le bilan de ces mesures est présenté sur la figure 4.6. L'évolution du temps électron-phonon avec la taille des nanoparticules de cuivre (figure 4.6) est similaire à celle déterminée précédemment dans le cas de l'or et de l'argent. Elle peut être expliquée, comme pour les autres métaux [76, 90], par une réduction de l'écrantage électronique dû au débordement de la fonction d'onde électronique à la surface de la nanoparticule. Cet effet augmente lorsque la taille de la nanoparticule diminue, les effets de surface devenant plus importants, ce qui conduit à une augmentation du taux de collisions électron-phonon avec la diminution de taille, et donc à une accélération des échanges d'énergie [90, 30].

#### 4.1.3.3 Expérience pompe-sonde en régime de forte perturbation.

Pour comparer le résultat de l'expérience précédente à celui obtenu par une expérience pompe-sonde dans un régime de forte perturbation, nous avons effectué une série d'acquisitions résolues en temps pour différentes puissances de pompe. Elles ont été réalisées sur le même échantillon en utilisant le montage expérimental formé par la chaîne amplifiée et l'OPA. Le faisceau de pompe est accordé à  $\lambda_{pompe} = 400$  nm et donne accès à des impulsions d'énergie comprises entre 0,2 et 20 nJ. Le faisceau de sonde est accordé à  $\lambda_{sonde} = 800$

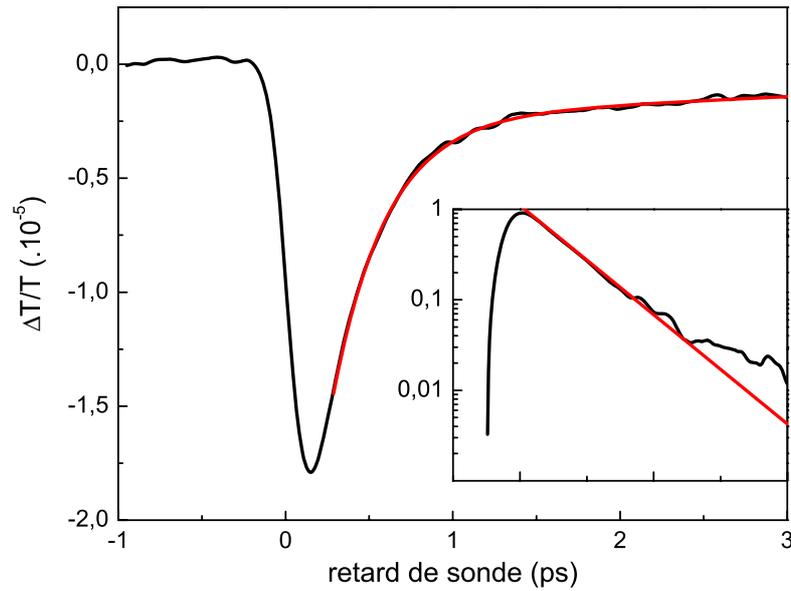


FIGURE 4.5: Changement de transmission relatif acquis sur l'échantillon de cuivre de 3,2 nm pour une expérience pompe-sonde en régime de faible perturbation (courbe noire), pour les paramètres  $\lambda_{pompe} = 440$  nm et  $\lambda_{sonde} = 880$  nm,  $\Delta T_{exc} = 280$  K. La courbe rouge est un ajustement exponentiel. En insert : signal normalisé (courbe noire) et son ajustement exponentiel tracés en échelle semi-logarithmique.

nm, afin de sonder l'échantillon à une longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde des transitions interbandes du cuivre. Le taille du faisceau de pompe, mesuré grâce à la technique de la lame de couteau [63], est égal à  $w_0 = 18$   $\mu\text{m}$ .

Pour l'ensemble des acquisitions (les signaux normalisés sont présentés figure 4.7a), le temps  $\tau_{1/e}^{exp}$  est mesuré grâce à un ajustement à deux exponentielles décroissantes (la deuxième exponentielle prenant en compte l'influence du transfert thermique du réseau vers la matrice intervenant sur des temps plus longs, environ  $\simeq 60$  ps [69]). L'évolution du temps électron-phonon en fonction de la température d'excitation est présentée sur la figure 4.7b. Pour des températures inférieures à 3500 K, les mesures expérimentales présentent un comportement linéaire en fonction de  $T_{exc}$ . Un ajustement linéaire de ces mesures, représenté figure 4.7b, conduit à  $\tau_{e-ph}^0 = (305 \pm 20)$  fs, en très bon accord avec le résultat obtenu en régime de faible perturbation.

#### 4.1.3.4 Conclusion

Cette première expérience pompe-sonde en régime de forte perturbation montre qu'il est possible d'obtenir une valeur du temps électron-phonon en accord avec les résultats obtenus en régime de faible perturbation, pour une longueur d'onde de sonde supérieure à  $\lambda_{ib}$ . On peut remarquer que la méthode d'extrapolation du temps électron-phonon intrinsèque à partir de la

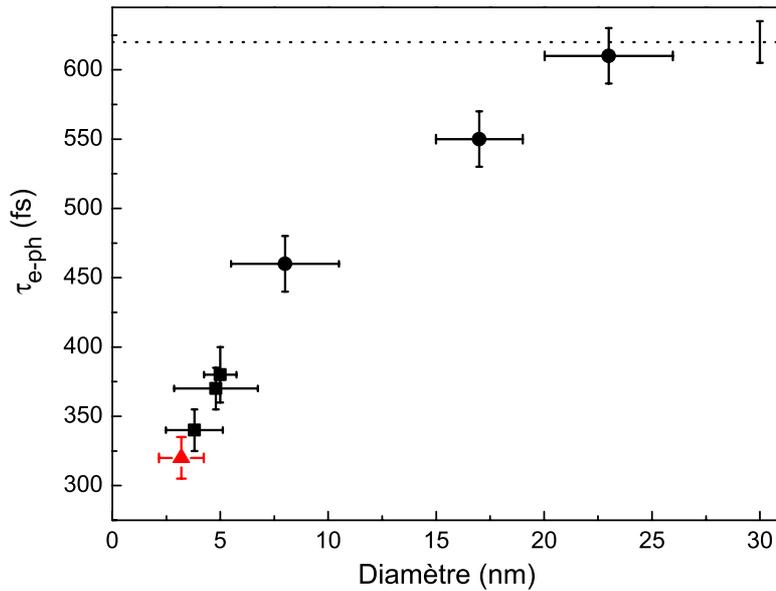


FIGURE 4.6: Temps d'interaction électron-phonon mesuré pour différents échantillons de cuivre lors d'expériences pompe-sonde à deux couleurs en régime de faible perturbation. Triangle rouge : mesure effectuée lors de cette thèse. Carrés noirs : mesures antérieures. Ligne pointillée : temps d'interaction électron-phonon du cuivre massif.

courbe présentée figure 4.7b n'est possible que si l'on considère des températures d'excitation inférieures à 3500 K. En effet, les temps mesurés pour des températures supérieures dévient notablement d'un comportement linéaire en  $T_{exc}$ .

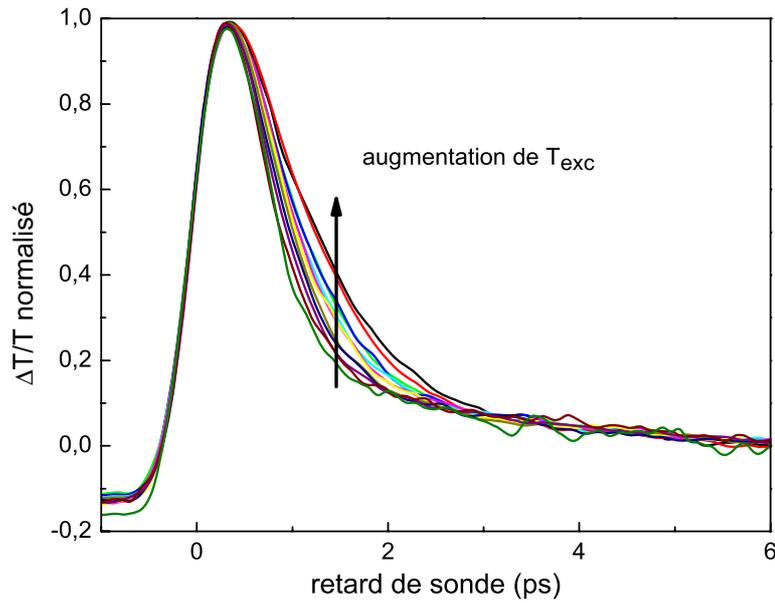
Afin de déterminer si cette expérience est dépendante de l'environnement des nanoparticules et d'étudier la dépendance de ce résultat vis à vis de la longueur d'onde de sonde choisie, nous avons répété cette expérience pour des échantillons de nanoparticules d'or de diamètres différents en solution et en matrice.

#### 4.1.4 Mesure du temps de thermalisation électron-phonon dans des nanoparticules d'or

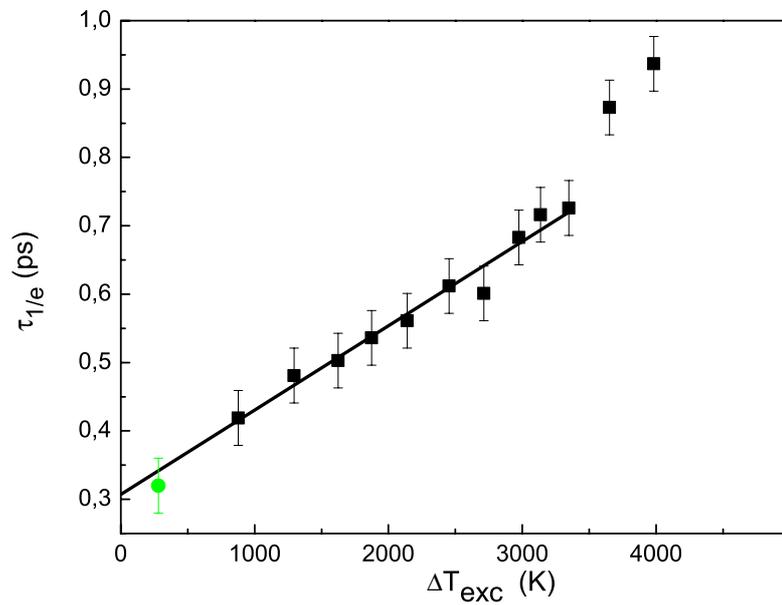
##### 4.1.4.1 Présentation des échantillons

Cette série d'expériences a porté sur trois échantillons différents de nanoparticules d'or :

- Nano-sphères d'or de diamètre nominal  $D = 20$  nm en solution aqueuse, fabriquées par la société Sigma-Aldrich. Bien que le diamètre de ces nanoparticules annoncé soit de 20 nm, il résulte d'une expérience pompe-sonde effectuée pour  $\lambda_{pompe} = 400$  nm et  $\lambda_{sonde} = 550$  nm (figure 4.8) que la période du mode d'oscillation radial fondamental (voir chapitre 5.1.4) de



(a) Signaux de changement de transmission relatif normalisés acquis pour différentes puissances de pompe lors de l'expérience pompe-sonde en régime de forte excitation sur l'échantillon de nanoparticules Cu de 3,2 nm.



(b) Expérience de mesure du temps électron-phonon par une expérience pompe-sonde en régime de forte perturbation. Les temps de décroissance (carrés noirs) sont ajustés par une droite (courbe noire). Le point vert correspond au temps trouvé lors de l'expérience en régime de faible perturbation.

FIGURE 4.7

ces nano-sphères est de  $(25,8 \pm 0,1)$  ps, ce qui correspond à un diamètre moyen de 17 nm. Nous nommerons cet échantillon  $Au_{\sigma 1}$ .

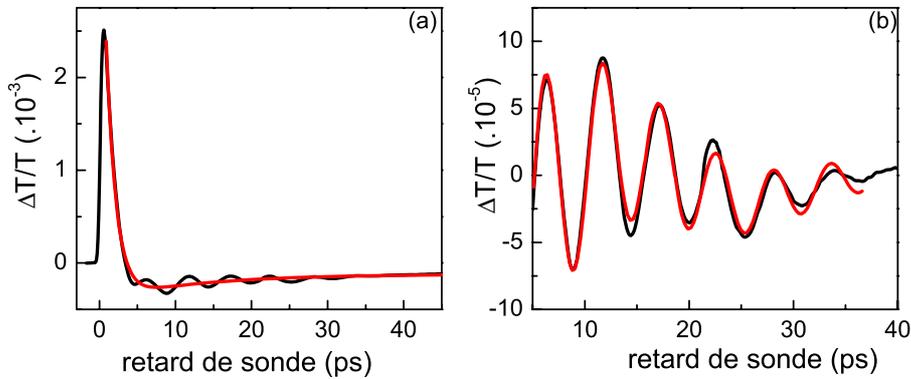


FIGURE 4.8: Signal acquis lors d'une expérience pompe-sonde pour  $\lambda_{pompe} = 400$  nm et  $\lambda_{sonde} = 550$  nm pour l'échantillon  $Au_{\sigma 1}$ . (a) Signal de changement de transmission relatif brut (courbe noire) ajusté par deux exponentielles décroissantes (courbe rouge). (b) Partie oscillante du signal obtenu par la différence entre le signal brut et son ajustement (courbe noire). Cette oscillation peut être ajustée par une oscillation amortie (courbe rouge).

- nano-sphères d'or de diamètre  $D = 5$  nm en solution aqueuse, de la compagnie Sigma-Aldrich. Nous nommerons cet échantillon  $Au_{\sigma 2}$ .
- nano-sphères d'or de diamètre  $D = 9$  nm dans une matrice de verre de 1 cm d'épaisseur, qui nous ont été fournies par l'équipe "Verres, Nanostructures & Géomatériaux" du LPCML (Lyon). Nous nommerons cet échantillon  $Au_D$ .

Les spectres d'absorption de ces trois échantillons sont présentés sur la figure 4.9.

#### 4.1.4.2 Résultats précédents pour des expériences pompe-sonde en régime de faible perturbation

Nous présentons ici brièvement les résultats obtenus précédemment au sein de notre équipe pour des expériences pompe-sonde en régime de faible perturbation pour des nanoparticules d'or de différentes tailles. Ces résultats ont fait l'objet de diverses publications [76, 68, 30]. La synthèse de ces résultats est présentée figure 4.10.

#### 4.1.4.3 Expériences pompe-sonde en régime de forte excitation

Deux séries d'expériences pompe-sonde pour différentes puissances des impulsions de pompe ont été réalisées sur chaque échantillon, avec  $\lambda_{sonde} \simeq \lambda_{RPS}$  et  $\lambda_{sonde} = 700$  nm. On utilise pour cela le montage expérimental composé du système amplifié et de l'OPA avec un faisceau de pompe à  $\lambda_{pompe} = 400$  nm. Dans le cas de l'échantillon  $Au_{\sigma 1}$ , nous avons effectué également une série

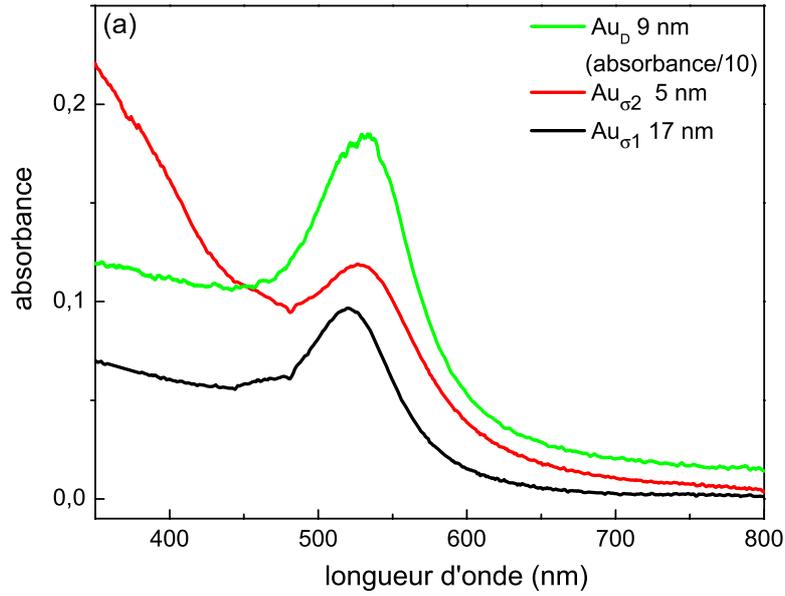


FIGURE 4.9: Spectres d'absorption des trois échantillons d'or étudiés, avec  $\lambda_{RPS} = 520$  nm pour  $Au_{\sigma 1}$ , et  $\lambda_{RPS} = 530$  nm pour  $Au_{\sigma 2}$  et  $Au_D$ .

avec  $\lambda_{sonde} = 520$  nm, ce qui correspond à une longueur d'onde sur le flanc de la résonance plasmon de surface.

Les résultats de ces expériences sont présentés sur les figures 4.11, 4.12a et 4.12b respectivement pour les échantillons  $Au_D, Au_{\sigma 2}$  et  $Au_{\sigma 1}$ .

Les extrapolations linéaires conduites sur les courbes  $\tau_{1/e}^{exp} = f(\Delta T_{exc})$  obtenues pour les différentes longueurs d'onde de sonde conduisent aux valeurs de temps  $\tau_{e-ph}^0 = 1 \pm 0,1$  ps pour  $Au_D$ ,  $\tau_{e-ph}^0 = 0,9 \pm 0,1$  ps pour  $Au_{\sigma 2}$ , et  $\tau_{e-ph}^0 = 1,1 \pm 0,5$  ps pour  $Au_{\sigma 1}$ . Ces valeurs sont en accord avec les valeurs obtenues lors des expériences pompe-sonde en régime de faible perturbation (voir figure 4.10).

On peut remarquer sur ces figures que :

1. Pour des longueurs d'onde de sonde telles que  $\lambda_{sonde} = \lambda_{RPS}$  ou  $\lambda_{sonde} \gg \lambda_{RPS}$ , les temps  $\tau_{1/e}^{exp}$  mesurés ont un comportement linéaire en  $T_{exc}$  pour  $\Delta T_{exc} < 3500$  K. En extrapolant l'ajustement linéaire aux faibles valeurs de  $\Delta T_{exc}$ , on déduit les temps de collision électron-phonon attendus. On démontre ainsi l'équivalence entre les deux méthodes de mesure du temps d'interaction électron-phonon par spectroscopie ultrarapide pour les nanoparticules d'or, à la condition que  $\lambda_{sonde} = \lambda_{RPS}$  ou  $\lambda_{sonde} \gg \lambda_{RPS}$ , et que  $\Delta T_{exc} < 3500$  K. Cette limite de validité  $\Delta T_{exc} < 3500$  peut s'expliquer par les résultats de travaux théoriques [87] sur la dépendance de la capacité calorifique électronique en température lors de fortes excitations : il ressort de ces études que pour des élévations de températures électroniques  $\Delta T_{exc}$  supérieures à 3000 K, la capacité calorifique électronique  $c_e(T_e)$  de l'or ne se comporte plus linéairement en  $T_e$  ( $c_e(T_e) = c_0 T_e$

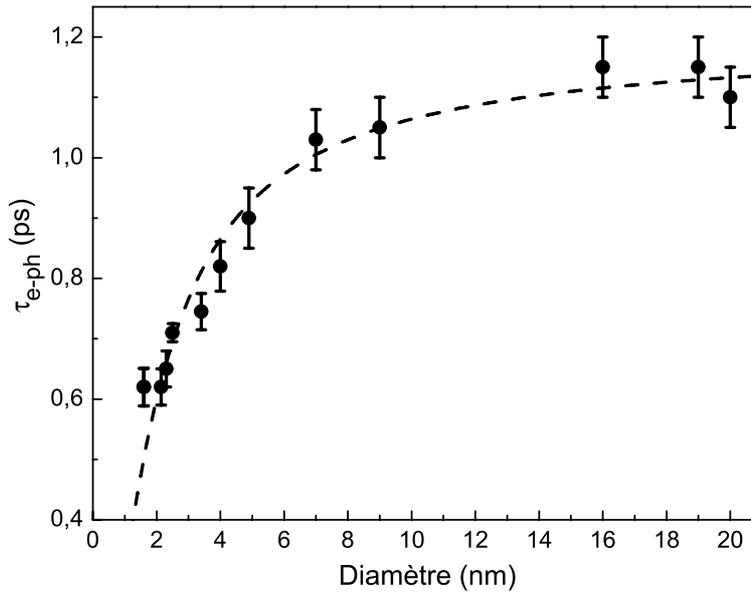


FIGURE 4.10: Temps électron-phonon intrinsèque extrait d'expériences pompe-sonde en régime de faible perturbation pour différentes tailles de nanoparticules d'or.

pour  $T_e < 3000$  K). Ceci est dû au fait qu'à de telles températures, l'énergie absorbée par le métal dépeuple les états de la bande d intervenant dans les transitions interbandes.

2. Pour des longueurs d'onde de sonde sur le flan de la résonance plasmon de surface (figure 4.12 (b), ronds bleus), le temps  $\tau_{1/e}^{exp}$  n'est pas linéaire en  $T_{exc}$ , et ne converge pas vers la valeur du temps électron-phonon intrinsèque  $\tau_{e-ph}^0$ . En plus des problèmes mis en évidence à la section 4.1.2 de ce chapitre, la mesure du temps de décroissance est rendue difficile à cette longueur d'onde de sonde par la présence d'oscillations dans le signal (voir figure 4.8). Ces oscillations, provoquées par les vibrations acoustiques des nanoparticules, rendent l'ajustement de la décroissance exponentielle difficile.
3. La pente des courbes  $\tau_{1/e}^{exp} = f(T_{exc})$  est similaire pour  $\lambda_{sonde} = 700$  nm pour les différents échantillons, alors que cette même pente pour  $\lambda_{sonde} = \lambda_{RPS}$  varie entre les échantillons  $Au_{\sigma 1}$  et  $Au_{\sigma 2}$ , et  $Au_D$ . Cette différence de temps montre que pour une longueur d'onde de sonde proche de la résonance plasmon de surface, la dynamique de la variation de transmission mesurée par spectroscopie ultrarapide en régime de forte excitation est très sensible aux conditions expérimentales, et peut également dépendre de la matrice environnante aux nanoparticules [77]. Ce phénomène peut être attribué au fait que, pour de fortes énergies de pompe absorbées, l'échauffement de la matrice provoque une variation de sa constante diélectrique [69]. Puisque une variation de l'indice de la matrice se traduit par le déplacement de la résonance plasmon (voir

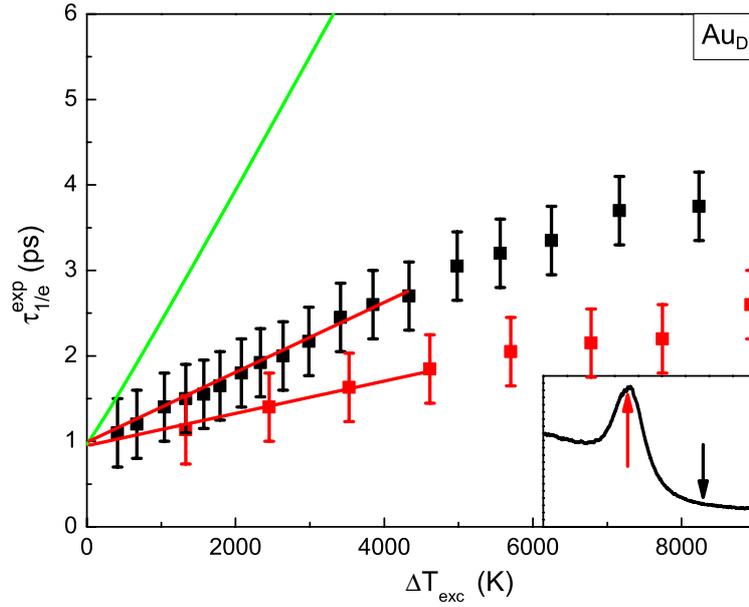


FIGURE 4.11: Temps  $\tau_{1/e}^{exp}$  mesuré pour différentes  $\Delta T_{exc}$  pour l'échantillon  $Au_D$  d'or de 9 nm, pour  $\lambda_{sonde} = 700$  nm (carrés noirs, flèche noire en insert) et  $\lambda_{sonde} = 530$  nm (carrés noirs, flèche noire en insert). Les temps  $\tau_{1/e}^u$  calculés à partir de l'équation 4.2 sont représentés par la courbe verte. En insert sont présentés le spectre de l'échantillon et les flèches des différentes  $\lambda_{sonde}$  utilisées. Les courbes rouges sont les ajustements linéaires effectués sur les différentes séries d'acquisition.

chapitre 1.1.4) des nanoparticules, un échauffement aura d'autant plus d'influence que  $\lambda_{sonde}$  est proche de  $\lambda_{RPS}$ .

4. On constate une différence importante entre les courbes  $\tau_{1/e}^{exp} = f(T_{exc})$  expérimentales et la courbe théorique  $\tau_{1/e}^u = f(T_{exc})$  calculée à partir de la résolution du modèle à deux températures (courbe verte sur les figures 4.12 et 4.11).

Concernant ce dernier point, nous avons fait l'hypothèse que le désaccord entre les points expérimentaux et la courbe théorique puisse être dû à un calcul de température d'excitation électronique imprécis dans ces mesures d'ensembles. Afin de vérifier ces calculs, nous avons procédé à diverses vérifications.

#### 4.1.4.4 Calcul de la température d'excitation : vérification des paramètres expérimentaux.

Comme discuté au chapitre 3 (3.3.2.2), plusieurs paramètres expérimentaux sont nécessaires au calcul de  $T_{exc}$  à partir des équations 3.6 et 1.31 : la taille du faisceau de pompe  $w_0$ , la puissance de pompe, l'absorbance de l'échantillon à  $\lambda_{pompe}$  et la section efficace d'absorption des nanoparticules considérées à cette même longueur d'onde. Ces différents paramètres ont été remesurés par

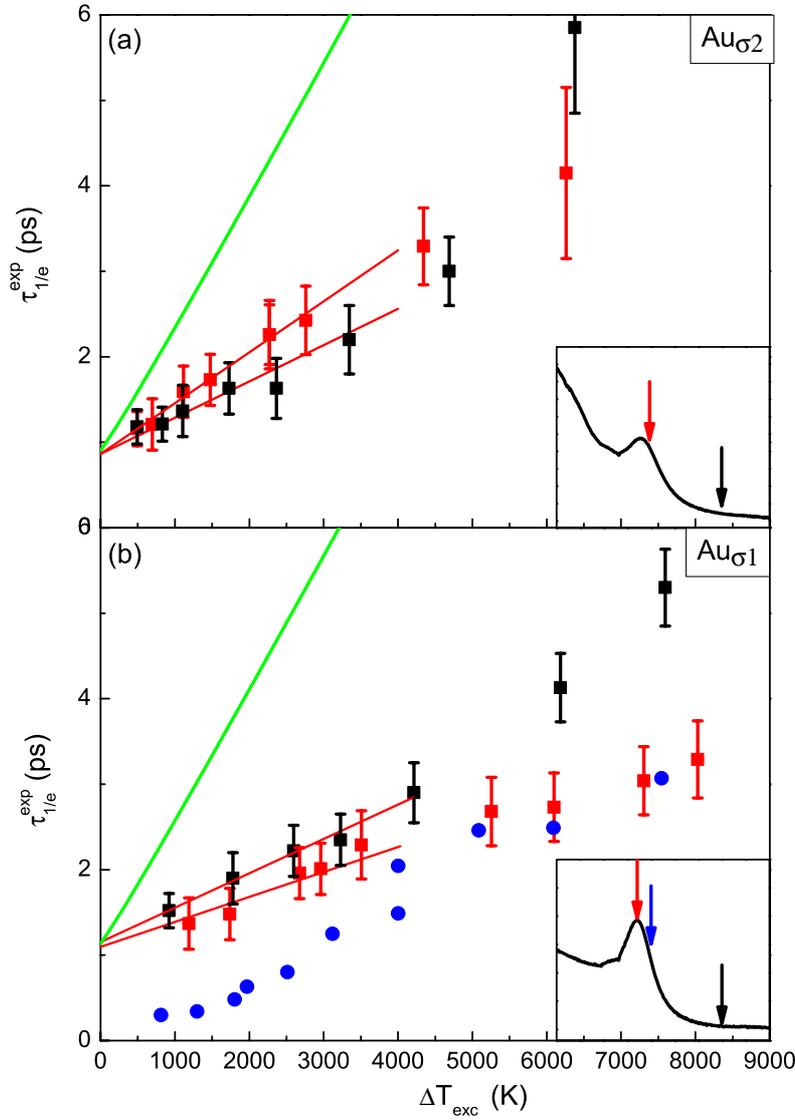


FIGURE 4.12: Temps  $\tau_{1/e}^{exp}$  mesuré pour différentes  $\Delta T_{exc}$  pour l'échantillon  $Au_{\sigma_2}$  (sous figure (a)) pour  $\lambda_{sonde} = 700$  nm (carrés noirs) et  $\lambda_{sonde} = 550$  nm (carrés rouges), et pour l'échantillon  $Au_{\sigma_1}$  (sous figure (b)), pour  $\lambda_{sonde} = 700$  nm (carrés noirs),  $\lambda_{sonde} = 550$  nm (ronds bleus) et  $\lambda_{sonde} = 520$  nm (carrés rouges). Les temps  $\tau_{1/e}^u$  calculés à partir de l'équation 4.2 sont représentés par la courbe verte. En insert sont présentés le spectre de l'échantillon et les flèches des différentes  $\lambda_{sonde}$  utilisées. Les courbes rouges sont les ajustements linéaires effectués sur les différentes séries d'acquisition.

différentes techniques (notamment  $w_0$ , qui a été mesurée par la méthode de la lame de couteau et par imagerie directe au point focal par un détecteur ccd), sans révéler d'erreur dans les mesures effectuées.

Une source d'erreur possible dans le calcul de  $T_{exc}$  peut résider dans la modélisation, dans l'équation 3.6, du faisceau de pompe par un cylindre de diamètre  $\phi_p$  tel que

$$I_0\pi\left(\frac{\phi_p}{2}\right)^2 = \int 2\pi r I_{pompe}(r) dr \quad (4.8)$$

où  $I_{pompe}(r, z_0) = I_0 e^{\left(\frac{-2r^2}{w_0^2}\right)} \cdot I_z(z_0)$  est le profil spatial réel du faisceau de pompe dans le plan focal. On obtient à partir de l'équation 4.8 que  $\phi_p = \sqrt{2}w_0$ .

Cette modélisation ne prend pas en considération le fait que le profil gaussien  $I_{pompe}(r)$  du faisceau de pompe crée une répartition de la température d'excitation électronique non homogène dans l'échantillon (la densité d'énergie absorbée est  $u_{abs}(r) = aI_{pompe}(r)$  où  $a$  est une constante). A cela il faut ajouter que le signal de transmission acquis lors de l'expérience est proportionnel à l'intensité du faisceau de sonde. Le faisceau de sonde étant lui aussi gaussien, le signal de transmission est alors la somme des contributions locales des variations de propriétés optiques induites par l'échauffement créé à cet endroit et sondé par l'intensité du faisceau de sonde à ce même endroit. Le signal de changement de transmission, proportionnel à la densité d'énergie électronique, va donc évoluer comme :

$$\Delta T(t) \propto \iint dr dz I_{sonde}(r, z) u_e(r, z, t) \quad (4.9)$$

L'équation 4.9 indique que le signal de changement de transmission est en fait l'intégrale spatiale des contributions non homogènes de différents signaux ayant une dynamique de temps caractéristique  $\tau_{1/e}''$  différentes, car issus d'une répartition non homogène de température d'excitation électronique.

Afin de déterminer l'erreur introduite par cette approximation, une simulation numérique a été réalisée pour comparer le temps de décroissance  $\tau_{1/e}''$  calculé à partir de la résolution de l'équation 4.2 pour un calcul de  $T_{exc}$  par le modèle cylindrique, avec celui calculé en simulant le signal de décroissance obtenu en prenant en compte le croisement non colinéaire dans l'épaisseur de l'échantillon entre le faisceau de pompe gaussien et le faisceau de sonde gaussien à l'aide de l'équation 4.9.

Ces calculs ont montré que l'effet de croisement du faisceau de pompe et du faisceau de sonde, ainsi que leur caractère spatialement non uniforme, sont négligeables. L'origine de ce désaccord théorie/expérience n'a pas pu être élucidé, mais réside dans l'estimation de l'énergie absorbée, un très bon accord entre théorie et expérience ayant été obtenu sur des nanoparticules unique où le taux d'excitation peut être précisément mesuré.

## 4.1.5 Conclusion

Dans cette section, nous avons montré que les études pompe-sonde d'échange d'énergie électron-phonon en régime de forte perturbation aboutissent (avec certaines précautions) à des résultats identiques à celles menées dans le régime de faible perturbation, et ce pour différents métaux. Ces résultats ont pu être obtenus dans les conditions suivantes :

- L'obtention du temps intrinsèque électron-phonon  $\tau_{e-ph}^0$  s'effectue par un ajustement linéaire de la courbe du temps de décroissance en fonction de la température d'excitation électronique, et non de l'énergie absorbée.
- La longueur d'onde de sonde doit être choisie avec précaution, dans le cas de l'or, égale à celle de la résonance plasmon de surface, ou alors suffisamment éloignée de  $\lambda_{RPS}$  et de  $\lambda_{ib}$ .
- Les excès de température électronique considérés ne doivent pas excéder 3500 K. Au-delà de cette température, les variations de  $\tau_{e-ph}$  ne sont plus linéaires en fonction de  $\Delta T_{exc}$ . Les électrons ne peuvent plus être considérés comme quasi-libres, d'autres bandes que la bande de conduction interviennent dans la cinétique mesurée.

Il s'avère que les temps de décroissance mesurés pour une température d'excitation calculée à partir de nos paramètres expérimentaux ne correspondent pas quantitativement aux temps prévus par le modèle à deux températures. Les divers tests effectués pour vérifier nos calculs de température d'excitation électroniques n'ont pas permis d'expliquer cette divergence entre les expériences et le modèle à deux températures, montrant ainsi qu'une estimation précise de l'excitation sur des ensembles de nanoparticules est délicate. Seul les mesures sur un nano-objet unique peuvent permettre un calcul fiable de l'excitation électronique de la nanoparticule, pourvu que sa section efficace d'absorption soit quantitativement mesurée à la longueur d'onde de pompe [28].

## 4.2 TEMPS D'INTERACTION ÉLECTRON-PHONON DANS DES AGRÉGATS D'ARGENT DE PETITE TAILLE

Comme illustré ci-dessus, il a été montré que les échanges d'énergie électron-phonon dans les nanoparticules métalliques s'accroissent lorsque la taille diminue. Ceci traduit une accélération des collisions électron-phonon qui peut se comprendre qualitativement par le rôle accru des surfaces pour des petites nanoparticules. Elle a été associée à une réduction de l'écrantage des interactions électroniques due d'une part au débordement de la fonction d'onde électronique métallique hors du rayon ionique de la nanoparticule, qui réduit localement la densité électronique (effet de "spill-out" des électrons de conduction), et d'autre part à une polarisabilité réduite des électrons de cœur (ce qui modifie localement  $\epsilon_{ib}$ ) [68, 76]. La question se pose de savoir jusqu'à quelle taille de nanoparticules cette interprétation qui considère la nanoparticule comme un petit solide reste valable. En effet, la modélisation du temps d'interaction électron-phonon par un couplage entre des continus d'états électroniques et vibrationnels ne devrait plus être valable pour des agrégats très petits pour lesquels la discrétisation des niveaux d'énergie électroniques et vibrationnels

doit explicitement être prise en compte. Ceci doit se traduire par un changement de l'évolution de  $\tau_{e-ph}^0$  avec la taille des nanoparticules dans un régime de faible taille.

Nous avons donc étudié le temps d'échange d'énergie électron-réseau dans des nanoparticules d'argent de taille comprise entre 1,5 nm et 3 nm.

#### 4.2.1 Échantillons et configuration expérimentale

L'argent a été choisi pour ces études à cause de l'énergie élevée de ses transitions interbandes ( $\lambda_{ib} = 310$  nm). En effet, cette caractéristique nous permet, pour une large gamme de longueurs d'onde de sonde, de réaliser les conditions exprimées à la section 4.1.2 permettant une proportionnalité entre le changement de transmission acquis lors des expériences et la variation de densité d'énergie électronique au sein des nanoparticules.

Les échantillons étudiés ont été synthétisés par voie physique par l'équipe Agrégats et Nanostructures du LASIM (Lyon) par la technique de déposition d'agrégats de basse énergie triés en masse [91] décrite en annexe 5.4.5. Huit échantillons d'argent en matrice de silice ont été synthétisés, de diamètre respectif 3 nm, 2,75 nm, 2,5 nm, 2,25 nm, 2 nm, 1,75 nm et 1,5 nm, que nous noterons  $Ag_D$ , où  $D$  est le diamètre des nanoparticules de l'échantillon considéré. Les nanoparticules issues de cette synthèse présentent une dispersion en taille d'environ 5% (largeur à mi-hauteur de la distribution en taille) et une densité optique très faible. Afin d'éviter toute oxydation, les échantillons ont été étudiés dans une enceinte à vide maintenue à  $10^{-6}$  bar.

Pour étudier ces échantillons, nous avons utilisé la source femtoseconde fabriquée dans notre équipe dans diverses configurations d'expériences pompe-sonde : quatre expériences ont été effectuées sur chaque échantillon, respectivement avec  $\lambda_{pompe} = 860$  nm et  $\lambda_{sonde} = 430$  nm (configuration IR/B),  $\lambda_{sonde} = \lambda_{pompe} = 860$  nm (configuration IR/IR),  $\lambda_{pompe} = 430$  nm et  $\lambda_{sonde} = 860$  nm (configuration B/IR), et  $\lambda_{pompe} = \lambda_{sonde} = 430$  nm (configuration B/B). L'utilisation de ces quatre configurations à pour but de déterminer de quelle manière le temps mesuré dépend de la longueur d'onde de sonde et/ou de pompe.

#### 4.2.2 Résultats expérimentaux

Les quatre acquisitions effectuées pour l'échantillon  $Ag_{1,75nm}$  sont présentées sur la figure 4.13. Les acquisitions ont été effectuées avec une puissance de pompe  $P_{pompe} \simeq 80$  mW (soit une énergie par impulsion de 1 nJ) pour les configurations IR/B et IR/IR, et  $P_{pompe} \simeq 2$  mW (soit 0,3 nJ par impulsion) pour les configurations B/IR et B/B. Les signaux  $\frac{\Delta T}{T}$  présentés sont la moyenne d'environ 200 acquisitions.

On observe sur cette figure que les signaux décroissent de manière exponentielle, permettant la mesure directe du temps de perte d'énergie des électrons. On remarque que, pour cet échantillon, le temps de décroissance du signal varie en fonction de la longueur d'onde de pompe : le temps est plus court pour  $\lambda_{pompe} = 860$  nm que pour  $\lambda_{pompe} = 430$  nm. Cette dépendance a été observée

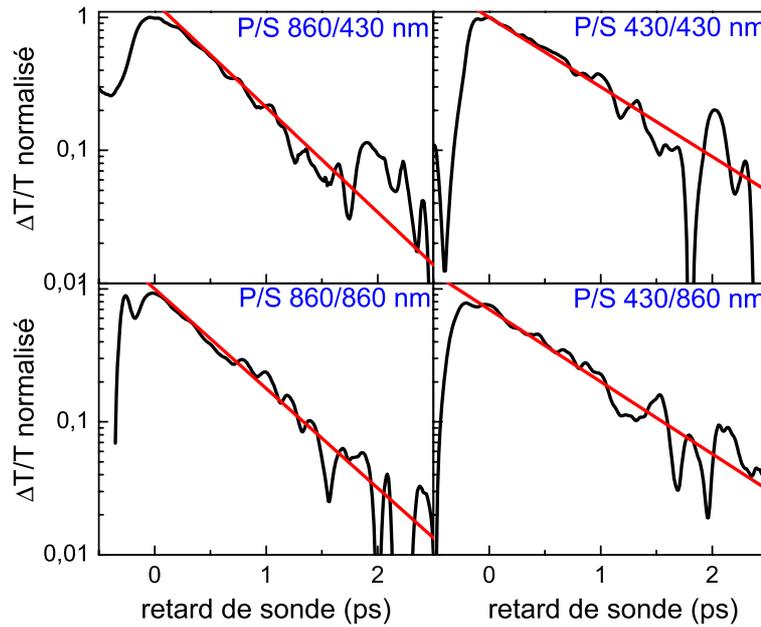


FIGURE 4.13: Changements de transmission acquis pour l'échantillon  $Ag_{1,75nm}$  dans les quatre configurations pompe-sonde. Les courbes expérimentales sont tracées en échelle semi-logarithmique (courbes noires), et sont ajustées par une fonction exponentielle (courbes rouges). Les notations représentant les configurations sont "P/S  $\lambda_{pompe} / \lambda_{sonde}$  nm".

uniquement pour les échantillons de diamètre inférieurs à 3 nm. Ces temps sont par contre indépendants de la longueur d'onde de sonde.

Les valeurs des temps  $\tau_{e-ph}^0$  mesurées pour les différents échantillons sont représentées sur la figure 4.14 en fonction du diamètres des nanoparticules.

On observe sur le graphe de la figure 4.14 que les temps mesurés décroissent de manière monotone jusqu'à une taille de 4 nm. Ce temps reste ensuite quasi constant entre 4 nm et 3 nm. Pour des diamètres de particules inférieurs à 3 nm, le temps électron-phonon devient dépendant de la longueur d'onde de pompe  $\lambda_{pompe}$ , et tend globalement à augmenter avec la diminution de la taille des nanoparticules. La courbe  $\tau_{e-ph}^0 = f(D)$  suggère une amorce d'oscillation pour les tailles comprises entre 2,5 nm et 1,5 nm. Pour  $D = 1,5$  nm, seul  $\tau_{e-ph}^0$  mesuré pour les configurations IR/B et IR/IR est présenté, car les expériences réalisées sur cet échantillon dans les configurations pompe-sonde B/IR et B/B n'ont pas abouti à un signal expérimental suffisant du fait de la très faible densité de particules. Les résultats dans cet échantillon ne sont que préliminaires et restent à confirmer.

#### 4.2.3 Interprétation et discussion

La réalisation d'un modèle quantitatif concernant l'évolution du temps de relaxation des électrons pour les petits agrégats d'argent déborde du cadre de

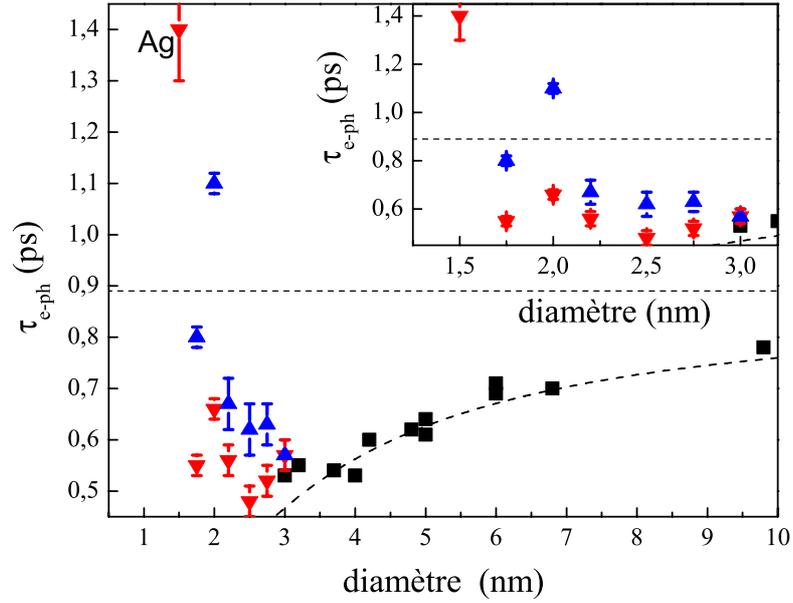


FIGURE 4.14: Temps électron-phonon mesuré pour les échantillons d'argent en matrice de silice pour  $\lambda_{pompe} = 860$  nm (triangles rouges) et  $\lambda_{pompe} = 430$  nm (triangles bleus). Ces temps sont représentés sur un graphe en fonction du diamètre des nanoparticules observées, sur lequel des mesures précédentes ont également été représentées (carrés noirs). En insert : zoom pour les diamètres inférieurs à 3 nm.

cette thèse, et reste à être développée. Nous nous contenterons d'une explication qualitative de ces résultats.

La dépendance des temps mesurés vis-à-vis de  $\lambda_{pompe}$ , ainsi que leur augmentation lors de la diminution de la taille des nanoparticule, peut être expliquée par le fait que pour les puissances de pompe utilisées pour nos expériences, les nanoparticules absorbent un nombre moyen de photons  $N_\gamma < 0,2$ . Dans ce cas, la probabilité pour une nanoparticule d'absorber deux photons est inférieure à 2%. On peut donc faire l'approximation que dans ce cas les nanoparticules absorbent soit un photon de pompe, soit n'en absorbent pas. Comme l'énergie absorbée par particule est la même pour tous les échantillons pour  $\lambda_{pompe}$  fixée, la densité d'énergie absorbée  $u_{abs}$  (et donc  $\Delta T_{exc}$ ) augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue. En dessous d'une certaine taille,  $\Delta T_{exc}$  est suffisamment élevée pour que le temps d'interaction  $\tau_{e-ph}$  devienne dépendant de  $\Delta T_{exc}$  (voir 4.1.1). L'accroissement du temps d'interaction électron-phonon avec la diminution de la taille des nanoparticules pour des tailles inférieures à 3 nm s'explique donc par cette augmentation de  $\Delta T_{exc}$ . La dépendance de ces temps d'interaction vis-à-vis de  $\lambda_{pompe}$  s'explique de même par le fait que l'énergie absorbée, et donc  $\Delta T_{exc}$ , dépend de l'énergie du photon de pompe, donc de sa longueur d'onde. Les temps  $\tau_{e-ph}^{exp}$  mesurés pour  $\lambda_{pompe} = 430$  nm sont donc supérieurs à ceux mesurés pour  $\lambda_{pompe} = 860$  nm car les nanoparticules qui absorbent un photon de pompe dans le premier cas

subissent une élévation de température électronique plus grande que dans le second cas.

Cette explication qualitative rend compte de certains comportements observés, mais reste incomplète : une conséquence de ce que nous avons expliqué, que l'on peut résoudre à partir de l'équation 4.2, est que l'écart entre les  $\tau_{e-ph}^{exp}$  mesurés pour les deux longueurs d'onde de pompe devrait être strictement monotone (décroissant) avec la diminution de la taille des nanoparticules. Or au vu des résultats de la figure 4.14, ce ne semble pas être le cas (l'écart entre les temps de thermalisation mesurés pour les deux longueurs d'onde de pompe semble osciller avec la diminution de la taille des agrégats étudiés). Cette incohérence nous laisse penser que le modèle massif (le modèle à deux température suppose un couplage entre deux continuum d'états) utilisé pour expliquer ce phénomène n'est plus valable pour les tailles de nanoparticules étudiées ici.

Le changement de comportement pour des nanoparticules de taille inférieure à 3 nm peut alors être expliqué qualitativement par un changement de propriétés électroniques et phononiques des nanoparticules. Une transition entre un système massif, pour lequel il est possible de définir une constante d'interaction  $G$  entre le continuum d'états des phonons et le continuum de niveaux électroniques (voir chapitre 1.1.3.2), et un système de type moléculaire, pour lequel les états électroniques et phononiques se discrétisent, est certainement à l'origine de ce changement. En effet, la relaxation électronique est alors déterminée par des transitions entre des niveaux électroniques et phononiques discrets. Les mécanismes de couplage entre niveaux énergétiques et vibrationnels deviennent alors moins efficaces (et donc induisent une augmentation moyenne du temps d'interaction) et dépendent de la taille. Une séparation des états électroniques supérieurs à leur largeur est estimée pour des particules de taille inférieure à 2 nm, ce qui correspond à notre situation. La séparation des états électroniques augmente lorsque la taille diminue, excluant des processus de relaxation à un quantum de vibration pour les modes de plus basse énergie.

### 4.3 CONCLUSION

Ces différentes mesures de temps d'échange d'énergie électron-réseau par spectroscopie ultrarapide nous ont permis de mettre en évidence l'équivalence entre des résultats issus d'expériences pompe-sonde en régime de faible perturbation et ceux obtenus en régime de forte perturbation. Pour ces dernières, l'importance du choix de la longueur d'onde a été mise en évidence, et une limite d'élévation de température électronique de 3500 K semble devoir être respectée pour obtenir des résultats cohérents. Cependant, pour une mesure optique d'ensemble de nanoparticules, les temps observés diffèrent quantitativement de ceux calculables par le modèle à deux températures.

L'étude de ces échanges d'énergie pour des petits agrégats nous a permis d'obtenir une signature d'un changement de structure électronique et/ou phononique pour l'argent pour des nanoparticules de tailles inférieures à 3 nm. Ce travail expérimental sera poursuivi et complété par un travail de modélisation théorique de ces résultats.



---

## OSCILLATIONS ACOUSTIQUES DE NANO-OBJETS MÉTALLIQUES : EFFETS DE TAILLE, D'ENCAPSULATION ET DE FORME

---

Les propriétés vibrationnelles d'un métal sont modifiées lorsque sa taille est réduite. En effet, pour les phonons dont la longueur d'onde est supérieure à la longueur de confinement, les conditions aux limites imposées par la surface doivent être prise en compte. Dans le cas des phonons acoustiques de faible fréquence, leur relation de dispersion doit être remplacée par des modes de vibration discrets. Ces modes de vibration peuvent être décrits dans le cadre d'une déformation élastique d'un objet de géométrie particulière. Cette modélisation par la théorie élastique est rendue possible par le fait que la taille des particules étudiées affecte leur manière de vibrer sans affecter les propriétés élastiques du matériau constituant [92].

Les vibrations de nano-objets ont fait l'objet de nombreuses études, que ce soit pour des semi-conducteurs [93, 94, 95, 96, 97] ou pour des particules métalliques [98, 99, 100, 101, 38]. Ces études, complémentaires aux études de propriétés optiques, sont notamment motivées par le fait que les vibrations de nano-objets dépendent de leur morphologie [102, 103, 104, 105], de leur composition [106, 107, 108, 105], et de leur contact avec l'environnement [109, 5, 110], et permettent donc une caractérisation de ces différentes propriétés. Différentes techniques expérimentales peuvent être utilisées pour accéder aux vibrations de tels objets, comme des techniques d'excitation électromécanique ou mécanique, ou encore des techniques optiques telle que les spectroscopies infrarouge et Raman [111, 88], ou encore la spectroscopie résolue en temps [112, 113]. Dans le cadre de cette thèse, les vibrations de nano-objets ont été étudiées par spectroscopie ultra-rapide grâce aux montages expérimentaux pompe-sonde dont nous disposons. Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter de contact avec les nano-objets étudiés, et présente une grande sensibilité permettant l'observation de nanoparticules de très petites tailles (jusqu'à 1 nm) [112, 92].

Nous nous sommes intéressés à la fois à la réponse vibrationnelle de nanoparticules mono-métalliques dans le régime des faibles tailles et à deux types de nanoparticules "hybrides".

Nous débuterons ce chapitre par une introduction théorique aux calculs des modes de vibrations des nano-objets. Les études sur la dépendance en taille des vibrations acoustiques de nanoparticules d'or sphériques, et sur les effets d'encapsulation par un diélectrique ou un métal sur les vibrations acoustiques de nanoparticules seront ensuite discutées [114, 115].

## 5.1 ÉLÉMENTS DE THÉORIE DE DÉFORMATION ÉLASTIQUE D'UNE SPHÈRE MULTICOUCHE

Les modes de vibration acoustiques d'un objet métallique seront décrits ici comme des modes de déformation d'un objet élastique continu et homogène. L'aspect discontinu et périodique du réseau cristallin sera négligé ici, ce qui est valable pour les fréquences des modes considérés dans nos expériences (longueur d'onde grande devant la distance inter-atomique). Cette approximation donne d'excellents résultats même pour de faibles tailles de particules, de l'ordre du nanomètre [92].

### 5.1.1 Éléments de théorie d'élasticité

#### 5.1.1.1 Tenseur des déformations

L'application de forces sur un corps solide va dans une certaine mesure modifier sa forme et son volume. Ce paragraphe décrit brièvement le modèle mathématique permettant de prendre en compte ces changements.

Dans un repère de vecteur de base  $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3)$  quelconque, un point du solide est repéré par sa position  $\vec{r} = x_1\hat{x}_1 + x_2\hat{x}_2 + x_3\hat{x}_3$ . Après déformation, ce point a une position modifiée  $\vec{r}' = x'_1\hat{x}_1 + x'_2\hat{x}_2 + x'_3\hat{x}_3$ . Le vecteur de déplacement est défini par :  $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$ .

En considérant deux points initialement séparés par une distance  $dl$  telle que  $dl^2 = \sum dx_i^2$ , ces deux points après déformations seront à une distance  $dl'$  tel que  $dl'^2 = \sum (dx_i + du_i)^2$ . Cela nous permet d'écrire au premier ordre, en considérant de faibles déplacements [116] :

$$dl'^2 = dl^2 + 2u_{ik}dx_idx_k \quad (5.1)$$

où on utilise la notation d'Einstein (sommation sur les indices répétés).

Cette expression permet de définir le tenseur symétrique des déformations :

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (5.2)$$

Ce tenseur diagonalisable représente l'extension du solide selon ses trois axes propres. Sa trace  $u_{ii} = \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ , invariante par changement de repère, est égale au changement relatif de volume du solide  $\frac{dV' - dV}{dV}$ .

#### 5.1.1.2 Tenseur des contraintes

Lors de la déformation d'un solide, les liaisons moléculaires exercent une force qui tend 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  $F_i = \int f_i dV$ , où  $f_i$  est la force volumique dans la direction  $i$ . D'après le théorème de Green-Ostrogradsky, en écrivant  $f_i$  comme la divergence d'un tenseur de rang deux,

on peut écrire l'intégrale volumique de  $f_i$  comme l'intégrale surfacique de ce tenseur :

$$F_i = \int f_i dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint \sigma_{ik} dS \quad (5.3)$$

où  $\vec{\sigma}$  est le tenseur symétrique des contraintes. Ses composantes  $\sigma_{ik}$  représentent la force exercée par unité de surface dans la direction  $i$  sur une surface dont la normale pointe dans la direction  $k$ .

Le travail élémentaire par unité de volume effectué par ces forces lors d'une déformation élémentaire  $\delta u_i$  s'exprime sous la forme  $\delta W = f_i \delta u_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \delta u_i$ , et peut s'écrire, intégré sur tout le volume du solide [116] :

$$dW = -\sigma_{ik} du_{ik} \quad (5.4)$$

La variation d'énergie libre sur tout le volume peut alors s'écrire :

$$dF = SdT - dW = SdT + \sigma_{ik} du_{ik} \quad (5.5)$$

d'où  $\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial u_{ik}}$ .

Afin de déterminer la relation entre le tenseur des déformations et le tenseur des contraintes, on exprime l'énergie libre  $F$  en fonction du tenseur des déformations. Pour ce faire,  $F$  est développé autour de la position d'équilibre. A l'équilibre,  $u_{ik}$  et  $\sigma_{ik}$  sont nuls, et comme  $\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial u_{ik}}$ , il n'y aura pas de terme linéaire en  $u_{ik}$  dans le développement. On peut donc écrire au deuxième ordre [116] :

$$F \simeq F_0 + \frac{\lambda}{2} u_{ii}^2 + \mu u_{ik}^2 \quad (5.6)$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont les coefficients de Lamé ( $\lambda$  est lié à la dilatation, et  $\mu$  au cisaillement). Reprenant l'expression 5.5, on déduit la loi de Hooke :

$$\sigma_{ik} = \lambda \delta_{ik} u_{ll} + 2\mu u_{ik} \quad (5.7)$$

qui donne une relation linéaire entre contrainte et déformation.

En utilisant l'expression 5.3, on peut écrire la troisième loi de Newton pour un élément de volume de densité  $\rho$  :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = \lambda \frac{\partial u_{ll}}{\partial x_i} + 2\mu \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}$$

ou, sous sa forme vectorielle :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \Delta \vec{u} \quad (5.8)$$

C'est l'équation de Navier qui régit la dynamique des déformations d'un milieu continu et élastique. On peut réécrire cette équation en remplaçant les coefficients de Lamé par le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$  avec :

$$\begin{cases} E = \frac{(3\lambda+2\mu)\mu}{\lambda+\mu} \\ \sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)} \end{cases} \quad (5.9)$$

### 5.1.2 Résolution de l'équation de Navier en coordonnées sphériques

On sait de l'analyse vectorielle qu'il est toujours possible de représenter un vecteur comme la somme de deux parties :  $\vec{u} = \vec{u}_l + \vec{u}_t$  où ces parties respectent  $\vec{\nabla} \cdot \vec{u}_l = 0$  et  $\vec{\nabla} \times \vec{u}_t = 0$ . Cela va nous permettre d'écrire l'équation de Navier (équation 5.8) de manière scalaire. En effet, grâce à cette décomposition vectorielle, l'équation de Navier devient [116] :

$$\frac{\partial^2 \vec{u}_i}{\partial t^2} - C_i^2 \Delta \vec{u}_i = 0 \quad (5.10)$$

pour les deux indices  $i = l$  et  $i = t$  respectivement. Le vecteur  $\vec{u}_l$  correspond à la composante longitudinale du déplacement et  $\vec{u}_t$  correspond à la composante transverse du déplacement. Les coefficients  $C_l$  et  $C_t$  sont les vitesses du son longitudinale et transverse reliées aux coefficients de Lamé par les relations :

$$\begin{cases} C_l = \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}} \\ C_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \end{cases} \quad (5.11)$$

Comme  $\vec{u}_l$  est un vecteur à rotationnel nul et  $\vec{u}_t$  est un vecteur à divergence nulle, on peut écrire ces deux vecteurs respectivement sous la forme d'un gradient d'un potentiel scalaire et d'un rotationnel :

$$\begin{cases} \vec{u}_l = \vec{\nabla} \psi_0 \\ \vec{u}_t = \vec{\nabla} \times (\psi_1 \vec{r}) + \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times (\psi_2 \vec{r})) \end{cases} \quad (5.12)$$

$\psi_0$ ,  $\psi_1$  et  $\psi_2$  vérifient alors trois équations d'onde scalaires de type  $C_i^2 \Delta \psi_i - \partial_t^2 \psi_i = 0$ , avec  $C_0 = C_l$  et  $C_1 = C_2 = C_t$ .

Pour déterminer les modes propres de vibration, on développe ces potentiels scalaires sur une base d'ondes monochromatiques  $\psi_i(r, t) = \psi_i(r) e^{-i\omega t} + c.c.$ , ce qui conduit à une équation aux valeurs propres de Helmholtz  $\Delta \psi_i(r) +$

$\left(\frac{\omega}{C_i}\right)^2 \psi_i(r) = 0$ . On obtient alors les solutions propres de l'équation de Navier en coordonnées sphériques :

$$\psi_i(\vec{r}, t) = \sum_{l,m} A_{l,m}^i \cdot j_l\left(\frac{\omega_l r}{C_i}\right) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \cdot e^{-i\omega_l t} + c.c. \quad (5.13)$$

où  $i = 0, 1, 2$ .

On obtient donc des modes de vibration indexés par deux entiers positifs,  $l$  et  $m$ , avec  $|m| \leq l$ . La dépendance radiale des potentiels scalaires est donnée par les fonctions de Bessel de première espèce définies par  $j_l(x) = x^l \left(-\frac{d}{x dx}\right)^l \left(\frac{\sin x}{x}\right)$ , et la partie angulaire par les harmoniques sphériques. Les modes torsionnels sont obtenus pour  $l \geq 1$ , et les modes sphéroïdaux, qui associent dilatation et torsion, sont obtenus pour tout  $l$ .

Pour chaque mode  $(l, m)$ , les coefficients  $A_{l,m}^{0,1,2}$  et les valeurs des pulsations  $\omega_l$  sont déterminés par les conditions limites, qui se résument à la continuité de  $\vec{u}$  et de la contrainte  $\vec{\sigma}_r = (\sigma_{rr}, \sigma_{r\theta}, \sigma_{r\varphi})$  à l'interface. Les conditions aux limites conduisent à des modes de vibration discrets. Pour chacun de ces modes  $(l, m)$ , il existe une infinité de pulsation  $\omega_l^n$ , chacune dégénérée  $2l + 1$  fois (la pulsation ne dépend pas de l'indice  $m$ ). Dans la réalité, le nombre de modes n'est pas infini : le caractère discontinu de la matière limite le nombre de modes en imposant les conditions  $n \leq n_{max}$  et  $l \leq l_{max}$ , avec  $n_{max}$  défini tel que la distance entre deux nœuds successifs doit être plus grande que la distance inter-atomique du métal, et  $l_{max}$  tel que

$$\sum_{n,l=0}^{n_{max}, l_{max}} (2l + 1) = 3N - 3$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans la particule.

### 5.1.3 Formalisme matriciel pour l'écriture des conditions limites pour les modes radiaux ( $l = 0, m = 0$ ) dans le cas d'une sphère multicouche en matrice

En considérant un système de symétrie sphérique, on accède à une écriture simple des solutions de l'équation de Navier. Il est alors possible de calculer les modes de vibration d'un système sphérique composé d'un nombre arbitraire de couches de matériaux. L'écriture matricielle des conditions limites d'un tel système permet d'effectuer simplement ce calcul.

Nous considérons ici le cas particulier d'une sphère (milieu  $j$ ) de rayon  $R_1$ , entourée de  $p$  coquilles (milieux  $j = 2, \dots, p + 1$ ) d'épaisseur  $R_{j+1} - R_j$  (avec  $1 \leq j \leq p$ ), le tout dans une matrice infinie. On ne s'intéresse ici qu'aux modes radiaux, c'est à dire les modes de vibrations ne dépendant pas des variables  $\varphi$  et  $\theta$ .

Un formalisme matriciel a été développé [115] pour permettre l'écriture systématique des conditions aux limites pour un nombre quelconque de coquilles, ce qui permet de calculer les valeurs des pulsations  $\omega_0^n$  du système considéré.

Sachant que le système considéré est sphérique, on peut écrire  $\vec{u}(r, t) = u(r, t)\hat{r}$ . Dans ce cas, l'équation de Navier (équation 5.8) se réécrit en coordonnées sphériques pour le milieu  $j$  :

$$\rho_j \frac{d^2 u_j}{dt^2} = (\lambda_j + 2\mu_j) \left( \frac{d^2 u_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du_j}{dr} - \frac{2u_j}{r^2} \right) \quad (5.14)$$

En faisant de même avec la loi de Hooke (équation 5.7), on obtient l'expression suivante :

$$\sigma_{rr}^j = (\lambda_j + 2\mu_j) \frac{du_j}{dr} + 2\lambda_j \frac{u_j}{r} \quad (5.15)$$

Comme nous l'avons vu dans les équations 5.12 et 5.13, un mode radial s'écrit sous la forme  $u_j(r, t) = u_j(r)e^{i\tilde{\omega}t}$ , où  $u_j(r)$  s'écrit comme le gradient d'un potentiel scalaire :

$$u_j(r) = \frac{d}{dr} \left( \frac{f_j(r)}{r} \right) \quad (5.16)$$

avec le pseudo-potentiel scalaire  $f_j(r)$  :

$$f_j(r) = A_j^+ e^{ik_j r} + A_j^- e^{-ik_j r} \quad (5.17)$$

où  $k_j = \frac{\tilde{\omega}_0^n}{C_l^j}$ . On note la pulsation  $\tilde{\omega}$  car sa valeur peut être complexe, la partie imaginaire représentant dans ce cas l'amortissement des oscillations.

Il s'avère pratique pour la suite d'écrire  $f_j$  sous forme vectorielle :

$$\overline{f_j(r)} = \begin{pmatrix} A_j^+ e^{ik_j r} \\ A_j^- e^{-ik_j r} \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

Les valeurs de ce pseudo-potentiel en différents points sont reliées via la matrice de propagation  $M^{(j)}$  :

$$\overline{f_j(r')} = M^{(j)}(r' - r) \overline{f_j(r)} = \begin{bmatrix} e^{ik_j(r'-r)} & 0 \\ 0 & e^{-ik_j(r'-r)} \end{bmatrix} \overline{f_j(r)} \quad (5.19)$$

A l'aide des équations 5.15 et 5.16, on peut exprimer le déplacement et le tenseur des contraintes radial en fonction de  $f_j$  à travers un produit matriciel :

$$\begin{cases} V^{(j)}(r) = \begin{pmatrix} r^2 u_j(r) \\ r^3 \sigma_{rr}^j(r) \end{pmatrix} = N^{(j)}(r) \overline{f_j(r)} \\ N^{(j)}(r) = \begin{bmatrix} ik_j r - 1 & -ik_j r - 1 \\ -4\mu_j(ik_j r - 1) - (\lambda_j + 2\mu_j)(k_j r)^2 & 4\mu_j(ik_j r + 1) - (\lambda_j + 2\mu_j)(k_j r)^2 \end{bmatrix} \end{cases} \quad (5.20)$$

Les conditions de continuité du déplacement et de la contrainte à l'interface entre les couches  $j$  et  $j+1$  s'écrivent alors simplement  $V^{(j)}(R_j) = V^{(j+1)}(R_{j+1})$ , soit, en utilisant l'équation 5.20 :

$$N^{(j)}(R_j)\overline{f_j(R_j)} = N^{(j+1)}(R_{j+1})\overline{f_{j+1}(R_{j+1})} \quad (5.21)$$

Lors d'une excitation homogène, la symétrie sphérique du système considéré nous impose un déplacement nul au centre de la particule, soit  $u_1(0) = 0$ , ce qui implique  $\overline{f_1(0)} = A_1 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ . Pour les conditions aux limites à l'interface externe de la particule, on peut écrire dans le cas d'une sphère libre (sans matrice environnante) que la contrainte est nulle à l'interface, soit pour le pseudo-potentiel à l'interface externe dans la particule  $N^{(p+1)}(R_{p+1})\overline{f_{p+1}(R_{p+1})} = A_{p+1}^{libre} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ . Dans le cas d'une sphère dans une matrice infinie, la condition limite considérée est celle d'une onde acoustique dans la matrice purement divergente, soit  $\overline{f_{p+2}(R_{p+1})} = A_{p+2}^{matrice} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ .

L'avantage du formalisme matriciel utilisé est de pouvoir connecter directement  $\overline{f_{p+2}(R_{p+1})}$  à  $\overline{f_0(0)}$  en utilisant les équations 5.19 et 5.21 :

$$\overline{f_{p+2}(R_{p+1})} = \prod_{i=1}^{p+1} \left\{ [N^{(i+1)}(R_i)]^{-1} N^{(i)}(R_i) M^{(i)}(R_i - R_{i-1}) \right\} \overline{f_1(0)} \quad (5.22)$$

La résolution numérique de cette équation fournit alors les pulsations  $\tilde{\omega}_0^n$  des modes radiaux de vibration d'un système sphérique multicouche en matrice infinie. Nous allons détailler ce calcul dans deux cas simples : celui d'une sphère libre et celui d'une sphère en matrice infinie.

#### 5.1.4 Application : cas de la sphère libre et de la sphère en matrice infinie

Pour le cas simple de la sphère métallique libre de rayon  $R$ , l'équation 5.22 permet d'écrire les conditions aux limites permettant de déterminer les coefficients  $A$  et les pulsations  $\omega_0^n$  des modes de vibration radiaux :

$$\overline{f_1(R)} = A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = N(R)M(R)A \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

ce qui aboutit à :

$$\tan(kR) = \frac{kR}{1 - \frac{\lambda+2\mu}{4\mu} (kR)^2} = \frac{kR}{1 - \frac{(kR)^2}{4} \left(\frac{C_l}{C_t}\right)^2} \quad (5.23)$$

avec  $k = \frac{\tilde{\omega}}{C_l}$ .

La résolution numérique de l'équation 5.23 donne pour résultat des valeurs de  $kR$  proches de multiples de  $\pi$ , ce qui nous permet d'écrire l'approximation suivante :

$$\omega_0^n \simeq \pi (n+1) \frac{C_l^{(s)}}{R} \quad (5.24)$$

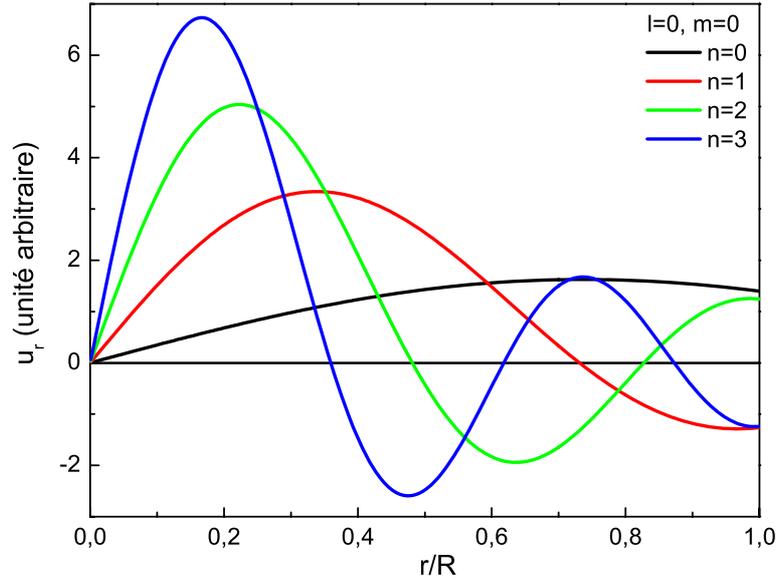


FIGURE 5.1: Profil spatial du déplacement radial  $u_r$  d'une sphère d'argent pour les trois premiers modes radiaux  $n = 0 - 3$ .

L'indice  $n$  des modes de vibration radiaux ( $l = 0, m = 0$ ) est égal au nombre de nœuds que présente le déplacement dans la nanoparticule sphérique libre. Le déplacement radial des quatre premiers modes radiaux calculés pour une sphère d'argent sont représentés figure 5.1.

De même, pour une sphère métallique simple dans une matrice infinie, l'équation 5.22 s'écrit, en notant les indices  $(s)$  pour les constantes de la sphère et  $(m)$  pour celles de la matrice :

$$N^{(m)-1}(R)N^{(s)}(R)M^{(s)}(R) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Les pulsations propres vérifient alors :

$$\frac{kR}{\tan(kR)} = 1 - \frac{(kR)^2}{\eta} \frac{1 + i\frac{kR}{\alpha}}{(kR)^2 + 4(\alpha\gamma)^2 \left[ \left( \frac{1}{\eta\beta^2} \right) - 1 \right] \left( 1 + i\frac{kR}{\alpha} \right)} \quad (5.25)$$

$$\text{avec } k = \frac{\tilde{\omega}}{C_l^{(s)}} \quad \alpha = \frac{C_l^{(m)}}{C_l^{(s)}}, \quad \beta = \frac{C_t^{(m)}}{C_t^{(s)}}, \quad \gamma = \frac{C_l^{(m)}}{C_l^{(m)}} \quad \text{et } \eta = \frac{\rho^{(m)}}{\rho^{(s)}}.$$

La résolution de l'équation 5.25 fournit la période des vibrations (à travers la partie réelle de  $\tilde{\omega}$ ), mais aussi leur amortissement (à travers la partie imaginaire de  $\tilde{\omega}$ ).

Dans la plupart des cas, la présence de la matrice n'affecte presque pas les périodes des oscillations par rapport à la sphère libre, et l'équation 5.24

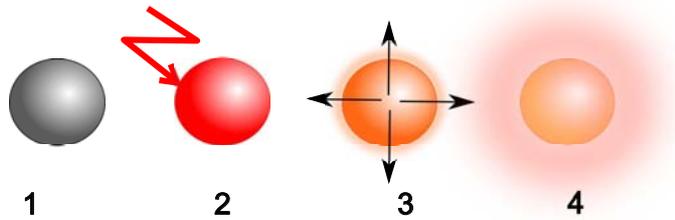


FIGURE 5.2: Schéma des différents processus suivant l'excitation d'une nanoparticule par un faisceau de pompe. 1 : nanoparticule à l'équilibre ; 2 : absorption de l'impulsion de pompe et thermalisation par collision électron-électron et électron-phonon ; 3 : amorçage des vibrations ; 4 : diffusion thermique.

reste une bonne approximation pour différentes matrices de verre (Flint, Silice,  $BaO - P_2O_5$ ) ou solvants (eau, chloroforme) [117].

En revanche, l'amortissement extrait de la résolution de l'équation 5.25 suppose un contact parfait entre la matrice et la nanoparticule. Cet amortissement est dépendant du rapport d'impédance acoustique ( $Z = \rho C_l$ ) entre ces deux matériaux, et va donc être fortement dépendant du type de matrice considéré. Plus le désaccord acoustique va être grand entre les matériaux de la nanoparticule et de la matrice, plus le couplage entre les modes de vibrations de la sphère et de la matrice va être faible, ce qui se traduit par une augmentation de la durée des oscillations.

#### 5.1.5 Observation des vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques par une technique pompe-sonde

Nous utilisons pour nos expériences un montage expérimental pompe-sonde à deux couleurs. Ce type de technique résolue en temps a déjà largement montré son efficacité pour l'étude des modes de vibration de nanoparticules métalliques [38].

##### 5.1.5.1 Mécanismes d'excitation

L'excitation d'une nanoparticule métallique (figure 5.2 1) par une impulsion de pompe entraîne une mise hors équilibre extrêmement rapide (sur un temps de l'ordre de la durée de l'impulsion) de la nanoparticule [68, 76]. L'énergie absorbée par les électrons est redistribuée par collisions électron-électron en quelques centaines de femtosecondes (figure 5.2 2), et transmise au réseau par collisions électron-phonon sur des temps caractéristiques de l'ordre de la picoseconde. Cet échauffement rapide des électrons puis du réseau conduit à une mise hors équilibre mécanique de la particule. Elle se traduit par des forces sur les ions du réseau dues à la pression du gaz d'électrons libres chauds et à l'anharmonicité cristalline. De ces deux mécanismes, le deuxième est prépondérant lorsque les électrons et le réseau sont thermalisés, et provoque le déplacement du rayon d'équilibre mécanique de la sphère [99]. Dans les deux cas, l'excitation de la particule est faite de manière homogène. Il s'ensuit un déplacement initial isotrope dans la nanoparticule (figure 5.2 3).

### 5.1.5.2 Modes de vibrations excités

Lors d'une telle expérience, les modes de vibration les plus excités sont les modes de vibrations ayant un vecteur de déplacement  $\vec{u}(r, t)$  proche du vecteur de déplacement initial de la nanoparticule  $\vec{v}(r) = \vec{u}(r, 0)$ , c'est à dire correspondant à une dilatation [102]. En définissant le produit scalaire entre deux vecteurs de déplacement  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  pour la base orthonormée de modes propres :

$$\langle \vec{u} | \vec{v} \rangle = \frac{1}{M} \int_V \rho(r) u(r) v(r) d^3r$$

(avec  $M$  la masse totale de la nanoparticule, et  $\rho$  la densité locale du matériau), il est possible de déterminer les amplitudes respectives des différents modes excités en projetant le vecteur de déplacement initial  $\vec{v}(r)$  sur la base des vecteurs de déplacement propres du système  $\vec{u}_{m,l}(r, t)$ . Comme dans nos expériences l'excitation est isotrope, les modes excités sont donc purement radiaux dans le cas d'une sphère. On pourra calculer leur amplitude relative en modélisant la dilatation thermique initiale de la nanoparticule. Le mode radial fondamental (mode de "respiration") est celui qui domine la réponse des expériences résolues en temps, comme montré dans les expériences qui suivent.

### 5.1.5.3 Détection optique des vibrations

La détection des vibrations lors d'une expérience pompe-sonde résulte de la modification des constantes diélectriques du métal [117]. Il a été montré dans le chapitre 1 que la variation de transmission reflète la variation des constantes diélectriques. Les oscillations d'une particules vont, par le changement de volume occasionné, modifier les différentes composantes de la constante diélectrique métallique. En effet :

- la partie de Drude de la constante diélectrique varie à cause de la modification de la fréquence plasma  $\omega_p = \sqrt{\frac{N e^2}{\epsilon_0 m_e}}$  (engendrée par la variation de volume  $V$ ), et à cause de la modification du taux de collision électronique qu'un changement de volume peut occasionner,
- la partie interbandes varie à travers la modification de la structure de bandes du métal, qui dépend de l'arrangement atomique du réseau, et qui se trouve donc modifiée lors d'un changement de volume ou d'un cisaillement dans la nanoparticule.

La contribution respective de ces mécanismes dépend de la longueur d'onde de sonde. Cette modulation temporelle des constantes diélectriques s'effectue à la fréquence des vibrations qui la provoquent, ce qui se traduit par une modulation périodique de la transmission comme montré figure 5.3.

### 5.1.5.4 Ajustement et traitement du signal de changement de transmission

Les signaux expérimentaux présentés dans les paragraphes suivants sont analysés de la manière suivante (voir figure 5.3) :

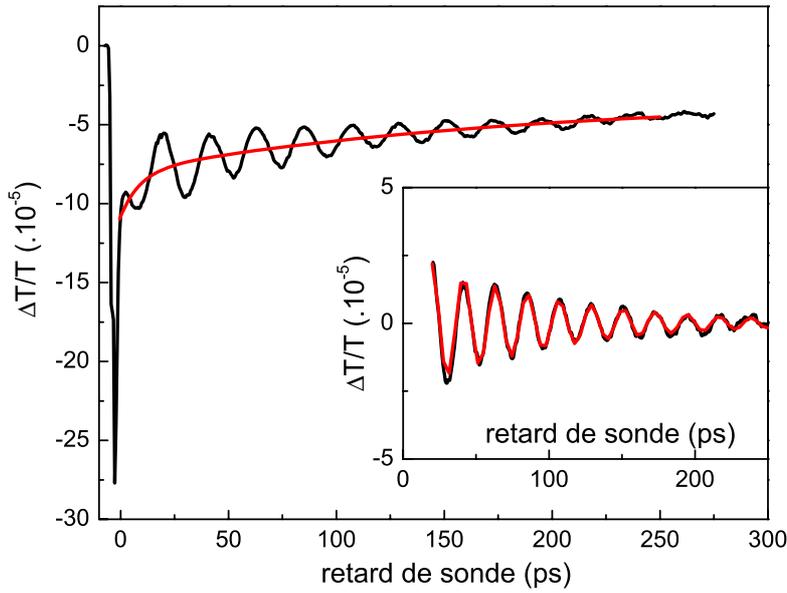


FIGURE 5.3: Signal de changement de transmission (courbe noire) acquit lors d'une expérience pompe-sonde pour un échantillon en solution de nanoparticules d'or de 48 nm entourées de silice. Pour cette acquisition,  $\lambda_{pompe} = 400$  nm,  $\lambda_{sonde} = 635$  nm. La puissance de pompe utilisée est de 130  $\mu$ W pour un taux de répétition de la source laser de 250 kHz. Sont présentés l'ajustement du signal entier (courbe rouge), et en insertion la partie oscillante du signal (courbe noire) et son ajustement (courbe rouge).

1. Pour un délai entre pompe et sonde supérieur à quelques centaines de femtosecondes, un premier ajustement est effectué afin de modéliser la décroissance exponentielle due à la perte d'énergie des électrons vers le réseau, et la décroissance (modélisée ici par une deuxième exponentielle plus une constante) du signal due à l'évacuation de l'énergie vers la matrice (2 et 4 sur le schéma figure 5.2) [35, 69, 68]. Cet ajustement s'effectue à l'aide d'une fonction  $S_{exp}(t) = Ae^{(-t/\tau_1)} + Be^{(-t/\tau_2)} + C$ .
2. On soustrait au signal expérimental le premier ajustement. On obtient alors un signal oscillant (voir l'insert figure 5.3), correspondant aux modulations de transmission provoquées par les vibrations des nanoparticules (3 sur le schéma figure 5.2), que l'on ajuste avec une fonction  $S_{osc}(t)$  telle que :  $S_{osc}(t) = De^{-t/\tau_3} \cos\left(\frac{2\pi t}{T} + \phi\right)$ . On mesure ainsi la période de vibration et son amortissement.

## 5.2 VIBRATIONS DE PETITES NANOPARTICULES D'OR EN MATRICE

Nous présenterons dans ce paragraphe les résultats d'une étude sur les vibrations de petites nanoparticules d'or, motivée pour tester la validité du modèle élastique aux petites tailles. En effet, pour de petites particules, le nombre

d'atomes en surface n'est plus négligeable par rapport au nombre d'atomes dans le volume de la nanoparticule.

Les périodes de vibrations pourraient être modifiées par rapport à celles calculées à partir du modèle élastique, qui suppose un milieu continu et utilise les constantes élastiques du milieu infini [118, 119, 120]. La question se pose donc de la validité de cette approximation pour des particules composées d'une certaine d'atomes.

Une étude récente menée dans notre équipe [92] a montré que pour des nanoparticules de platine, ce modèle macroscopique permet de reproduire correctement les fréquences de vibrations jusqu'à un diamètre de 1,3 nm (environ 75 atomes). L'étude présentée ici est une poursuite de ce travail, pour un métal différents : l'or.

### 5.2.1 Échantillons et paramètres expérimentaux

Trois échantillons de nanoparticules d'or en matrice de silice ont été étudiés, de diamètres respectifs 4 nm, 3 nm et 2 nm, ce qui correspond respectivement à environ 1700 atomes, 700 atomes et 200 atomes. Ces nanoparticules ont été synthétisées dans l'équipe "Agrégats et nanostructures" du LASIM, à Lyon, en utilisant une technique de dépôt d'agrégats de basse énergie triés en masse [91]. La technique de synthèse de ces échantillons, décrite plus en détail dans l'annexe 5.4.5, permet de codéposer sur un substrat de verre des agrégats d'or triés en masse avec une matrice de silice. Cette méthode de synthèse permet de produire des nanoparticules de faible dispersion de diamètre (écart type en diamètre de 8%) stabilisées en matrice de silice, et ceci en l'absence de ligand ou d'agent à la surface des nanoparticules métalliques.

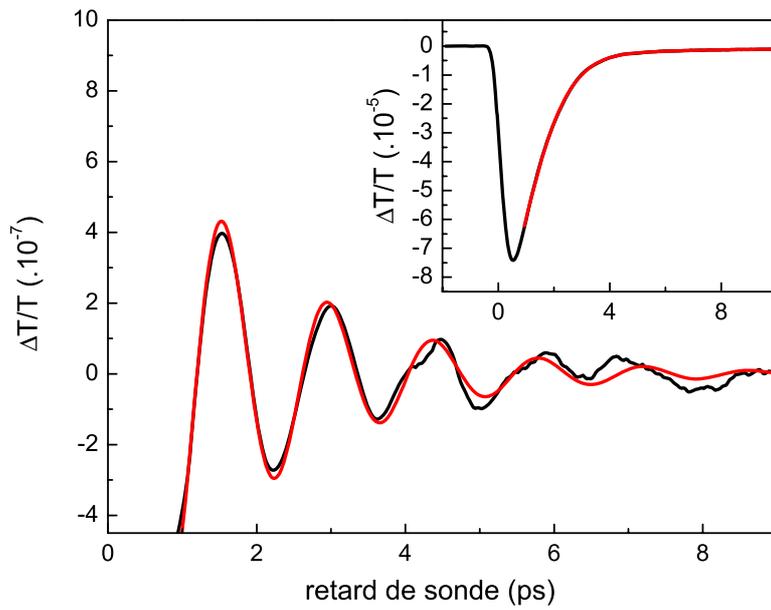
Nous avons utilisé pour ces études le montage expérimental pompe-sonde alimenté par le système amplifié, avec une longueur d'onde de pompe de 400 nm et une longueur d'onde de sonde de 460 nm. La puissance de pompe est d'environ 200  $\mu$ W pour un taux de répétition de 250 kHz (énergie par impulsion de 0,8 nJ). La durée des impulsions est de l'ordre de 200 fs.

### 5.2.2 Résultats expérimentaux

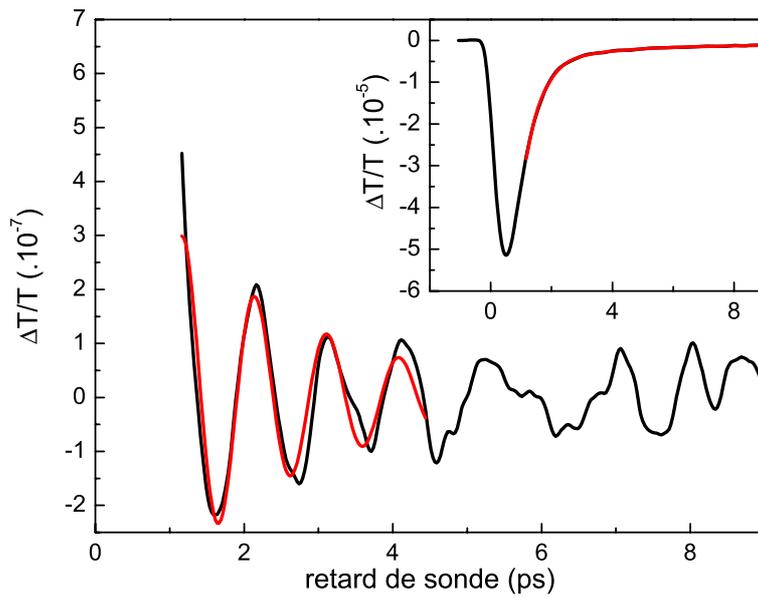
Les signaux oscillants et leurs ajustements sont présentés respectivement figure 5.4a, 5.4b et 5.5a pour les nanoparticules d'or de diamètre 4 nm, 3 nm et 2 nm. La partie oscillante du changement de transmission acquise pour les nanoparticules de diamètre  $D = 2$  nm ne présentant pas d'oscillation évidente, il a été réalisé une transformée de Fourier discrète (FFT) sur ce signal (figure 5.5b). Cette opération a été réalisée pour différentes acquisitions, et la FFT présente pour chaque signal un pic dominant centré à  $\nu = 1,5$  THz, qui pourrait donc correspondre au mode recherché, masqué dans le bruit de l'expérience.

Nous présentons les valeurs des périodes de vibration du mode radial fondamental qui ont été extraites de ces différentes acquisitions dans le tableau 5.1.

Les périodes mesurées sont en excellent accord avec le modèle macroscopique (équation 5.6). Pour ce dernier, les périodes sont calculées en résolvant

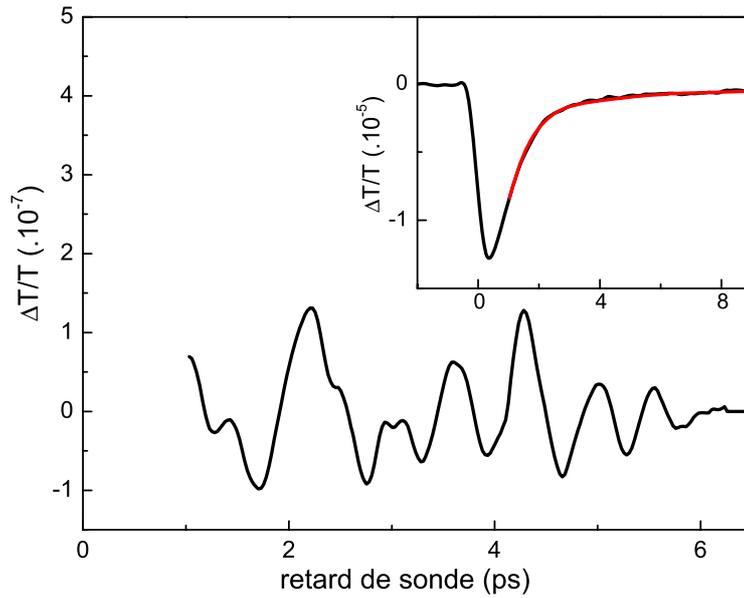


(a)

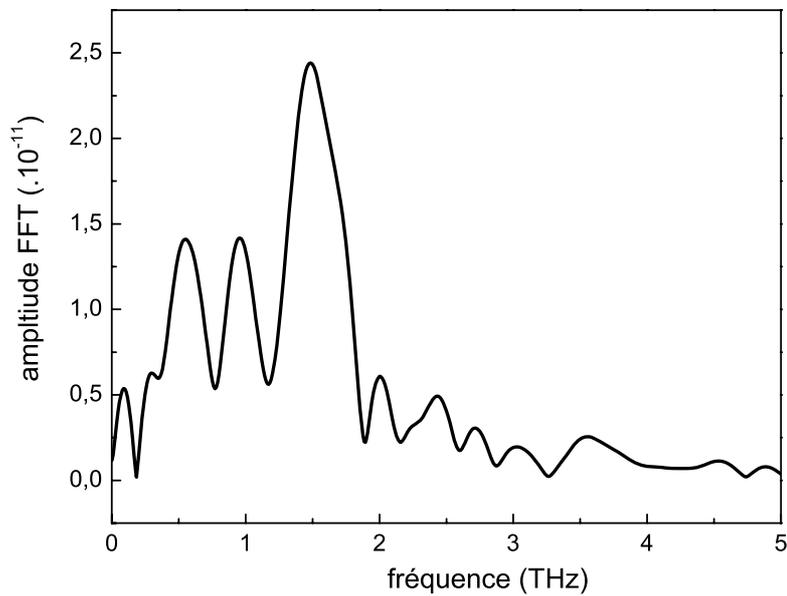


(b)

FIGURE 5.4: Changements de transmission relatifs obtenus pour les échantillons d'or en matrice de  $SiO_2$  de diamètre égal à 4 nm (a) et 3 nm (b). Insert : le signal brut (courbe noire) et son ajustement  $S_{exp}(t)$  (courbe rouge). Figure principale : oscillations obtenues après soustraction de  $S_{exp}(t)$  (courbe noire) et leur ajustement  $S_{osc}(t)$  (courbe rouge).



(a) Particule d'or de diamètre  $D = 2$  nm dans une matrice de  $SiO_2$  : partie oscillante du changement de transmission. En insert : le signal brut (courbe noire) et son ajustement (courbe rouge).



(b) FFT du signal oscillant pour les nanoparticule d'or de 2 nm de diamètre dans une matrice de  $SiO_2$ . Le pic de plus forte amplitude est observé pour une fréquence de 1,5 THz.

FIGURE 5.5: Résultats pour les nanoparticule de diamètre  $D = 2$  nm.

$D_{particule}$ (nm)	$T_{osc}$ (ps)
$4 \pm 0,3$	$1,35 \pm 0,06$
$3 \pm 0,2$	$1 \pm 0,05$
$2 \pm 0,15$	$0,7 \pm 0,1$

TABLE 5.1: Résumé des périodes déduites des signaux expérimentaux

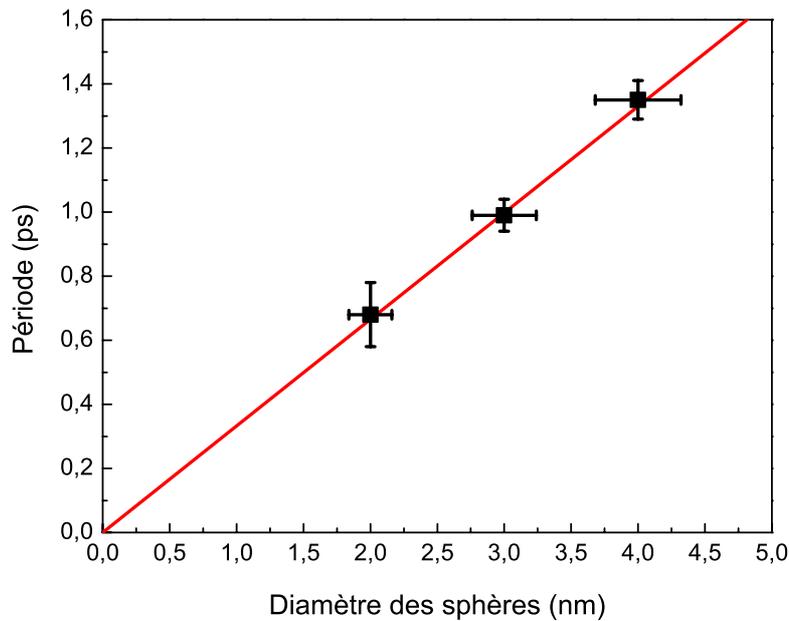


FIGURE 5.6: Comparaison des résultats expérimentaux (carrés noirs) avec les prévisions du modèle élastique (courbe rouge).

numériquement l'équation 5.25 en considérant une matrice infinie de  $SiO_2$ . Cet accord est similaire à celui obtenu pour des nanoparticules de platine [92].

### 5.2.3 Conclusion et discussion

Les résultats expérimentaux présentés dans cette section étendent ceux obtenus précédemment pour les nanoparticules de platine et confirment la validité du modèle élastique pour la description des vibrations de nanoparticules d'or de quelques centaines d'atomes. De plus, ce modèle peut être appliqué en utilisant les constantes élastiques du matériau massif, sans introduire d'effet de réduction de taille ou de surface. Sur l'échelle de taille étudiée, aucun effet de type moléculaire n'a été observé [121]. Ce comportement de type petit solide a été confirmé par des calculs réalisés en dynamique moléculaire (collaboration avec l'équipe de "Ignacio L. Garzón" de l'Université Nationale Autonome de Mexico).

Concernant l'amortissement des oscillations, comme le signal est dû au changement de transmission d'un ensemble de nanoparticules, il est difficile de

séparer l'amortissement intrinsèque des oscillations (c'est-à-dire l'amortissement dû à la différence d'impédance acoustique entre la nanoparticule et la matrice, ainsi qu'à leur contact) et l'amortissement inhomogène de ces oscillations (c'est-à-dire l'amortissement dû à la dispersion des périodes de vibration résultant de la dispersion en taille et en forme des nanoparticules de l'échantillon). Une étude quantitative de l'amortissement nécessite une étude statistique précise sur la taille des nanoparticules étudiées, et donc des images de microscopie d'un grand nombre de nanoparticules, ce que nous n'avons pas pour ces échantillons.

Nous avons montré aussi qu'il est possible d'exciter optiquement et d'observer les vibrations de nano-objets de taille nanométrique atteignant des périodes de vibrations aussi petites que 0,7 ps, permettant ainsi de réaliser des résonateurs mécaniques dans le domaine TeraHertz.

### 5.3 EFFET D'ENCAPSULATION SUR LE MODE DE RESPIRATION FONDAMENTAL DE NANOPARTICULE : ÉTUDE DES VIBRATIONS DE NANOPARTICULES CŒUR-COURONNES $Ag@SiO_2$

#### 5.3.1 *Motivation*

Les techniques de spectroscopie ultrarapide résolues en temps peuvent être étendu à des systèmes plus complexes tel que des nanoparticules multicouches. Les nano-objets composites métal-diélectrique ou métal-semi-conducteur présentent de nombreuses perspectives pour la créations de nouvelles propriétés et de nouvelles applications, dues au couplage entre les propriétés de leurs différents composants [53, 122, 123, 57, 51]. Les études optiques linéaires associées à des interactions à longue portée n'apportent que peu d'informations sur l'interface entre les composants et leur degré de contact. L'étude des vibrations permet, comme nous allons le voir, d'obtenir des information sur le contact mécanique [124, 114, 115] entre les différentes parties les composant [38], ainsi que sur leur composition, leur morphologie.

Dans cette optique, nous avons étudié un système modèle : une nanoparticule sphérique cœur-coquille formée d'un cœur d'argent et d'une coquille de silice [57]. Le but de cette expérience est l'étude des périodes de vibrations radiales détectées lors d'une expérience pompe-sonde en fonction de l'épaisseur de la coquille de silice. La question se pose en effet de savoir quels modes du système cœur-coquille sont excités et détectés, et quelles informations la période détectée peut nous apporter sur la composition de la nanoparticule et le contact mécanique à l'interface entre son cœur et sa coquille.

#### 5.3.2 *Échantillons et méthodes expérimentales*

##### 5.3.2.1 *Échantillons*

Les échantillons étudiés ont été synthétisés par l'équipe "Colloid Chemistry" de l'Université de Vigo, en Espagne. Ils consistent en un ensemble de six échantillons de nanoparticules de dimensions différentes, constituées d'un

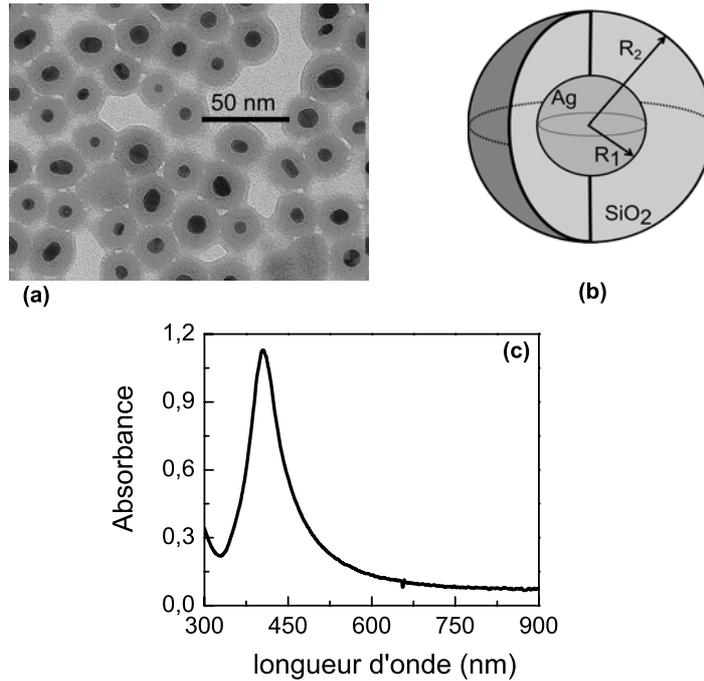


FIGURE 5.7: Caractéristiques des échantillons : image en microscopie TEM des nanoparticules de l'échantillon 4 (a) et spectre linéaire d'absorption (c). Un schéma de la structure d'une nanoparticule  $Ag@SiO_2$  avec ses dimensions caractéristiques  $R_1$  et  $R_2$  est représentée sur la figure (b).

cœur d'argent de rayon  $R_1$  entouré d'une coquille de silice d'épaisseur  $R_2 - R_1$ , en solution dans l'éthanol (on appellera ce type d'échantillon par l'acronyme  $Ag@SiO_2$ , voir figure 5.7 (b)). Le rapport d'épaisseur  $\frac{R_2}{R_1}$ , qui est le paramètre important dans cette étude, diffère donc d'une solution à l'autre. Les caractéristiques des différentes solutions sont résumées dans le tableau 5.2.

Ces échantillons ont été synthétisés en deux étapes :

1. Les cœurs d'argent ont été synthétisés par différentes méthodes de réduction standard [125, 126, 127], comme la réduction des ions argent par du citrate de sodium pour l'échantillon 1, par de l'éthylène glycol en présence de polyvinylpyrrolidone pour l'échantillon 2, ou encore par une méthode de réduction utilisant  $NaBH_4$  en présence de citrate de sodium pour les échantillons 3 à 6.
2. Les nanosphères d'argent sont ensuite recouvertes d'une couche de silice en utilisant la méthode de synthèse décrite par Kobayashi et al. [128] (l'échantillon 2 à été recouvert de silice par une méthode différente proposée par Graf et al. [129]).

Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par leur spectre d'absorption et par une étude en microscopie TEM (voir la figure 5.7 (a) et 5.7 (c)). Les spectres d'absorption de ces solutions présentent les caractéristiques habituelles des nanoparticules d'argent en solution, c'est à dire une résonance centrée à une longueur d'onde  $\lambda_{RPS}$  comprise entre 400 nm et 430 nm selon

numéro de l'échantillon	Rayon du cœur $R_1$ (nm)	épaisseur de la coquille $R_2 - R_1$ (nm)	$\frac{R_2}{R_1}$
1	$22,5 \pm 7,0$	$14,0 \pm 2,0$	1,6
2	$15,5 \pm 4,0$	$14,0 \pm 2,0$	1,9
3	$8,5 \pm 1,0$	$15,5 \pm 1,0$	2,8
4	$6,5 \pm 1,0$	$14,5 \pm 1,0$	3,2
5	$7,0 \pm 1,0$	$21,0 \pm 1,0$	4,0
6	$7,0 \pm 1,0$	$27,5 \pm 2,0$	4,9

TABLE 5.2: Dimensions caractéristiques des différents échantillons  $Ag@SiO_2$  étudiés.

les échantillons [59]. Les images en microscopie TEM illustrent la structure cœur-coquille des nanoparticules synthétisées, et ont permis une étude statistique des cœurs d'argent et des coquilles (les résultats de cette étude statistique sont regroupés dans la table 5.2).

### 5.3.2.2 Montage expérimental

Pour réaliser les expériences pompe-sonde sur ces échantillons, nous avons utilisé le système à deux couleurs avec pour source le laser Ti :Saphir fabriqué au sein de notre équipe. Le faisceau de pompe est fourni directement par la source laser femtoseconde à  $\lambda_{pompe} = 850$  nm, et le faisceau de sonde est obtenu par doublage de fréquence pour pouvoir détecter le changement de transmission à une longueur d'onde  $\lambda_{sonde} = 425$  nm proche de  $\lambda_{RPS}$ . La puissance du faisceau de pompe utilisée lors de nos différentes expériences est de 70 mW, pour une cadence de répétition de 76 MHz (soit une énergie par impulsion de 0,9 nJ)

## 5.3.3 Calcul théorique des modes de vibration d'une particule $Ag@SiO_2$

### 5.3.3.1 Modes radiaux propres de vibration

Afin d'étudier l'influence de l'encapsulation sur les fréquences de vibrations du mode ( $l = 0, m = 0$ ) d'une sphère, il convient de calculer, grâce au formalisme décrit dans la section 5.1.3, les amplitudes et les fréquences  $\omega_{Ag@SiO_2}$  de ces modes de vibration pour les particules  $Ag@SiO_2$ . Ces fréquences de vibration calculées sont normalisées à la fréquence  $\omega_{Ag}$  du mode radial fondamental pour une sphère d'argent de la taille du cœur dans une solution d'éthanol. On définit pour cela leur fréquence réduite (ou la période réduite) qui s'écrit  $\omega_{réduite} = \frac{\omega_{AgSiO_2}}{\omega_{Ag}}$  (et de manière similaire  $T_{réduite} = \frac{T_{AgSiO_2}}{T_{Ag}} = \frac{1}{\omega_{réduite}}$ ). Pour étudier l'effet d'encapsulation en nous affranchissant des effets de taille, nous avons étudié les variations des fréquences réduites en fonction du rapport  $\frac{R_2}{R_1}$  (ce qui revient à s'intéresser à la modification qu'apporte l'épaisseur de la coquille de silice aux modes de vibrations radiaux d'un système cœur-coquille par rapport aux mêmes modes de vibration du cœur sans coquille).

Le calcul des périodes réduites a été réalisé numériquement en résolvant l'équation 5.21 pour  $p = 1$  (c'est-à-dire pour un système cœur-coquille), une matrice d'éthanol et un contact parfait entre le cœur et la coquille. Le résultat de ces calculs pour les quatre premiers modes radiaux de vibration est présenté figure 5.8.

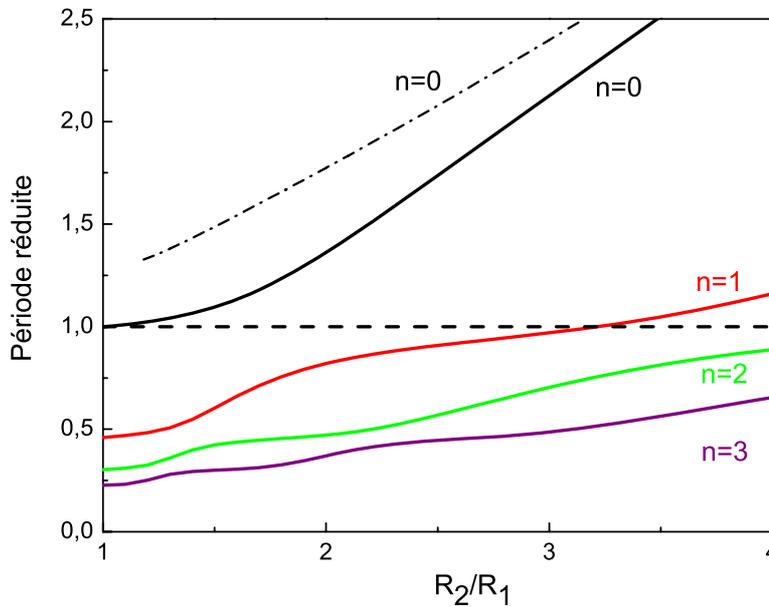


FIGURE 5.8: Période réduite des quatre premiers modes radiaux d'une nanoparticule  $Ag@SiO_2$  dans l'éthanol. La courbe noir en tirets-points représente les périodes de vibrations du mode radial fondamental d'une coquille seule, et la droite en tirets noirs indique la période de vibration fondamentale du cœur d'argent seul, découplé de la coquille.

Comme décrit précédemment dans des études de systèmes bimétalliques [130, 131], la période réduite du mode de respiration fondamental (de plus basse fréquence) augmente avec l'épaisseur de la coquille. En effet, pour une grande épaisseur, on tend vers la période du mode de vibration d'une coquille seule (courbe noire  $n = 0$  en tirets-points sur la figure 5.8). Pour déterminer les modes préférentiellement excités et détectés lors d'une expérience pompe-sonde, il faut, comme spécifié à la section 5.1.5, calculer le déplacement initial puis projeter l'amplitude des modes calculés.

### 5.3.3.2 Déplacement initial lors d'une expérience pompe-sonde

Lors d'une expérience pompe-sonde sur des nanoparticules  $Ag@SiO_2$ , l'impulsion de pompe est absorbée uniquement par le cœur d'argent. L'échauffement rapide de la nanoparticule sur un temps court devant les périodes de vibration des modes radiaux, crée une contrainte thermique dans la partie métallique. En considérant de plus que le coefficient de dilatation thermique de l'argent est bien plus grand que celui de la silice, et que la diffusion thermique

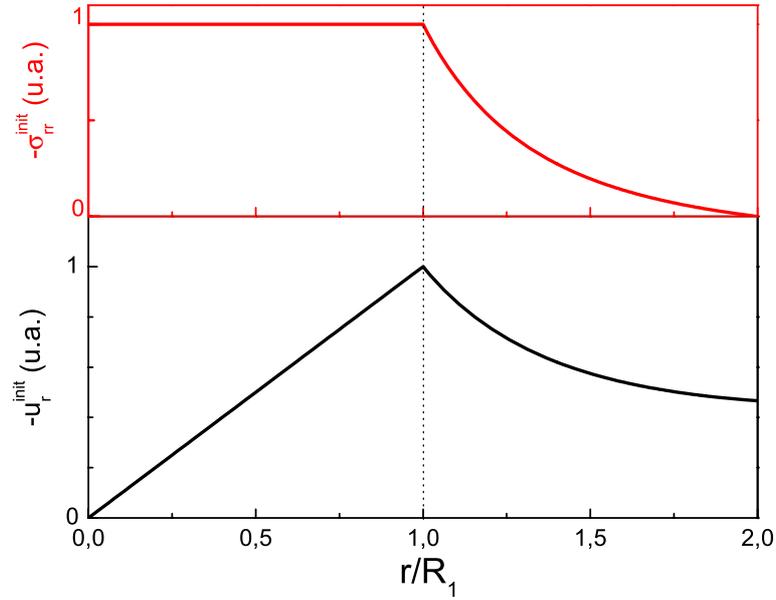


FIGURE 5.9: Déplacement et contrainte initiales pour une particule  $Ag@SiO_2$  avec  $\frac{R_2}{R_1} = 2$ .

du cœur d'argent vers la coquille de silice s'effectue sur des échelles de temps longues par rapport à nos expériences [69], on peut supposer que la contrainte thermique initiale est localisée dans le cœur. Cette contrainte peut être modélisée par un terme supplémentaire dans l'équation de Hooke (équation 5.15). On réécrit donc cette loi de la manière suivante :

$$\sigma_{rr}^{j,init} = (\lambda_j + 2\mu_j) \frac{du_j^{init}}{dr} + 2\lambda_j \frac{u_j^{init}}{r} + \sigma_{rr}^{j,th} \quad (5.26)$$

où l'on a noté  $\sigma^{th}$  la contribution thermique à la contrainte radiale initiale. Cette contrainte correspond à une compression initiale de la nanoparticule par rapport à sa nouvelle configuration d'équilibre, et peut s'écrire :

$$\sigma_{rr}^{j,th} = \frac{-\alpha_j E_j}{1 - 2\nu_j} \Delta T_j \quad (5.27)$$

où  $E_j$  est le module de Young du matériau  $j$ ,  $\nu_j$  son coefficient de Poisson,  $\alpha_j$  son coefficient d'expansion thermique et  $\Delta T_j$  l'élévation de température initiale.

En écrivant les conditions aux limites pour les nanoparticules  $Ag@SiO_2$  à partir de l'équation 5.21, 5.26 et 5.27, on obtient le déplacement et la contrainte initiale radiale présentées figure 5.9 [115].

### 5.3.3.3 Projection des conditions initiales et détermination de l'amplitude de vibrations des différents modes observés lors d'une expérience pompe-sonde

En effectuant le calcul du déplacement initial pour les différentes épaisseurs de coquille considérées, et en projetant cette condition initiale sur la base des modes propres obtenus précédemment, on obtient l'amplitude respective des modes de vibration excités. On représente sur la figure 5.10 les résultats de ce calcul pour trois épaisseurs de coquille différentes  $\frac{R_1}{R_2} = 1$ ,  $\frac{R_1}{R_2} = 3$  et  $\frac{R_1}{R_2} = 10$ .

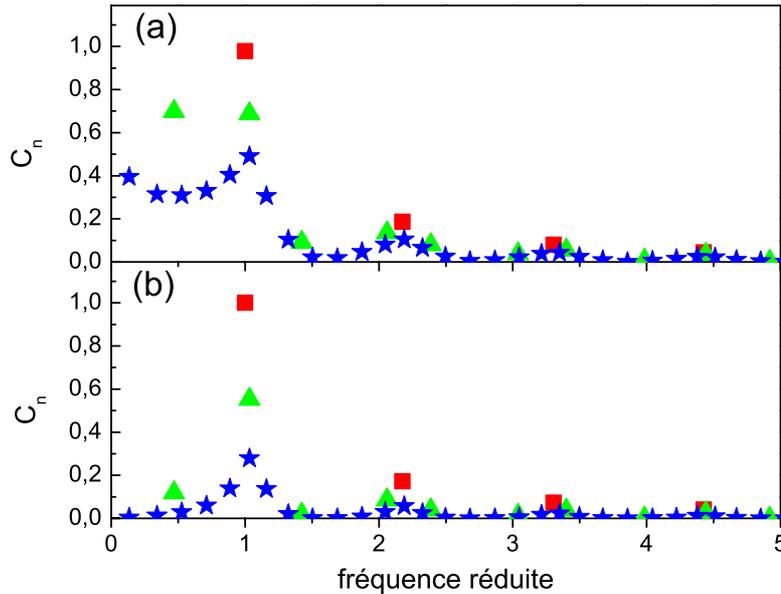


FIGURE 5.10: Amplitude des modes de vibrations radiaux d'un système  $Ag@SiO_2$  dans l'éthanol, pour différentes épaisseurs de coquille  $\frac{R_1}{R_2} = 1$  (carrés rouges),  $\frac{R_1}{R_2} = 3$  (triangles verts) et  $\frac{R_1}{R_2} = 10$  (étoiles bleues), en prenant en compte le processus d'excitation (a) et les processus d'excitation et de détection (b). Pour chaque rapport  $\frac{R_1}{R_2}$ , l'ordre des modes  $n$  est croissant avec la fréquence réduite.

Le mode de vibration excité avec l'amplitude la plus grande n'est pas le mode  $n = 0$  pour toutes les épaisseurs de coquille, mais plutôt le mode de vibration dont la fréquence est la plus proche de la fréquence de vibration du cœur seul en matrice (c'est-à-dire une fréquence réduite proche de l'unité). On voit ainsi que pour  $\frac{R_1}{R_2} = 10$ , le mode de vibration radial d'amplitude la plus grande est le mode  $n = 6$ . Cela s'explique par le fait que ces modes de vibration sont ceux qui concentrent le déplacement majoritairement dans le cœur de la particule  $Ag@SiO_2$ , et qui sont donc les modes les plus proches du déplacement initial.

Afin de modéliser plus précisément les résultats de nos expériences, il faut considérer également l'influence du processus de détection sur l'amplitude des modes observés. Pour prendre en compte le fait que les modes détectés sont ceux associés au plus grand changement de volume [117, 102, 115] (cf 5.1.5),

les amplitudes des modes de vibration excités sont pondérées par le changement de volume de métal qui leur est associé. Cela permet, comme présenté figure 5.10 (b), de discriminer les différents modes dont l'amplitude d'excitation est relativement similaire (comme les modes  $n = 0$  et  $n = 1$  pour  $\frac{R_2}{R_1} = 3$ ). On prévoit ainsi les vibrations qui devraient être excitées et détectées avec la plus grande efficacité lors de nos expériences pompe-sonde, en fonction de l'épaisseur de la coquille (figure 5.11). Il est attendu un changement progressif de l'ordre du mode de vibration excité et détecté suivant l'augmentation de l'épaisseur de la coquille.

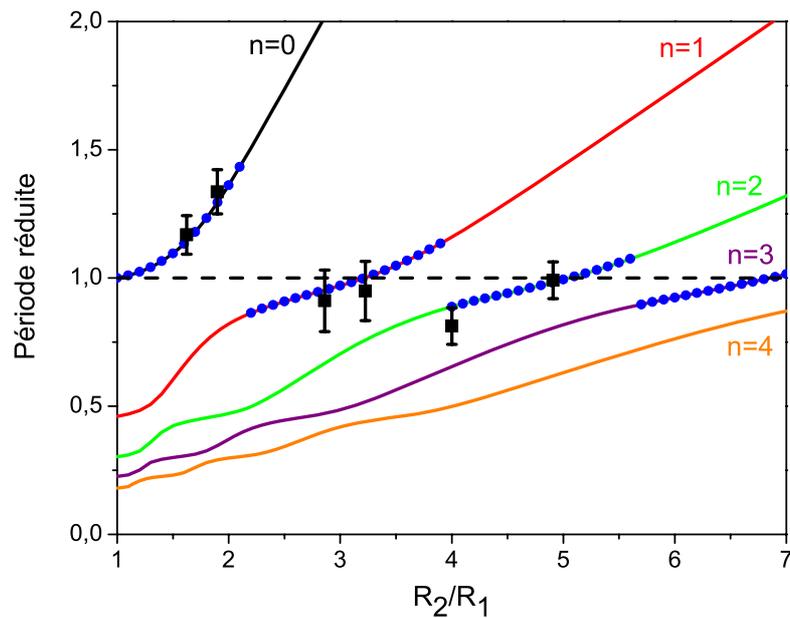


FIGURE 5.11: Comparaison entre les périodes réduites de vibration expérimentales (carrés noirs) et les périodes de vibrations calculées théoriquement. Les modes radiaux de plus grande amplitude, en considérant la sélectivité des processus d'excitation et de détection, sont représentés par des points bleus.

#### 5.3.4 Résultats expérimentaux

Les expériences pompe-sonde ont été conduites sur les six échantillons présentés. Un exemple de signal obtenu est tracé sur la figure 5.12. La méthode d'analyse des vibrations à partir du changement de transmission acquis expérimentalement est le même que celle décrite à la section 5.1.5. Les résultats expérimentaux sont résumés sur la figure 5.11.

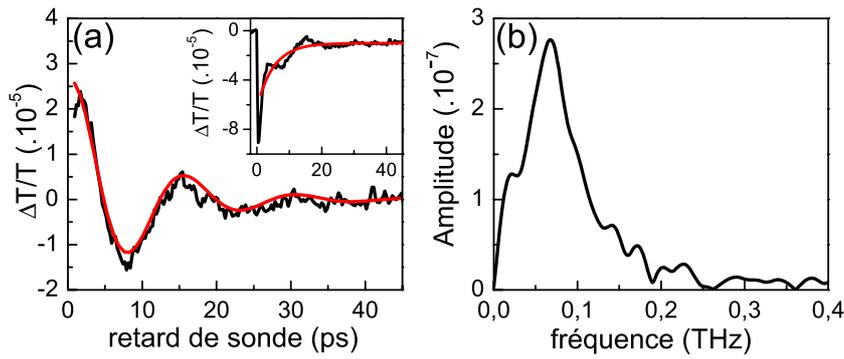


FIGURE 5.12: (a) Signal oscillant (noir) et son ajustement (rouge) obtenu à partir du signal  $\frac{\Delta T}{T}(t)$  (insertion) de l'échantillon 4 avec une configuration pompe-sonde 750 nm-425 nm. (b) FFT du signal oscillant, donnant la fréquence du mode de vibration.

### 5.3.5 Discussion et conclusion

Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec nos prédictions théoriques. Ils permettent de montrer que le mode de vibration excité et détecté préférentiellement n'est pas le mode fondamental du système couplé, mais celui dont la période est la plus proche de la période de vibration du cœur seul.

La variation de la période de vibration par rapport à la vibration du cœur métallique seul peut cependant atteindre jusqu'à 40% pour un système couplé, si ce contact est parfait entre le cœur et la coquille. Comme pour nos échantillons l'excitation des vibrations ne se fait qu'au niveau du cœur métallique, une absence de contact entre les parties d'un système cœur-coquille réduirait les vibrations de ce système à la vibration du cœur seul avec une période indépendante de la coquille [124, 132]. L'observation d'une déviation de la période de vibration du mode radial mesurée par rapport à celle du cœur seul est donc un moyen de tester au moins qualitativement le contact entre les différentes parties d'un système nanométrique multicouche. Ainsi, nos expériences permettent de déduire un contact mécanique de bonne qualité entre le cœur et la coquille des échantillons  $Ag@SiO_2$  testés. De manière intéressante, cela n'était pas le cas dans des expériences précédentes sur des nano-couronnes [124], démontrant ainsi l'importance du mode de synthèse des nanoparticules cœur-coquille sur les propriétés mécaniques de leurs interfaces internes.

#### 5.4 EFFETS D'ENCAPSULATION ET DE FORME : ÉTUDE DES VIBRATIONS DE NANO-BÂTONNETS D'OR RECOUVERTS DE PALLADIUM

##### 5.4.1 Contexte

La situation est très différente lorsque les deux composants d'une nanoparticule peuvent être excités par les impulsions laser pompe. C'est notamment le cas pour des particules bimétalliques [106, 107, 131]. Nous nous sommes donc intéressés aux modes de vibrations de nano-bâtonnets d'or recouvert de palladium. Ces particules n'étant pas sphériques, les modes de vibrations excités sont deux modes de vibration quasiment indépendants [101, 133] : un premier mode de vibration d'extension-compression principalement selon le grand axe du nano-bâtonnet, dit mode d'extension, et un second mode radial de vibration, quasiment uniforme perpendiculairement au grand axe, dit mode de respiration.

Nous montrerons que l'encapsulation par du palladium modifie de façon différente les périodes de vibration des modes d'extension et de respiration, et que cette modification nous renseigne sur la distribution du dépôt de palladium sur les nano-bâtonnets. Nous décrirons dans la suite les échantillons, les différents résultats expérimentaux obtenus, puis nous verrons comment la modification des périodes expérimentalement observée des modes d'extension et de respiration des nano-bâtonnets peut être modélisée et interprétée.

##### 5.4.2 Échantillons et paramètres expérimentaux

###### 5.4.2.1 Échantillons

Les échantillons de nano-bâtonnets d'or recouverts de palladium ( $Au@Pd - NBs$ ) ont été synthétisés dans le groupe "Colloid Chemistry" de l'université de Vigo à partir d'une unique solution de nano-bâtonnets d'or ( $Au - NBs$ ) de rapport d'aspect  $\eta = 3,5$ . Cette dernière a été réalisée à partir de la méthode de croissance des graines ("seeded growth method") [134] par réduction de  $HAuCl_4$  par de l'acide ascorbique en présence d'hexadecyltriméthylammonium bromide (CTAB) et de  $AgNO_3$ . Le dépôt de palladium a été effectué en solution aqueuse contenant du CTAB,  $Na_2PdCl_4$  et de l'acide ascorbique [135], pour différents ratios molaires  $\frac{[Pd^{2+}]}{[Au^0]}$  (voir table 5.3). Après trente minutes de réaction à 27 °C, les échantillons ont été centrifugés et dispersés dans l'eau. La figure 5.13 montre que des systèmes cœur-coquille  $Au@Pd$  ont été formés, avec différentes épaisseurs de palladium et une forme de bâtonnets similaire aux nano-bâtonnets initiaux.

La quantité de palladium déposée a été estimée de la manière suivante :

- une estimation du volume de palladium déposé a été effectuée pour l'échantillon contenant le plus de palladium (échantillon f, voir table 5.3) en comparant ses dimensions moyennes avec celles des nano-bâtonnets d'or seuls (échantillon a), en supposant que la section des bâtonnets est cylindrique,

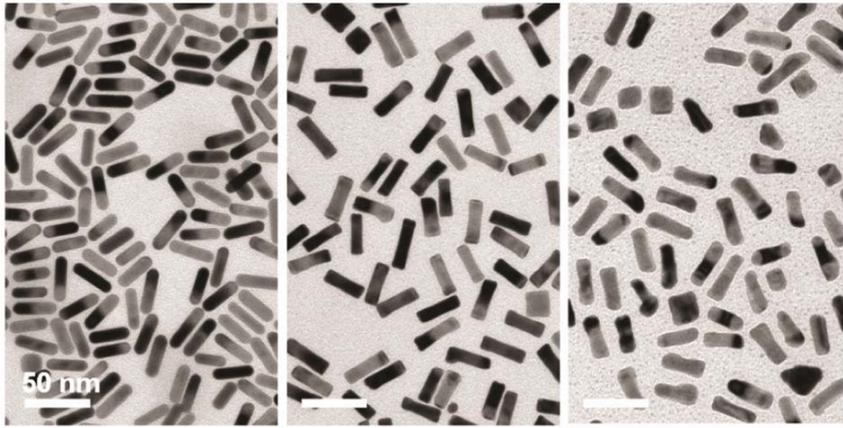


FIGURE 5.13: Images de microscopie TEM des échantillons  $Au@Pd - NBs$  des échantillons **a**, **c** et **e** (de gauche à droite).

Échantillon	$\frac{[Pd^{2+}]}{[Au^0]}$	Longueur $L$ (nm)	Largeur $l$ (nm)	Rapport d'aspect $\eta = \frac{L}{l}$	$\frac{V_{Pd}}{V_{Au}}$ estimé	épaisseur de Pd estimée $e$ (nm)
Au-NBs <b>a</b>	0	$33,7 \pm 2,4$	$9,7 \pm 0,7$	$3,5 \pm 0,3$	0	0
Au@Pd-NBs <b>b</b>	0,11	$32,6 \pm 2,8$	$9,5 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,4$	$0,05 \pm 0,04$	$0,11 \pm 0,08$
<b>c</b>	0,22	$33,4 \pm 2,8$	$9,8 \pm 0,8$	$3,4 \pm 0,4$	$0,11 \pm 0,07$	$0,23 \pm 0,15$
<b>d</b>	0,44	$34,9 \pm 2,9$	$10,6 \pm 0,9$	$3,3 \pm 0,4$	$0,21 \pm 0,15$	$0,44 \pm 0,29$
<b>e</b>	0,89	$33,7 \pm 3,2$	$11,1 \pm 1,1$	$3,0 \pm 0,4$	$0,43 \pm 0,30$	$0,85 \pm 0,53$
<b>f</b>	1,78	$34,2 \pm 3,6$	$13,4 \pm 1,9$	$2,5 \pm 0,4$	$0,86 \pm 0,60$	$1,55 \pm 0,92$

TABLE 5.3: Caractéristiques des différents échantillons étudiés : rapport de concentration  $\frac{[Pd^{2+}]}{[Au^0]}$  utilisé lors de la synthèse, statistiques de taille issues de l'étude des images de microscopie TEM, fraction volumique de palladium et épaisseur correspondante pour une couverture uniforme de palladium.

- le volume de palladium déposé pour les échantillons **b-e** a été ensuite estimé en supposant que le volume de palladium est proportionnel à sa concentration initiale lors de la synthèse.

Les résultats sont résumés dans la table 5.3.

Pour valider cette approche, des études de microscopie TEM à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (STEM-XEDS) ont été réalisées. Elles ont permis de montrer que le palladium forme bien une coquille autour du nano-bâtonnet d'or, et non un alliage. Cette caractérisation a permis de mesurer la fraction atomique de palladium par rapport à l'or pour l'échantillon **d** et **f**. Les résultats obtenus se sont avérés en bon accord avec les prédictions de rapport volumique effectuées à partir de l'analyse décrite ci dessus.

Par ailleurs une étude de microscopie TEM à haute résolution a été effectuée pour caractériser la structure cristalline des nanoparticules. En effet, la cristallinité des nano-bâtonnets et l'orientation de leurs axes propres par rapport à leur axe cristallin jouent un rôle important pour leurs vibrations [102, 133]. Il ressort de ces caractérisations que les nano-bâtonnets d'or sont monocristallins d'axe [100], et que la croissance du palladium sur l'or se fait de manière épitaxiale [136].

Les spectres linéaires d'absorption de ces différents échantillons sont représentés sur la figure 5.14. Les nano-bâtonnets d'or présentent deux résonances plasmon de surface à  $\lambda_{RPS1} = 530$  nm (transverse) et  $\lambda_{RPS2} = 750$  nm (longitudinale), comme attendu pour des nano-objets de forme allongé (voir 1.1.4). Les positions de ces résonances correspondent à celles attendues pour le rapport d'aspect des nano-bâtonnets d'or étudiés [137].

L'ajout du palladium modifie la réponse optique linéaire [138], principalement en élargissant la résonance plasmon de surface. Ceci est dû à l'effet de la constante diélectrique du palladium qui présente une partie imaginaire élevée dans le domaine de longueurs d'onde considéré [139]. Pour des quantités importantes de palladium, les résonances tendent à disparaître du fait de leur large amortissement (voir le spectre d'absorption de l'échantillon f sur la figure 5.14).

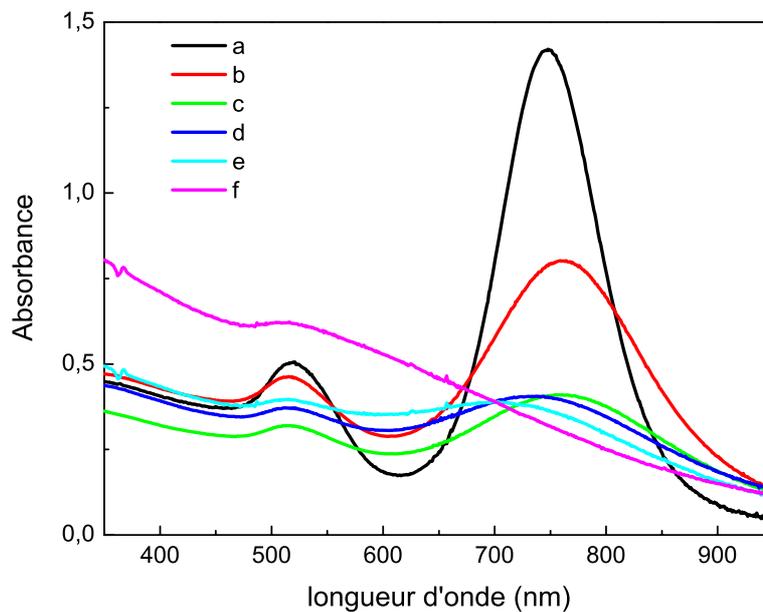


FIGURE 5.14: Spectres linéaires d'absorption des différents échantillons de  $Au@Pd - NBs$  étudiés.

#### 5.4.2.2 Paramètres expérimentaux

Les expériences pompe-sonde ont été réalisées grâce au montage expérimental utilisant la chaîne amplifiée et l'OPA. La longueur d'onde de pompe

est  $\lambda_{pompe} = 400$  nm, et celle de sonde est  $\lambda_{sonde} = 700$  nm afin de détecter un changement de transmission proche de la résonance plasmon de surface longitudinale. La puissance de pompe varie entre 500  $\mu$ W et quelques mW pour une cadence de la source laser égale à 250 kHz (soit une énergie par impulsion entre 2 nJ et  $\simeq 10$  nJ).

### 5.4.3 Résultats expérimentaux

Sur la figure 5.15a et 5.15b sont présentés les signaux acquis lors des expériences pénétrées sur les échantillons **a** et **e** respectivement.

On distingue clairement sur ces signaux les deux modes de vibration des nano-bâtonnets : le mode de respiration qui oscille à la période  $T_{resp}$  la plus courte, et le mode d'extension, qui oscille à la période longue  $T_{ext}$ . Les ajustements des signaux sont effectués grâce à une fonction de la forme :

$$S_{exp}(t) = Ae^{-\frac{t}{\tau_1}} + Be^{-\frac{t}{\tau_2}} + Ce^{-\frac{t}{\tau_3}} \cos\left(\frac{2\pi t}{T_1} + \phi_1\right) + De^{-\frac{t}{\tau_4}} \cos\left(\frac{2\pi t}{T_2} + \phi_2\right) + E$$

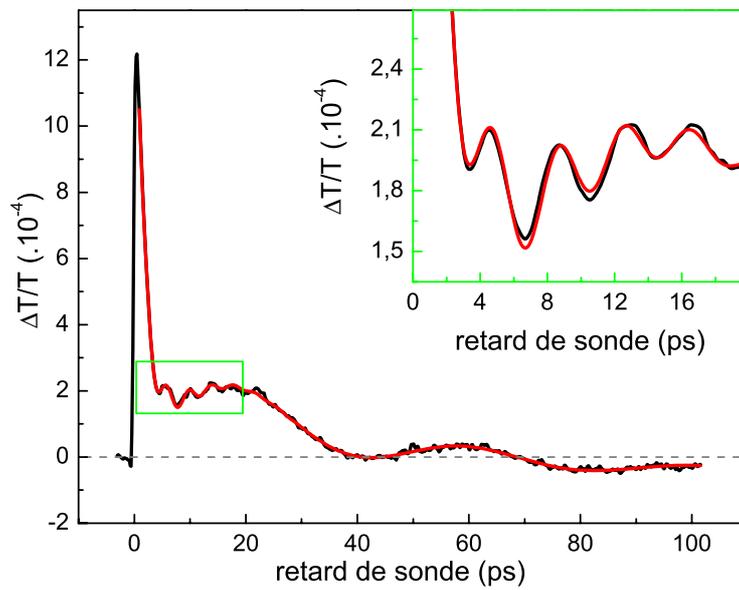
La première exponentielle décroissante modélise la perte d'énergie des électrons vers le réseau, la deuxième la perte d'énergie du réseau vers le solvant. Les deux oscillations amorties modélisent respectivement les oscillations du mode de respiration et d'extension. La constante  $E$  reproduit le plateau observé sur nos échelles de temps de mesure, probablement lié à l'échauffement local du solvant (qui se traduit par un changement de son indice et donc de la réponse optique des nanoparticules [69]).

Nous nous intéressons aux périodes de vibration de ces différents échantillons. Les valeurs extraites des ajustements sont résumées dans la table 5.4.

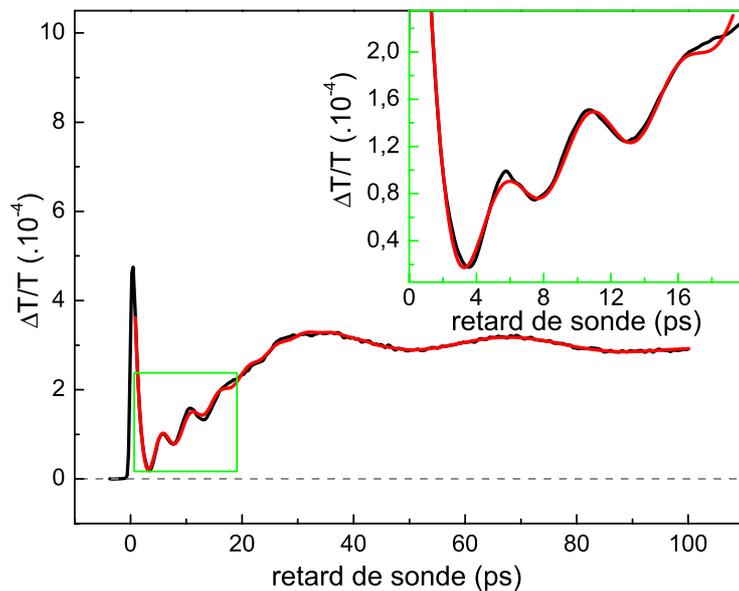
Échantillon	$T_{resp}$ (ps)	$T_{ext}$ (ps)
a	$3,90 \pm 0,01$	$40,5 \pm 1,0$
b	$4,0 \pm 0,1$	$38,5 \pm 1,0$
c	$4,2 \pm 0,2$	$40,5 \pm 1,0$
d	$3,9 \pm 0,2$	$38,0 \pm 2,0$
e	$4,8 \pm 0,2$	$36,5 \pm 1,5$
f	$5,2 \pm 0,2$	$35,5 \pm 1,0$

TABLE 5.4: Résumé des périodes mesurées pour les différents échantillons.

En première approximation, les modes de vibrations de nos particules peuvent être modélisés en les assimilant à des cylindres de rapport d'aspect  $\eta$  très grand. Les périodes de vibration d'extension et de respiration peuvent alors être calculées analytiquement et sont directement proportionnelles respectivement à la longueur  $L$  et à la largeur  $l$  du cylindre [140, 101] :



(a)



(b)

FIGURE 5.15: Signal de variation de transmission expérimental (en noir) et son ajustement (en rouge) pour l'échantillon a (figure (a)) et e (figure (b)). On observe sur ces signaux les vibrations du mode extensionnel (période longue) et de respiration (période courte). En insert : zoom sur la partie du signal expérimental encadrée en vert.

$$\begin{cases} T_{ext} = 2L\sqrt{\frac{\rho}{E}} \\ T_{resp} = \frac{\pi l}{\tau} \sqrt{\frac{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}{E(1-\nu)}} \end{cases} \quad (5.28)$$

où  $E$  est le module d'Young du matériau,  $\nu$  son coefficient de Poisson,  $\rho$  sa densité et  $\tau$  la plus petite racine de l'équation  $\tau J_0(\tau) = (1 - 2\nu) / (1 - \nu) J_1(\tau)$ , avec  $J_0$  et  $J_1$  fonctions de Bessel. La cristallinité a une forte influence sur  $T_{ext}$  et  $T_{resp}$ ,  $E$  variant suivant la direction cristalline considérée. On obtient pour l'or, dans la direction de croissance [100],  $E_{[100]} = 42$  GPa [141]. Cette modélisation conduit à des périodes  $T_{ext} = 45,7$  ps et  $T_{resp} = 5,7$  ps. Ces valeurs diffèrent des valeurs expérimentales de 10% et 30% respectivement, notamment à cause de l'approximation de grand rapport d'aspect utilisée pour établir l'équation 5.28.

On remarque dans les résultats présentés table 5.4 que la période de respiration augmente globalement avec l'ajout de palladium sur le nano-bâtonnets d'or, alors que la période d'extension diminue. Sachant que l'on excite et que l'on détecte le système bimétallique dans son ensemble, le premier résultat peut être interprété de manière simple par le fait que l'ajout de palladium est comparable à un élargissement des bâtonnets (augmentation de  $l$ ), ce qui provoquerait un allongement de la période de vibration (équation 5.28).

Ce même raisonnement ne peut pas être appliqué à la période de vibration d'extensions. En effet, au vu de la proportionnalité entre  $T_{ext}$  et  $L$  (équation 5.28), un allongement des bâtonnets devrait se traduire par une augmentation de la période de vibration d'extension, ce qui est contraire aux observations expérimentales. Il faut donc proposer une modélisation plus complète pour expliquer les résultats expérimentaux.

#### 5.4.4 Modélisation et comparaison avec la théorie.

Pour interpréter ces expériences, la réponse acoustique d'un nano-objet de forme donnée a été modélisé au sein de l'équipe en utilisant une méthode numérique de calcul par éléments finis (logiciel COMSOL Multiphysics).

Les nano-bâtonnets d'or ont été modélisés par des cylindres d'extrémité hémisphérique. La couche de palladium est supposée de forme cylindrique, et différentes localisations de ce métal déposé ont été testées (voir figure 5.16). Le palladium et l'or sont supposés comme monocristallins avec la direction [100] dirigée selon le grand axe des bâtonnets, conformément aux observations par microscopie électronique.

Les périodes calculées pour les bâtonnets d'or sans palladium sont  $T_{ext} = 41,9$  ps et  $T_{resp} = 4,1$  ps, ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales ( $T_{ext} = (40,5 \pm 0,8)$  ps et  $T_{resp} = (3,92 \pm 0,07)$  ps). Le léger désaccord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales peut s'expliquer par la sélectivité en rapport d'aspect par le processus de détection optique. En effet, l'utilisation d'un faisceau de sonde à  $\lambda_{sonde}$  conduit à la sélection d'une population de nano-bâtonnets dont la résonance plasmon de surface a son maximum  $\lambda_{RPS}$  proche de  $\lambda_{sonde}$ . Dans notre expérience, les impulsions de sonde

à  $\lambda_{sonde} = 700$  nm (pour  $\lambda_{RPS} \simeq 730$  nm) induisent une sélection de nano-bâtonnets de rapport d'aspect  $\eta$  plus faible que le rapport d'aspect moyen de la solution (qui est le rapport d'aspect utilisé pour les calculs). Cela a été vérifié en réitérant l'expérience pompe-sonde sur les nano-bâtonnets d'or sans palladium avec  $\lambda_{sonde} = 860$  nm ( $\lambda_{sonde} > \lambda_{RPS}$ ) : les résultats expérimentaux  $T_{ext} = (42,2 \pm 1,2)$  ps et  $T_{resp} = (3,6 \pm 0,2)$  ps obtenus lors de cette expérience montrent que dans le cas  $\lambda_{sonde} > \lambda_{RPS}$ , on sélectionne une population de nano-bâtonnets d'or de plus grand rapport d'aspect que le rapport d'aspect moyen.

Les calculs réalisés pour différentes épaisseurs de palladium sont présentés figure 5.16.

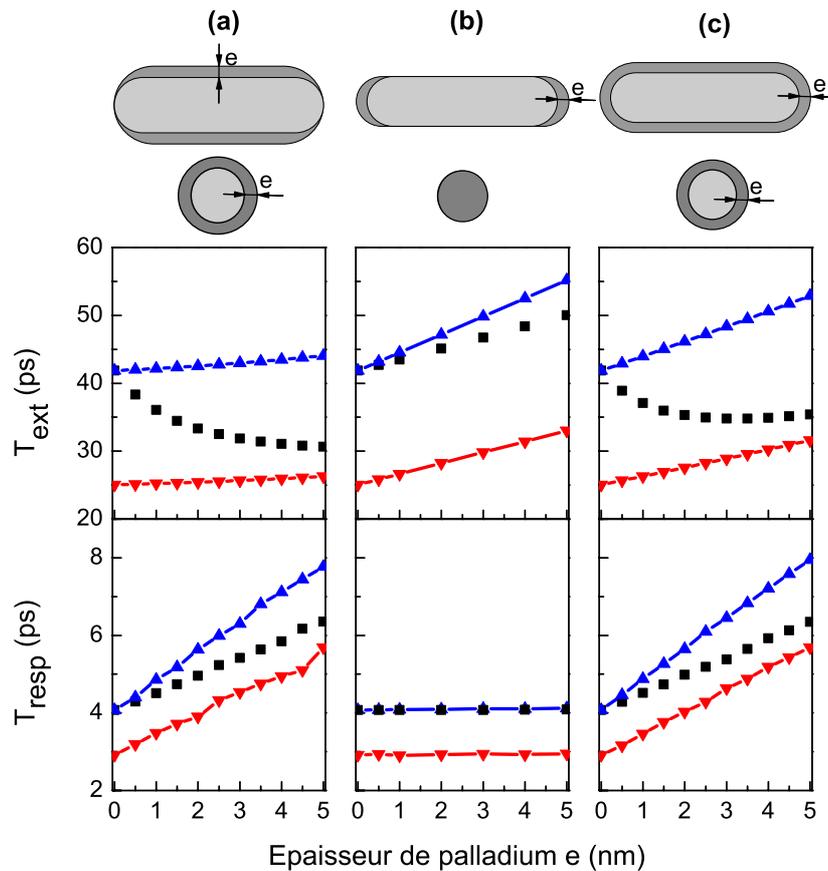


FIGURE 5.16: Période calculées des modes de vibration d'extension et de respiration pour  $Au@Pd - NBs$  (carré noirs) selon différents modèles de déposition de palladium : dépôt sur la surface latérale du nano-bâtonnet (a), sur les extrémités (b) ou uniforme (c). Les périodes sont calculées pour des nano-bâtonnets d'or pur et de palladium pur de même forme et de même taille que le système composite (triangles bleus et rouges respectivement).

Afin de déterminer l'influence de la répartition du palladium sur les modes de vibrations, les simulations ont été réalisées pour trois distributions du dépôt

sur les nano-bâtonnets d'or : un dépôt sur les surfaces latérales (5.16a), un dépôt sur les extrémités (5.16b) et un dépôt uniforme (5.16c). Comme référence, les modes de vibration de nano-bâtonnets d'or pur et de palladium pur de même taille et de même forme que l'ensemble  $Au@Pd - NBs$  ont aussi été calculés (triangles bleus et rouges respectivement sur la figure 5.16). Les périodes de vibration de l'or sont plus grandes que celle du palladium à cause d'une densité plus grande et de constantes élastiques plus faibles que celles du palladium. Les évolutions des périodes de vibration de ces nano-bâtonnets mono-métalliques suivent le comportement attendu, c'est à dire un allongement du bâtonnet ou son épaissement augmentent respectivement  $T_{ext}$  et  $T_{resp}$  (équation 5.28). Ceci n'est plus le cas pour le système composite  $Au@Pd - NBs$ , où le dépôt de matière (Pd) induit une diminution de  $T_{ext}$  (à la différence du cas mono-métallique) et une augmentation de  $T_{resp}$ .

La diminution de la période d'extension des échantillons est due à la nature bimétallique des échantillons et en particulier à la modification des constantes élastiques de l'ensemble, engendrée par la présence du palladium : dans le cas d'une déposition uniforme (figure 5.16c) ou d'une déposition sur la surface latérale (figure 5.16a), la période d'extension des échantillons  $Au@Pd - NBs$  dévie de celle des nano-bâtonnets d'or et se rapproche rapidement de celle d'un bâtonnet de palladium dès le début du dépôt. L'effet de la modification des constantes élastiques lors du dépôt balance celui dû à l'allongement du bâtonnet (figure 5.16b).

L'évolution de la période de vibration du mode de respiration est en revanche bien expliquée par l'épaississement des bâtonnets (figure 5.16a et c). La période de respirations des échantillons  $Au@Pd - NBs$  augmente avec le dépôt de Pd, encadrée par l'augmentation de la période de ce même mode pour des bâtonnets d'or et de palladium pur.

On peut à présent comparer les périodes déterminées expérimentalement avec les calculs théoriques. Cette comparaison est effectuée sur la figure 5.17, qui fait apparaître les points expérimentaux et les périodes calculées grâce aux différents modèles décrits précédemment en fonction du volume de palladium déposé. Le modèle qui suppose un dépôt de palladium uniquement sur les extrémités du bâtonnet (cercles verts) ne reproduit pas l'évolution expérimentale des périodes de vibration en fonction de l'épaisseur de palladium déposée. Les deux autres modèles (dépôt sur la surface latérale et/ou aux extrémités) sont par contre en bon accord. Cette répartition du palladium est en accord avec celle déduite des études de microscopie électronique. En revanche, la mesure des périodes de vibration n'est dans notre cas pas assez précise pour distinguer entre une déposition de palladium uniforme et une déposition de palladium sur la surface latérale des bâtonnets. En effet, la faible quantité de palladium déposée sur les nano-bâtonnets d'or dans nos échantillons ne nous permet pas d'accéder à un régime pour lequel la différence de période pour ces deux dépositions deviendrait importante. Les mesures des propriétés vibrationnelles permettent cependant d'estimer la quantité de palladium déposée, même lorsque celle-ci est très faible.

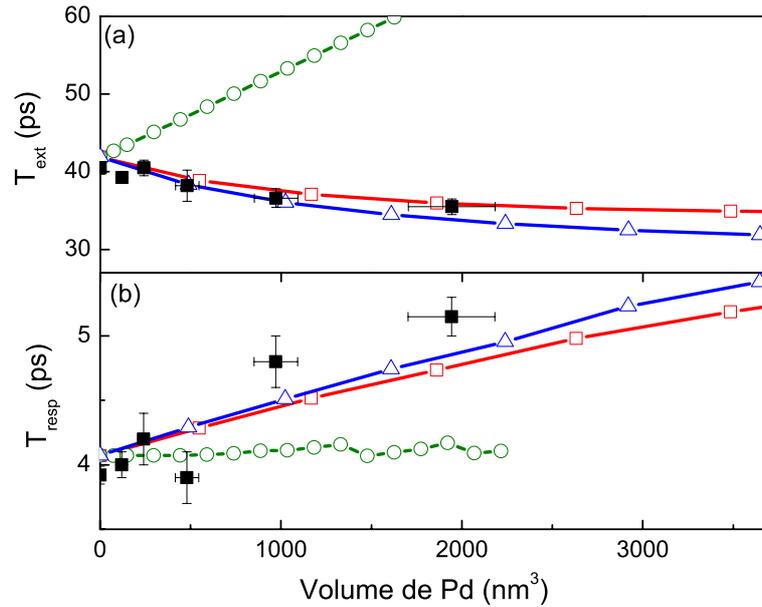


FIGURE 5.17: Comparaison entre les valeurs expérimentales (carré noirs) des modes de respiration (a) et d'extension (b) et leurs valeurs calculées pour un dépôt de palladium sur les cotés du bâtonnet (triangles bleus, voir figure 5.16a), sur les extrémités (cercles verts, voir figure 5.16b) ou uniforme (carrés rouges, voir figure 5.16c).

#### 5.4.5 Conclusion

L'étude expérimentale et la modélisation des modes de vibration acoustiques de respiration et d'extension d'un nano-bâtonnet d'or recouvert de palladium en fonction de l'épaisseur de palladium déposée a permis d'expliquer l'évolution a priori contre-intuitive des périodes de ces modes de vibration. Le palladium déposé sur la surface du bâtonnet induit une augmentation des constantes élastiques de l'objet, ainsi que son allongement. Le premier effet domine pour des quantités faibles de palladium, conduisant à une diminution de la période du mode extentionnel. Par contre, la période du mode de respiration augmente avec le dépôt de palladium, en conséquence de l'augmentation du diamètre du bâtonnet que cela provoque. Ces variations permettent d'estimer la quantité de palladium déposé sur l'or.

L'étude de ces modes de vibration pour un système inhomogène bimétallique par spectroscopie pompe-sonde peut constituer ainsi un moyen optique, sans contact et non destructif, pour déterminer la quantité de métal déposée et avoir des informations sur sa répartition.

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Le travail décrit dans cette thèse a été consacré à l'étude des réponses électroniques et vibrationnelles de nanoparticules à base de métaux. Deux thèmes principaux ont été développés, d'une part l'effet de la réduction de taille sur des nanoparticules mono-métalliques, dans un régime de très faibles tailles, inférieures à 2-3 nm, encore très peu étudiées, et d'autre part l'impact du couplage entre composants de nanoparticules hybrides à base de métal : métal-semi-conducteur, -diélectrique ou -métal. Les études expérimentales ont été réalisées en utilisant une des technique de type pompe-sonde résolue en temps avec différentes source laser femtoseconde, adaptées en termes de résolution temporelle ou de longueur d'onde disponibles aux mesures envisagées.

Dans les nanoparticules hybrides nous nous sommes tout d'abord intéressés au transfert de charge et d'énergie dans des composés métal-semi-conducteur. Les systèmes que nous avons étudiés, synthétisés dans le groupe de U. Banin à Jérusalem, sont formés d'une nanoparticule d'or à l'extrémité d'un nanobâtonnet de semi-conducteur (CdS). Ils sont particulièrement intéressants, car contrairement à la plupart des nano-objets métal-semi-conducteur réalisés précédemment, une croissance directe de l'or sur le semi-conducteur est réalisée, sans greffage d'entités moléculaires intermédiaires. Les réponses optiques du CdS et de l'or étant, au moins partiellement, séparées spectralement, l'influence de la mise hors équilibre d'un matériau sur la réponse de l'autre peut être analysée.

Nous avons utilisé cette séparation optique pour étudier le transfert de charge entre les deux composants dans une expérience de type pompe-sonde : des porteurs sont photo-excités dans le semi-conducteur et le changement des propriétés optiques du métal est ensuite suivi en fonction du temps avec une impulsion sonde. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'un transfert d'électron semi-conducteur-métal très rapide (en un temps inférieur à 15 fs). Ce transfert est très probablement à l'origine de la suppression de photoluminescence du CdS observée sur ces systèmes en présence d'or. La modélisation de la réponse de l'or nous a permis de démontrer que le transfert d'électron était associé à un transfert de son excès d'énergie acquis lors de sa photo-excitation. La modélisation complète de la dynamique provoquée par l'arrivée de la charge sur la nanoparticule d'or reste à développer. Ces études pourront être étendues à d'autres systèmes hybrides, tels que des particules composées de CdSe et d'or, pour lesquelles les conditions d'interaction exciton-plasmon sont résonantes, ou encore des nanofils semi-conducteurs en contact avec des nanoparticules métalliques.

En utilisant une approche expérimentale similaire, nous avons étudié les modes de vibration fondamentaux de nano-objets formé hybrides : métal-diélectrique ou métal-métal.

Dans le cas de nano-objets formés d'un cœur d'argent et d'une coquille de silice nous avons montré que la période du mode de respiration observé ex-

périmentalement est principalement déterminée par la taille du cœur mais est influencée significativement par la présence de la couronne dans le cas d'un contact mécanique parfait entre les deux matériaux. En s'appuyant sur une modélisation des vibrations de ce système composite, il est ainsi possible d'extraire des informations, sur le contact entre les deux matériaux, et, par exemple, de comparer les résultats obtenus avec différentes méthodes de synthèse. Ces informations, bien que qualitatives sont importantes pour la compréhension des mécanismes de couplage dans les nanoparticules hybrides et sont très difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

Ces travaux ont été étendus à des objets bimétalliques : des nano-bâtonnets d'or recouverts par une couche de métal (dans notre cas du palladium) d'épaisseur variable. L'étude de leurs modes de vibration donne accès à des informations sur la quantité de métal déposé sur le cœur de la particule, suivant un principe similaire à une nano-balance, même pour de très faible quantité de métal.

Le deuxième grand axe de ce travail a consisté en l'étude des interactions électrons-réseau et des modes de vibrations d'agrégats métalliques de très petites tailles, inférieures à 2-3 nm. C'est dans ce régime de tailles, que des modifications importantes de ces propriétés sont attendues, due à l'apparition d'effets de confinement quantique des électrons importants, et à la modification des interactions ioniques.

Nous avons tout d'abord réalisé une analyse critique des méthodes de mesure du transfert d'énergie électrons-réseau dans les systèmes métalliques par une méthode pompe-sonde résolue en temps. Nous avons ainsi montré qu'il est possible de déduire le temps intrinsèque d'interaction électron-réseau par deux méthodes distinctes : soit par une des expériences en régime de faible excitation, ce qui nous donne directement accès à ce temps, soit par une série d'expériences en régime de forte excitation qui, sous certaines conditions, permettent d'extrapoler ce temps. Ces deux méthodes permettent l'observation de l'accélération des interactions entre les électrons du métal et le réseau avec la diminution de la taille des nanoparticules, jusqu'à environ 3 nm.

En utilisant cette approche, nous avons étudié le régime de plus faible taille, dans des agrégats d'argent en matrice de silice. Les résultats montrent un comportement très différent des temps de relaxation des électrons, suggérant que la discrétisation des niveaux électroniques et/ou de vibrations jouent des rôles prépondérants pour des agrégats de taille inférieure à 2 nm. Un modèle prenant en compte ces effets reste à développer. L'extension de ces travaux à d'autres systèmes, soit encore plus petits (nanoparticules d'argent ou d'or déposées par source magnétron permettant d'obtenir des agrégats triés en masse formés de quelques à quelques centaines d'atomes) soit pour lesquels les effets d'environnement sont prépondérants (agrégats d'or préparés par voie chimique en présence de surfactants) est particulièrement intéressante.

Il est à noter, que la thermalisation électronique (établissement d'une température électronique par interaction électron-électron après excitation par une impulsion femtoseconde) a également été étudiée jusqu'à des tailles de quelques nanomètres. Les évolutions en fonction de la taille sont très similaires celles du temps d'échange d'énergie électrons-réseau. L'extension de ce type d'études

au régime de faible taille, associée à une modélisation, devrait permettre de mieux cerner les mécanismes mis en jeu et d'apporter des informations complémentaires sur l'évolution de la structure de bande lors de la diminution de la taille des agrégats.

Par la même méthode expérimentale pompe-sonde, nous avons déterminé la période du mode de respiration de nanoparticules d'or de quelques nanomètres. Les résultats ont confirmé que le modèle macroscopique permettant de décrire les vibrations d'objets macroscopiques (utilisant la mécanique des milieux continus et les constantes élastiques du matériau massif) peut également être utilisé pour des nanoparticules métalliques jusqu'à une taille d'au moins 2 nm pour l'or. Ceci est en accord avec des calculs *ab-initio* (collaboration avec l'équipe I. Garzon au Mexique). Ces calculs pourront être étendus à d'autres matériaux, pour évaluer l'influence de la nature de la liaison atomique (métallique, ionique, covalent) sur l'évolution des propriétés acoustiques avec la réduction de la taille.



---

## APPENDICE A : LOW ENERGY CLUSTER BEAM DEPOSITION

---

Dans cette annexe, nous allons décrire succinctement la technique de synthèse physique de nanoparticules utilisée par l'équipe "Agrégats et Nanostructures" du LASIM (Lyon) pour synthétiser certains de nos échantillons (voir 5.2.2, 4.1.3 et 4.2).

Cette technique, dite de dépôt d'agrégats en faisceau de faible énergie ("Low energy Cluster Beam Deposition", ou LECBD) [91], permet la synthèse de nanoparticules sphériques de taille comprise entre 1,3 nm et 10 nm avec une dispersion en taille de 5% (largeur à mi hauteur de la dispersion en taille des nanoparticules). Cette synthèse présente l'avantage de créer des nanoparticules stables sans surfactant à leur surface. Les agrégats synthétisés sont déposés sur un carré de Suprasil de 1 mm d'épaisseur. Une matrice de silice peut également être déposée pour stabiliser l'échantillon.

La figure .18 présente un schéma de l'installation permettant cette synthèse.

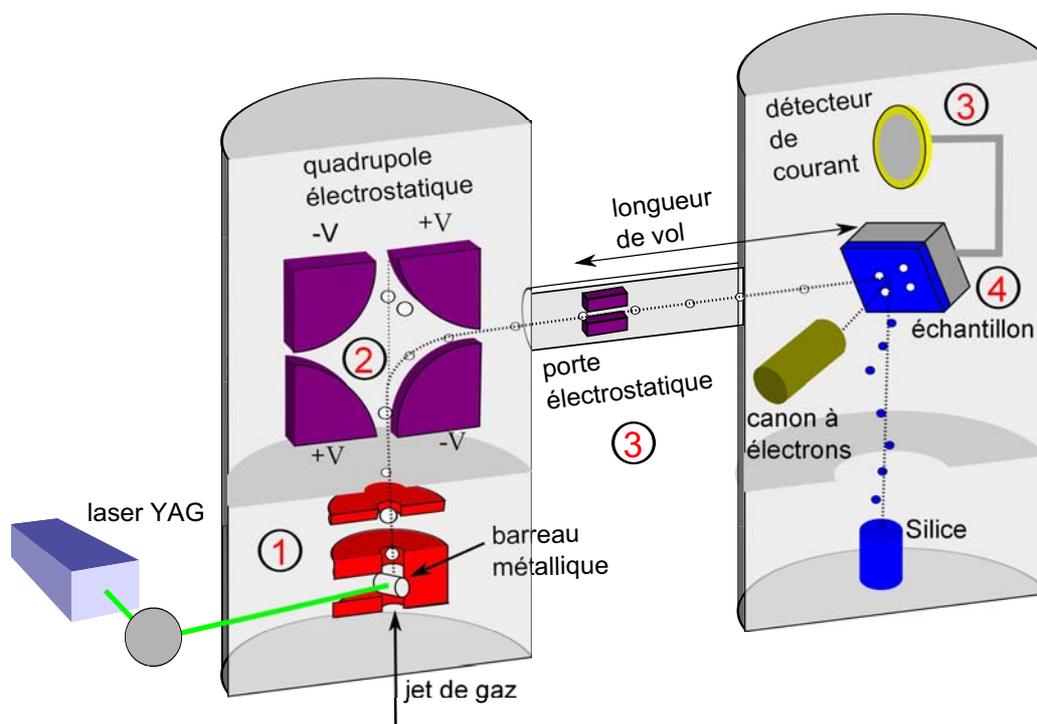


FIGURE .18: Schéma de la synthèse d'agrégats par la technique LECBD.

Cette technique de synthèse se base sur la vaporisation par impulsions laser (figure .18 ①) d'une cible métallique pure (or, argent, platine, cuivre, nickel). Le laser utilisé est un laser pulsé à la nanoseconde  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  doublé en fréquence. Cette vaporisation laser crée un plasma métallique qui est rapidement refroidi par un jet de gaz inerte (hélium). Le refroidissement induit la nucléa-

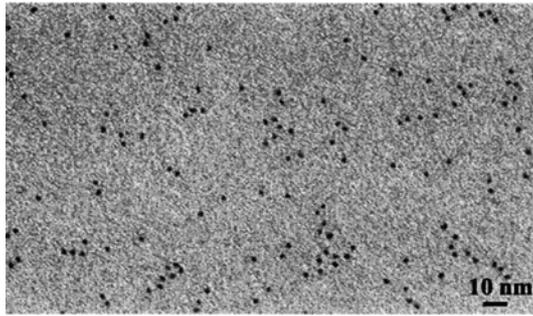


FIGURE .19: Image de microscopie électronique obtenue pour un échantillon de platine de diamètre moyen 2,3 nm synthétisé par la méthode LECBD.

tion d'agrégats de taille comprise entre 1 nm et 5 nm, selon la pression du gaz.

Le mélange de gaz et d'agrégat est ensuite dilaté et envoyé dans une chambre à très haut vide ( $10^{-6}$  Torr), formant ainsi un faisceau supersonique très peu dispersé en vitesse (figure .18 ②). Les agrégats chargés positivement (environ 5 % de l'ensemble des agrégats) d'énergie cinétique donnée sont déviés de  $90^\circ$  par un quadrupole électrostatique [142]. Étant donné que la vitesse des agrégats est très peu dispersée, cette sélection en énergie cinétique équivaut à une sélection en masse des agrégats, dont la dispersion est alors d'environ 15%.

Ce faisceau d'agrégat est ensuite envoyé vers la cible de déposition (figure .18 ④). Le système composé d'une porte électrostatique et d'un détecteur de courant amovible (figure .18 ③) mesurant le courant engendré lors du dépôt des agrégats permet la mesure du temps de vol des agrégats, donnant ainsi accès à leur dispersion en énergie cinétique. Une fois la mesure de temps de vol effectuée, ces agrégats chargés sont déposés sur le substrat où ils sont neutralisés électriquement par un canon à électron.

La fraction volumique de métal déposé est très faible (entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  pour des agrégats de diamètre 1,3 nm à 3 nm), ce qui rend les phénomènes de coalescence des agrégats déposés quasi inexistant. L'énergie cinétique des agrégats déposés est suffisamment faible pour que les agrégats ne se déforment pas lors de la déposition. On obtient donc un échantillon de nanoparticules métalliques sphériques, dont les tailles peuvent atteindre 1,3 nm, et dont la dispersion en taille est très faible (voir figure .19).

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1998. (Cité aux pages 1 et 12.)
- [2] J. Marugan, D. Hufschmidt, G. Sagawe, V. Selzer, and D. Bahnemann. Optical density and photonic efficiency of silica-supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Water Research*, 40(4) :833–839, February 2006. (Cité à la page 1.)
- [3] J. D. Aiken and R. G. Finke. A review of modern transition-metal nanoclusters : their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A*, 145(1-2) :1–44, September 1999. (Cité à la page 1.)
- [4] David A Schultz. Plasmon resonant particles for biological detection. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(1) :13–22, February 2003. (Cité aux pages 1 et 55.)
- [5] Harold Craighead. Nanomechanical systems : Measuring more than mass. *Nature Nanotechnology*, 2(1) :18–19, January 2007. (Cité aux pages 1 et 109.)
- [6] Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, Wei Qian, and Mostafa A. El-Sayed. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the Near-Infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 128(6) :2115–2120, February 2006. (Cité à la page 1.)
- [7] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science*, 290(5490) :314–317, October 2000. (Cité à la page 1.)
- [8] Richard D. Schaller, Jeffrey M. Pietryga, and Victor I. Klimov. Carrier multiplication in InAs nanocrystal quantum dots with an onset defined by the energy conservation limit. *Nano Letters*, 7(11) :3469–3476, November 2007. (Cité à la page 1.)
- [9] Sergey I. Bozhevolnyi, Valentyn S. Volkov, Eloise Devaux, Jean-Yves Lluet, and Thomas W. Ebbesen. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature*, 440(7083) :508–511, March 2006. (Cité aux pages 1 et 55.)
- [10] S. A Maier, M. L Brongersma, P. G Kik, S. Meltzer, A. A. G Requicha, and H. A Atwater. Plasmonics—A route to nanoscale optical devices. *Advanced Materials*, 13(19) :1501–1505, October 2001. (Cité à la page 1.)
- [11] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez, and M. J. Yacaman. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10) :2346–2353, October 2005. (Cité à la page 1.)

- [12] D.Patrick O'Neal, Leon R. Hirsch, Naomi J. Halas, J.Donald Payne, and Jennifer L. West. Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles. *Cancer Letters*, 209 :171–176, June 2004. (Cité à la page 1.)
- [13] André M. Gobin, Min Ho Lee, Naomi J. Halas, William D. James, Rebe-kah A. Drezek, and Jennifer L. West. Near-Infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy. *Nano Letters*, 7(7) :1929–1934, July 2007. (Cité aux pages 1 et 55.)
- [14] Rg Freeman, Kc Grabar, Kj Allison, Rm Bright, Ja Davis, Ap Guthrie, Mb Hommer, Ma Jackson, Pc Smith, Dg Walter, and Mj Natan. Self-Assembled metal colloid monolayers - an approach to sers substrates. *Science*, 267(5204) :1629–1632, March 1995. (Cité à la page 1.)
- [15] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, and W. Van Schalkwijk. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4(5) :366–377, May 2005. (Cité à la page 1.)
- [16] Neil-W. Ashcroft and N.-David Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, January 2002. (Cité à la page 4.)
- [17] Christen.ne. Band-Structure of silver and optical interband transitions. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 54(2) :551–563, 1972. (Cité à la page 5.)
- [18] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, December 1972. (Cité aux pages 8, 9, 13, 30 et 80.)
- [19] Arisato Kawabata and Ryogo Kubo. Electronic properties of fine metallic particles. II. plasma resonance absorption. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21 :1765–1772, 1966. (Cité aux pages 9 et 16.)
- [20] Christophe Voisin, Natalia Del Fatti, Dimitris Christofilos, and Fabrice Vallée. Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(12) :2264–2280, March 2001. (Cité aux pages 9, 13, 30, 75, 85 et 90.)
- [21] C. Y. Tsai, C. Y. Tsai, C. H. 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 Journal of Quantum Electronics*, 34(3) :552–559, March 1998. (Cité à la page 10.)
- [22] Rn Gurzhi. Mutual electron correlations in metal optics. *Soviet Physics Jetp-Ussr*, 8(4) :673–675, 1959. (Cité à la page 10.)
- [23] J. Lindhard. On the properties of a gas of charged particles. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, 28(8) :1–57, 1954. (Cité à la page 11.)
- [24] J. M Ziman. Principles of the theory of solids,, 1964. (Cité à la page 11.)

- [25] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, January 1908. (Cité à la page 11.)
- [26] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1 edition, July 1995. (Cité aux pages 14 et 16.)
- [27] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis. Optical nonlinearities of small metal particles - Surface-Mediated resonance and quantum size effects. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 3(12) :1647–1655, December 1986. (Cité à la page 16.)
- [28] H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, D. Christofilos, E. Cottancin, A. Crut, J. Lermé, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, and L. M. Liz-Marzán. Quantitative determination of the size dependence of surface plasmon resonance damping in single Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nano Letters*, 9(10) :3463–3469, October 2009. (Cité aux pages 16, 58 et 103.)
- [29] N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, and A. Nakamura. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles. *Chemical Physics*, 251(1-3) :215–226, January 2000. (Cité à la page 19.)
- [30] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals. *Physical Review B*, 61(24) :16956, June 2000. (Cité aux pages 20, 21, 23, 24, 85, 94 et 97.)
- [31] Natalia Del Fatti. *Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes métalliques massifs et confinés*. PhD thesis, Ecole polytechnique, July 1999. (Cité à la page 25.)
- [32] R. Rosei. Temperature modulation of the optical transitions involving the fermi surface in ag : Theory. *Physical Review B*, 10(2) :474, July 1974. (Cité aux pages 25, 27 et 28.)
- [33] M. Guerrisi, R. Rosei, and P. Winsemius. Splitting of the interband absorption edge in au. *Physical Review B*, 12(2) :557–563, July 1975. (Cité aux pages 25, 30 et 31.)
- [34] P. Winsemius, M. Guerrisi, and R. Rosei. Splitting of the interband absorption edge in au : Temperature dependence. *Physical Review B*, 12(10) :4570, November 1975. (Cité aux pages 25 et 30.)
- [35] H. Baida, D. Mongin, D. Christofilos, G. Bachelier, A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée. Ultrafast nonlinear optical response of a single gold nanorod near its surface plasmon resonance. *Physical Review Letters*, 107(5) :057402, July 2011. (Cité aux pages 31, 32, 33, 82, 89 et 119.)

- [36] O. L. Muskens, P. Billaud, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallée. Optical extinction spectrum of a single metal nanoparticle : Quantitative characterization of a particle and of its local environment. *Physical Review B*, 78(20) :205410, November 2008. (Cité à la page 32.)
- [37] Otto L. Muskens, Guillaume Bachelier, Natalia Del Fatti, Fabrice Vallée, Arnaud Brioude, Xuchuan Jiang, and Marie-Paule Pileni. Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24) :8917–8921, 2008. (Cité à la page 32.)
- [38] Gregory V. Hartland. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chemical Reviews*, 111(6) :3858–3887, June 2011. (Cité aux pages 55, 85, 86, 109, 117 et 124.)
- [39] Sheila R. Nicewarner-Peña, R. Griffith Freeman, Brian D. Reiss, Lin He, David J. Peña, Ian D. Walton, Remy Cromer, Christine D. Keating, and Michael J. Natan. Submicrometer metallic barcodes. *Science*, 294(5540) :137–141, October 2001. (Cité à la page 55.)
- [40] Adam M. Schwartzberg and Jin Z. Zhang. Novel optical properties and emerging applications of metal nanostructures†. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(28) :10323–10337, July 2008. (Cité à la page 55.)
- [41] Min Hu, Jingyi Chen, Zhi-Yuan Li, Leslie Au, Gregory V. Hartland, Xingde Li, Manuel Marquez, and Younan Xia. Gold nanostructures : engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 35 :1084, 2006. (Cité à la page 55.)
- [42] Pantaleo Davide Cozzoli, Teresa Pellegrino, and Liberato Manna. Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures. *Chemical Society Reviews*, 35(11) :1195–1208, September 2006. (Cité à la page 55.)
- [43] Aleksandar Vaneski, Andrei S. Sussha, Jessica Rodriguez-Fernandez, Maximilian Berr, Frank Jaeckel, Jochen Feldmann, and Andrey L. Rogach. Hybrid colloidal heterostructures of anisotropic semiconductor nanocrystals decorated with noble metals : Synthesis and function. *Advanced Functional Materials*, 21(9) :1547–1556, May 2011. (Cité à la page 55.)
- [44] Ronny Costi, Guy Cohen, Asaf Salant, Eran Rabani, and Uri Banin. Electrostatic force microscopy study of single Au-CdSe hybrid nanodumbbells : Evidence for Light-Induced charge separation. *Nano Letters*, 9(5) :2031–2039, May 2009. (Cité aux pages 55, 56 et 61.)
- [45] Luigi Carbone and P. Davide Cozzoli. Colloidal heterostructured nanocrystals : Synthesis and growth mechanisms. *Nano Today*, 5(5) :449–493, 2010. (Cité à la page 55.)
- [46] Olga Kulakovich, Natalya Strekal, Alexandr Yaroshevich, Sergey Maskevich, Sergey Gaponenko, Igor Nabiev, Ulrike Woggon, and Mikhail Artyemyev. Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids. *Nano Letters*, 2(12) :1449–1452, 2002. (Cité à la page 55.)

- [47] Thomas Pons, Igor L. Medintz, Kim E. Sapsford, Seiichiro Higashiya, Amy F. Grimes, Doug S. English, and Hedi Mattoussi. On the quenching of semiconductor quantum dot photoluminescence by proximal gold nanoparticles. *Nano Letters*, 7(10) :3157–3164, 2007. (Cité à la page 55.)
- [48] Alexander O. Govorov, Garnett W. Bryant, Wei Zhang, Timur Skeini, Jaebeom Lee, Nicholas A. Kotov, Joseph M. Slocik, and Rajesh R. Naik. Exciton-Plasmon interaction and hybrid excitons in Semiconductor-Metal nanoparticle assemblies. *Nano Letters*, 6(5) :984–994, May 2006. (Cité à la page 55.)
- [49] Xuedan Ma, Katharyn Fletcher, Tobias Kipp, Marcin P. Grzelczak, Zhe Wang, Andrés Guerrero-Martínez, Isabel Pastoriza-Santos, Andreas Kornowski, Luis M. Liz-Marzán, and Alf Mews. Photoluminescence of individual Au/CdSe nanocrystal complexes with variable interparticle distances. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19) :2466–2471, 2011. (Cité à la page 55.)
- [50] Taleb Mokari, Eli Rothenberg, Inna Popov, Ronny Costi, and Uri Banin. Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods. *Science*, 304(5678) :1787–1790, June 2004. (Cité à la page 55.)
- [51] Taleb Mokari, Claudia G. Sztrum, Asaf Salant, Eran Rabani, and Uri Banin. Formation of asymmetric one-sided metal-tipped semiconductor nanocrystal dots and rods. *Nat Mater*, 4(11) :855–863, November 2005. (Cité aux pages 55 et 124.)
- [52] Aaron E. Saunders, Inna Popov, and Uri Banin. Synthesis of hybrid CdS-Au colloidal nanostructures†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(50) :25421–25429, December 2006. (Cité aux pages 55 et 56.)
- [53] Jerome Majimel, Daniel Bacinello, Etienne Durand, Fabrice Vallee, and Mona Treguer-Delapierre. Synthesis of hybrid Gold-Gold sulfide colloidal particles. *Langmuir*, 24(8) :4289–4294, 2008. (Cité aux pages 55 et 124.)
- [54] Gabi Menagen, Janet E. Macdonald, Yossi Shemesh, Inna Popov, and Uri Banin. Au growth on semiconductor nanorods : Photoinduced versus thermal growth mechanisms. *Journal of the American Chemical Society*, 131(47) :17406–17411, 2009. (Cité à la page 56.)
- [55] Dmitri V. Talapin, James H. Nelson, Elena V. Shevchenko, Shaul Aloni, Bryce Sadtler, and A. Paul Alivisatos. Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. *Nano Letters*, 7(10) :2951–2959, 2007. (Cité à la page 56.)
- [56] Luigi Carbone, Concetta Nobile, Milena De Giorgi, Fabio Della Sala, Giovanni Morello, Pierpaolo Pompa, Martin Hytch, Etienne Snoeck, Angela Fiore, Isabella R. Franchini, Monica Nadasan, Albert F. Silvestre, Letizia Chiodo, Stefan Kudera, Roberto Cingolani, Roman Krahne, and Liberato Manna. Synthesis and Micrometer-Scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach. *Nano Letters*, 7(10) :2942–2950, 2007. (Cité à la page 56.)

- [57] Luis M. Liz-Marzán, Michael Giersig, and Paul Mulvaney. Synthesis of nanosized Gold-Silica Core-Shell particles. *Langmuir*, 12(18) :4329–4335, 1996. (Cité aux pages 57 et 124.)
- [58] W. William Yu and Xiaogang Peng. Formation of High-Quality CdS and other II–VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents : Tunable reactivity of monomers. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(13) :2368–2371, July 2002. (Cité à la page 59.)
- [59] U. Kreibig and L. Genzel. Optical absorption of small metallic particles. *Surface Science*, 156, Part 2(o) :678–700, June 1985. (Cité aux pages 59 et 126.)
- [60] Ehud Shaviv, Olaf Schubert, Marcelo Alves-Santos, Guido Goldoni, Rosa Di Felice, Fabrice Vallée, Natalia Del Fatti, Uri Banin, and Carsten Sönnichsen. Absorption properties of Metal–Semiconductor hybrid nanoparticles. *ACS Nano*, 5(6) :4712–4719, June 2011. (Cité aux pages 59 et 60.)
- [61] Marcelo Alves-Santos, Rosa Di Felice, and Guido Goldoni. Dielectric functions of semiconductor nanoparticles from the optical absorption spectrum : The case of CdSe and CdS. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(9) :3776–3780, 2010. (Cité à la page 60.)
- [62] N. Del Fatti, A. Arbouet, and F. Vallee. Femtosecond optical investigation of electron-lattice interactions in an ensemble and a single metal nanoparticle RID b-4314-2008. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 84(1-2) :175–181, July 2006. (Cité aux pages 64, 85, 86, 87, 88 et 89.)
- [63] J. A. Arnaud, W. M. Hubbard, G. D. Mandeville, B. de la Clavière, E. A. Franke, and J. M. Franke. Technique for fast measurement of gaussian laser beam parameters. *Applied Optics*, 10 :2775–2776, 1971. (Cité aux pages 64 et 95.)
- [64] V. Klimov, S. Hunsche, and H. Kurz. Biexciton effects in femtosecond nonlinear transmission of semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 50(11) :8110–8113, 1994. (Cité à la page 66.)
- [65] Tom Wenckebach. *Semiconductor physics*. Wiley, 1999. (Cité à la page 67.)
- [66] DB Kuang, S Ito, B Wenger, C Klein, JE Moser, R Humphry-Baker, SM Zakeeruddin, and M Gratzel. High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells RID b-3593-2008. *Journal of the American Chemical Society*, 128(12) :4146–4154, March 2006. (Cité à la page 72.)
- [67] Jacques-E. Moser and Kalyanasundaram. chapitre 11. In *Dye-sensitized solar cells*, pages 403–456. EPFL Press, Lausanne, 2003. (Cité à la page 72.)
- [68] C. Voisin, D. Christofilos, P. A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, and M. Broyer. Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles.

- Physical Review B*, 69(19) :195416, May 2004. (Cité aux pages 75, 79, 89, 97, 103, 117 et 119.)
- [69] Vincent Juvé, Mattia Scardamaglia, Paolo Maioli, Aurélien Crut, Samy Merabia, Laurent Joly, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Cooling dynamics and thermal interface resistance of glass-embedded metal nanoparticles. *Physical Review B*, 80(19) :195406, November 2009. (Cité aux pages 78, 81, 95, 99, 119, 128 et 135.)
- [70] 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 clusters. *Physical Review Letters*, 80(23) :5105–5108, June 1998. (Cité à la page 81.)
- [71] Josef Tiggesbäumker, Lars Köller, and Karl-Heinz Meiwes-Broer. Bound-free collective electron excitations in negatively charged silver clusters. *Chemical Physics Letters*, 260(3–4) :428–432, September 1996. (Cité à la page 81.)
- [72] Tsutomu Hirakawa and Prashant V. Kamat. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO<sub>2</sub> Core-Shell composite clusters under UV-Irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, 127(11) :3928–3934, 2005. (Cité aux pages 81 et 83.)
- [73] Y. Borensztein, L. Delannoy, R. G. Barrera, and C. Louis. Kinetics of the plasmon optical response of au nanoparticles/TiO(2) catalyst under o(2) and h(2) followed by differential diffuse reflectance spectroscopy. *European Physical Journal D*, 63(2) :235–240, July 2011. (Cité aux pages 81 et 83.)
- [74] Jean Lermé, Hatim Baida, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Aurélien Crut, Paolo Maioli, Natalia Del Fatti, Fabrice Vallée, and Michel Pellarin. Size dependence of the surface plasmon resonance damping in metal nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19) :2922–2928, October 2010. (Cité à la page 81.)
- [75] G. R. Parkins, W. E. Lawrence, and R. W. Christy. Intraband optical conductivity of cu, ag, and au : Contribution from electron-electron scattering. *Physical Review B*, 23(12) :6408–6416, June 1981. (Cité à la page 82.)
- [76] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer. Electron-Phonon scattering in metal clusters. *Physical Review Letters*, 90(17) :177401, April 2003. (Cité aux pages 85, 94, 97, 103 et 117.)
- [77] JY Bigot, V Halte, JC Merle, and A Daunois. Electron dynamics in metallic nanoparticles. *Chemical Physics*, 251(1-3) :181–203, January 2000. (Cité aux pages 85 et 99.)

- [78] A. Stella, M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman. Size effects in the ultrafast electronic dynamics of metallic tin nanoparticles. *Physical Review B*, 53(23) :15497–15500, June 1996. (Cité à la page 85.)
- [79] José H. Hodak, Arnim Henglein, and Gregory V. Hartland. Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) au nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 112 :5942, 2000. (Cité aux pages 85 et 89.)
- [80] S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed. Femtosecond transient-absorption dynamics of colloidal gold nanorods : Shape independence of the electron-phonon relaxation time. *Physical Review B*, 61(9) :6086–6090, March 2000. (Cité aux pages 85 et 89.)
- [81] Qusai Darugar, Wei Qian, Mostafa A. El-Sayed, and Marie-Paule Pileni. Size-Dependent ultrafast electronic energy relaxation and enhanced fluorescence of copper nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1) :143–149, 2005. (Cité aux pages 85 et 89.)
- [82] Takashi Tokizaki, Arao Nakamura, Shoji Kaneko, Katsuaki Uchida, Shigeyuki Omi, Hiroaki Tanji, and Yoshiyuki Asahara. Subpicosecond time response of third-order optical nonlinearity of small copper particles in glass. *Applied Physics Letters*, 65 :941, 1994. (Cité aux pages 85 et 89.)
- [83] Jin Z. Zhang. Ultrafast studies of electron dynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles : Effects of size and surface. *Accounts of Chemical Research*, 30(10) :423–429, 1997. (Cité aux pages 85 et 89.)
- [84] Brian A. Smith, Jin Z. Zhang, Ursula Giebel, and Günter Schmid. Direct probe of size-dependent electronic relaxation in single-sized au and nearly monodisperse pt colloidal nano-particles. *Chemical Physics Letters*, 270(1–2) :139–144, May 1997. (Cité aux pages 85 et 89.)
- [85] Kong-Thon Tsen, editor. *Non-Equilibrium Dynamics of Semiconductors and Nanostructures*. CRC Press, November 2005. (Cité aux pages 86 et 87.)
- [86] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(40) :8410–8426, 1999. (Cité à la page 89.)
- [87] Zhibin Lin, Leonid V. Zhigilei, and Vittorio Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B*, 77(7) :075133, February 2008. (Cité aux pages 90 et 98.)
- [88] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of gold clusters in the size range 2–4 nm. *Physical Review B*, 57(3) :1963, January 1998. (Cité aux pages 92 et 109.)

- [89] G. Celep, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, and P. Mélinon. Optical properties of copper clusters embedded in alumina : An experimental and theoretical study of size dependence. *Physical Review B*, 70(16) :165409, October 2004. (Cité à la page 93.)
- [90] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer. Size-Dependent Electron-Electron interactions in metal nanoparticles. *Physical Review Letters*, 85(10) :2200, 2000. (Cité à la page 94.)
- [91] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaille, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J.L. Vialle, B. Palpant, and J. Lerme. Cluster assembled materials : a novel class of nanostructured solids with original structures and properties. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30 :709–721, March 1997. (Cité aux pages 104, 120 et 145.)
- [92] Vincent Juvé, Aurélien Crut, Paolo Maioli, Michel Pellarin, Michel Broyer, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Probing elasticity at the nanoscale : Terahertz acoustic vibration of small metal nanoparticles. *Nano Letters*, 10(5) :1853–1858, May 2010. (Cité aux pages 109, 110, 120 et 123.)
- [93] Eric W. Wong, Paul E. Sheehan, and Charles M. Lieber. Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277(5334) :1971–1975, 1997. (Cité à la page 109.)
- [94] Todd D. Krauss and Frank W. Wise. Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot. *Physical Review Letters*, 79(25) :5102–5105, December 1997. (Cité à la page 109.)
- [95] Philippe Poncharal, Z. L. Wang, Daniel Ugarte, and Walt A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, 283(5407) :1513–1516, March 1999. (Cité à la page 109.)
- [96] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan. Size dependence of young's modulus in ZnO nanowires. *Physical Review Letters*, 96(7) :075505, February 2006. (Cité à la page 109.)
- [97] Nicolas Combe, Jean Roch Huntzinger, and Adnen Mlayah. Vibrations of quantum dots and light scattering properties : Atomistic versus continuous models. *Physical Review B*, 76(20) :205425, November 2007. (Cité à la page 109.)
- [98] J. Burgin, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, W. Huang, and M. A. El-Sayed. Time-Resolved investigation of the acoustic vibration of a single gold nanoprism pair. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30) :11231–11235, 2008. (Cité à la page 109.)
- [99] N. Del Fatti, C. Voisin, D. Christofilos, F. Vallée, and C. Flytzanis. Acoustic vibration of metal films and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(18) :4321–4326, 2000. (Cité aux pages 109 et 117.)

- [100] Gregory V. Hartland. Coherent vibrational motion in metal particles : Determination of the vibrational amplitude and excitation mechanism. *The Journal of Chemical Physics*, 116 :8048, 2002. (Cité    la page 109.)
- [101] Min Hu, Xuan Wang, Gregory V. Hartland, Paul Mulvaney, Jorge Perez Juste, and John E. Sader. Vibrational response of nanorods to ultrafast laser induced heating : Theoretical and experimental analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 125(48) :14925–14933, 2003. (Cité aux pages 109, 131 et 135.)
- [102] Aurélien Crut, Paolo Maioli, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Anisotropy effects on the time-resolved spectroscopy of the acoustic vibrations of nanoobjects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 :5882, 2009. (Cité aux pages 109, 118, 129 et 133.)
- [103] H. Portales, N. Goubet, L. Saviot, S. Adichtchev, D. B. Murray, A. Mermet, E. Duval, and M.-P. Pileni. Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(39) :14784 –14789, 2008. (Cité    la page 109.)
- [104] Gregory V. Hartland. Coherent excitation of vibrational modes in metallic nanoparticles. *Annual Review of Physical Chemistry*, 57(1) :403–430, May 2006. (Cité    la page 109.)
- [105] Hervé Portal  s, Nicolas Goubet, Lucien Saviot, Peng Yang, Sergey Sirotkin, Eugl  ne Duval, Alain Mermet, and Marie-Paule Pileni. Crystallinity dependence of the plasmon resonant raman scattering by anisotropic gold nanocrystals. *ACS Nano*, 4(6) :3489–3497, 2010. (Cité    la page 109.)
- [106] Jose H. Hodak, Arnim Henglein, and Gregory V. Hartland. Coherent excitation of acoustic breathing modes in bimetallic Core-Shell nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(21) :5053–5055, 2000. (Cité aux pages 109 et 131.)
- [107] J. E. Sader, G. V. Hartland, and P. Mulvaney. Theory of acoustic breathing modes of Core-Shell nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6) :1399–1402, 2002. (Cité aux pages 109 et 131.)
- [108] Peter Zijlstra, Anna L. Tchegotareva, James W. M. Chon, Min Gu, and Michel Orrit. Acoustic oscillations and elastic moduli of single gold nanorods. *Nano Letters*, 8(10) :3493–3497, 2008. (Cité    la page 109.)
- [109] JensenK., Kwanpyo Kim, and ZettlA. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nature Nanotechnology*, 3(9) :533–537, 2008. (Cité    la page 109.)
- [110] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallée. Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles. *Physica B : Condensed Matter*, 316-317(0) :89–94, May 2002. (Cité    la page 109.)

- [111] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon. Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass : Observation by Very-Low-Frequency raman scattering. *Physical Review Letters*, 56(19) :2052–2055, May 1986. (Cité à la page 109.)
- [112] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis. Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 110 :11484, 1999. (Cité à la page 109.)
- [113] Jose H Hodak, Arnim Henglein, and Gregory V Hartland. Size dependent properties of au particles : Coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes. *The Journal of Chemical Physics*, 111(18) :8613–8621, November 1999. (Cité à la page 109.)
- [114] Denis Mongin, Vincent Juvé, Paolo Maioli, Aurélien Crut, Natalia Del Fatti, Fabrice Vallée, Ana Sánchez-Iglesias, Isabel Pastoriza-Santos, and Luis M. Liz-Marzán. Acoustic vibrations of Metal-Dielectric Core-Shell nanoparticles. *Nano Letters*, 11(7) :3016–3021, July 2011. (Cité aux pages 109 et 124.)
- [115] Aurélien Crut, Vincent Juvé, Denis Mongin, Paolo Maioli, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Vibrations of spherical core-shell nanoparticles. *Physical Review B*, 83(20) :205430, May 2011. (Cité aux pages 109, 113, 124, 128 et 129.)
- [116] L D Landau, L. P. Pitaevskii, E.M. Lifshitz, and A. M. Kosevich. *Theory of Elasticity, Third Edition : Volume 7*. Butterworth-Heinemann, 3 edition, January 1986. (Cité aux pages 110, 111 et 112.)
- [117] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée. Time-resolved investigation of the vibrational dynamics of metal nanoparticles. *Applied Surface Science*, 164(1–4) :131–139, September 2000. (Cité aux pages 116, 118 et 129.)
- [118] Nicolas Combe and Lucien Saviot. Acoustic modes in metallic nanoparticles : Atomistic versus elasticity modeling. *Physical Review B*, 80(3) :035411, July 2009. (Cité à la page 120.)
- [119] Matthew T. McDowell, Austin M. Leach, and Ken Gall. On the elastic modulus of metallic nanowires. *Nano Letters*, 8(11) :3613–3618, 2008. (Cité à la page 120.)
- [120] Harold S. Park and Patrick A. Klein. Surface stress effects on the resonant properties of metal nanowires : The importance of finite deformation kinematics and the impact of the residual surface stress. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(11) :3144–3166, November 2008. (Cité à la page 120.)
- [121] Oleg Varnavski, Guda Ramakrishna, Junhyung Kim, Dongil Lee, and Theodore Goodson. Critical size for the observation of quantum confinement in optically excited gold clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 132(1) :16–17, 2009. (Cité à la page 123.)

- [122] J. B. Jackson and N. J. Halas. Silver nanoshells : Variations in morphologies and optical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(14) :2743–2746, 2001. (Cité à la page 124.)
- [123] Jessica Rodríguez-Fernández, Isabel Pastoriza-Santos, Jorge Pérez-Juste, F. Javier García de Abajo, and Luis M. Liz-Marzán. The effect of silica coating on the optical response of sub-micrometer gold spheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(36) :13361–13366, 2007. (Cité à la page 124.)
- [124] C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, A. S. Kirakosyan, T. V. Shahbazyan, T. Cardinal, and M. Treguer. Coherent acoustic vibration of metal nanoshells. *Nano Letters*, 7(1) :138–142, 2006. (Cité aux pages 124, 130 et 131.)
- [125] Pierre-Yves Silvert, Ronaldo Herrera-Urbina, Nicolas Duvauchelle, Venugopal Vijaykrishnan, and Kamar Tekaiia Elhsissen. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. part 1—Synthesis and characterization. *Journal of Materials Chemistry*, 6(4) :573–577, January 1996. (Cité à la page 125.)
- [126] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson, and James Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11(0) :55–75, January 1951. (Cité à la page 125.)
- [127] Thearith Ung, Luis M. Liz-Marzán, and Paul Mulvaney. Controlled method for silica coating of silver colloids. influence of coating on the rate of chemical reactions. *Langmuir*, 14(14) :3740–3748, 1998. (Cité à la page 125.)
- [128] Yoshio Kobayashi, Hironori Katakami, Eiichi Mine, Daisuke Nagao, Mikiyo Konno, and Luis M. Liz-Marzán. Silica coating of silver nanoparticles using a modified stöber method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2) :392–396, March 2005. (Cité à la page 125.)
- [129] Christina Graf, Dirk L. J. Vossen, Arnout Imhof, and Alfons van Blaaderen. A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir*, 19(17) :6693–6700, 2003. (Cité à la page 126.)
- [130] A.S. Kirakosyan and T.V. Shahbazyan. Spectroscopy of vibrational modes in metal nanoshells. *Applied Physics B*, 84 :117–120, April 2006. (Cité à la page 127.)
- [131] Arman S Kirakosyan and Tigran V Shahbazyan. Vibrational modes of metal nanoshells and bimetallic core-shell nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 129(3) :034708–034708–7, July 2008. (Cité aux pages 127 et 131.)
- [132] D. A. Mazurenko, X. Shan, J. C. P. Stiefelhagen, C. M. Graf, A. van Blaaderen, and J. I. Dijkhuis. Coherent vibrations of submicron spherical

- gold shells in a photonic crystal. *Physical Review B*, 75(16) :161102, April 2007. (Cité à la page 130.)
- [133] Min Hu, Patrick Hillyard, Gregory V. Hartland, Thomas Kosel, Jorge Perez-Juste, and Paul Mulvaney. Determination of the elastic constants of gold nanorods produced by seed mediated growth. *Nano Letters*, 4(12) :2493–2497, 2004. (Cité aux pages 131 et 133.)
- [134] Babak Nikoobakht and Mostafa A. El-Sayed. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using Seed-Mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10) :1957–1962, 2003. (Cité à la page 132.)
- [135] Yanjuan Xiang, Xiaochun Wu, Dongfang Liu, Xingyu Jiang, Weiguo Chu, Zhiyuan Li, Yuan Ma, Weiya Zhou, and Sishen Xie. Formation of rectangularly shaped Pd/Au bimetallic nanorods : Evidence for competing growth of the pd shell between the 110 and 100 side facets of au nanorods. *Nano Letters*, 6(10) :2290–2294, 2006. (Cité à la page 132.)
- [136] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures (Comparative Studies in Behavioral Science : A Wiley Series)*. John Wiley & Sons, volume 6, part 1 edition, January 1969. (Cité à la page 133.)
- [137] Jorge Pérez-Juste, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán, and Paul Mulvaney. Gold nanorods : Synthesis, characterization and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18) :1870–1901, September 2005. (Cité à la page 133.)
- [138] Marek Grzelczak, Jorge Pérez-Juste, F. Javier García de Abajo, and Luis M. Liz-Marzán. Optical properties of Platinum-Coated gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(17) :6183–6188, 2007. (Cité à la page 133.)
- [139] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of transition metals : Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd. *Physical Review B*, 9(12) :5056–5070, June 1974. (Cité à la page 133.)
- [140] Augustus Edward Hough Love. *A treatise on the mathematical theory of elasticity*. Courier Dover Publications, 1944. (Cité à la page 135.)
- [141] Gene Simmons and Herbert Wang. *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties : a handbook*. M.I.T. Press, 1971. (Cité à la page 137.)
- [142] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Pellarin, and G. Guiraud. Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source. *Review of Scientific Instruments*, 75 :2461, 2004. (Cité à la page 146.)