



HAL
open science

Propriétés optiques de nano-structures métalliques et semi-conductrices

Guillaume Bachelier

► **To cite this version:**

Guillaume Bachelier. Propriétés optiques de nano-structures métalliques et semi-conductrices. Acoustique [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. NNT: . tel-00008229v1

HAL Id: tel-00008229

<https://theses.hal.science/tel-00008229v1>

Submitted on 23 Jan 2005 (v1), last revised 26 Jan 2005 (v2)

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

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

THÈSE

présentée devant

l'Université Paul Sabatier, Toulouse III

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique de la matière

par

Guillaume BACHELIER

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE NANO-STRUCTURES MÉTALLIQUES ET SEMI-CONDUCTRICES

soutenue le 22 octobre 2004 devant le jury composé de :

Président :	M. Pugno, LAAS Toulouse
Rapporteurs :	E. Duval, LPCML Lyon F. Vallée, CPMOH Bordeaux
Examinateurs :	C. Girard, CEMES Toulouse A. Devos, IEMN Lille
Directeur de thèse :	A. Mlayah, LPST Toulouse

Laboratoire de Physique des Solides,
UMR 5477 UPS/CNRS - FR 2568 IRSAMC

À Laureline, mon épouse.

Mode d'emploi

Ce manuscrit a été rédigé pour vous faciliter autant que possible sa lecture. Vous trouverez ainsi une table des matières détaillée ainsi qu'une table des figures et une liste des tableaux dans les pages suivantes. Après avoir été introduites, les différentes notations ne seront généralement pas redéfinies dans la suite du document. Aussi sont-elles regroupées par ordre alphabétique dans le glossaire se trouvant à la fin du manuscrit. Enfin, la bibliographie, classée par auteur et non par ordre d'apparition dans le texte, vous aidera dans vos recherches.

Bonnes lectures...

Table des matières

Introduction générale	17
I Nano-structures Semi-conductrices	19
1 Diffusion Raman dans Semi-conducteurs	21
1.1 Principe	21
1.2 Probabilité de transition	24
1.3 Intensité Raman	26
1.4 Description des phonons	27
1.5 L'interaction électron-phonon	30
1.6 Atouts du dispositif expérimental	31
2 Carte d'identité électronique de $GaAs_{1-x}N_x$	35
2.1 Des phonons pour sonder la structure électronique	35
2.1.1 Détermination de la concentration d'azote	36
2.1.2 Transitions E_- et E_+	38
2.1.3 Mélange des états Γ , L et X	42
2.2 Les phonons acoustiques : le nano-pied à coulisse	46
2.2.1 Mesure de longueurs de localisation	46
2.2.2 Mesure de la corrélation spatiale	50
3 L'acoustique térahertz comme sonde structurale	59
3.1 Effet de Surface : le miroir acoustique	59
3.2 Effet de Cavité	62
3.2.1 Description des modes de vibration	62
3.2.2 Prise en compte du vecteur d'onde des phonons dans le plan des couches	64
3.2.3 Comparaison avec l'expérience	65
3.3 Adaptation d'impédance	67
3.4 Détermination des paramètres acoustiques	69

3.5	Développement instrumental	73
	Conclusion partielle	77
II	Nano-structures Métalliques	79
	Introduction	81
4	Propriétés physiques des métaux massifs	83
4.1	Structure électronique	83
4.2	Propriétés optiques	85
4.2.1	Description des milieux matériels linéaires, homogènes et isotropes	85
4.2.2	Constante diélectrique des métaux nobles	86
4.2.3	Transitions intra-bandes	88
4.2.4	Transitions inter-bandes	90
4.2.5	Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu	91
4.3	Dynamique du réseau	93
5	Effet de confinement et de localisation	95
5.1	Modification de la constante diélectrique	95
5.1.1	Contribution intra-bande	96
5.1.2	Dépendance en taille de la constante diélectrique	97
5.2	Les plasmons de surface	99
5.2.1	Évidence expérimentale	99
5.2.2	Modèle de confinement diélectrique	101
5.2.3	Normalisation et densité d'états	104
5.2.4	Effets de localisation et "résonance" plasmon	108
5.2.5	Plasmon, plasmon-polariton, plasmon de volume, plas- mon de surface : qui est qui ?	112
5.2.6	Durée de vie, "Landau damping"	113
5.3	Dynamique de vibration	114
5.3.1	Contrainte et relation de passage	114
5.3.2	Modes de vibration	116
5.3.3	Effet de matrice et durée de vie	119
6	Diffusion Raman dans les particules métalliques	121
6.1	Analogies et différences avec les semi-conducteurs	122
6.2	Couplage photon-plasmon	125
6.3	Couplage plasmon-vibration	126
6.3.1	État de l'art	126

6.3.2	Mécanismes de volume et mécanismes de surface	130
6.3.3	Modulation de la constante diélectrique : Mécanisme de Potentiel de Déformation	131
6.3.4	Modulation du champ électromagnétique et Mécanisme d'Orientation de Surface	134
6.4	De l'étude fondamentale à l'outil de caractérisation	137
6.4.1	Origine des raies Raman	137
6.4.2	Effet d'interaction entre particules	142
6.4.3	Effet de taille et de distribution de taille	145
6.4.4	Effet de forme et de coalescence	147
Conclusion partielle		151
III Annexes		153
A	Contribution des modes de vibration radiaux et quadripolaires dans le mécanisme de potentiel de déformation	155
B	Modulation de la normale à la surface par les vibrations	157
C	Dépendance en taille de la section efficace de diffusion Raman dans les particules métalliques	159
IV L'heure du bilan		161
	Conclusion générale	163
	Remerciements	165
	Liste des Publications	167
V Références		171
	Bibliographie	173
	Glossaire	183

Table des figures

1.1	Représentation diagrammatique de la diffusion Raman.	22
1.2	Représentation graphique de la diffusion Raman : processus non résonant et résonant au photon diffusé.	25
1.3	Représentation graphique de la diffusion Raman : processus résonant au photon incident.	26
1.4	Relations de dispersion des phonons optiques et acoustiques dans le silicium.	28
1.5	Spectre Raman basses-fréquences d'un échantillon de Si.	32
2.1	Gap direct des semi-conducteurs III-V en fonction de leur paramètre de maille.	36
2.2	Diffusion Raman du premier et du second ordre des phonons optiques dans $GaAs_{1-x}N_x$. Détermination de la concentration en azote.	37
2.3	Évolution de la photoluminescence de $GaAs_{1-x}N_x$ en fonction de la concentration en azote.	39
2.4	Réflectivité modulée dans $GaAs_{1-x}N_x$: transitions E_- , $E_- + \Delta_{SO}$ et E_+	40
2.5	Évolution de la diffusion Raman du premier et du second ordre en fonction de la température : résonance avec la transition E_+	41
2.6	Mélange Γ , L et X dans $GaAs_{1-x}N_x$ mis en évidence par la diffusion Raman des phonons acoustiques.	42
2.7	Évolution de l'énergie des états électroniques dans $GaAs_{1-x}N_x$ en fonction de la concentration en azote.	44
2.8	Mesure de la localisation spatiale des états électroniques dans $GaAs_{1-x}N_x$	48
2.9	Prévision théorique de la localisation spatiale des états électroniques dans $GaAs_{1-x}N_x$	50
2.10	Caractérisation par TEM en champ sombre des échantillons multi-couches de $GaAs_{1-x}N_x$	51

2.11	Interférences Raman dans une structure contenant 5 bandes de $GaAs_{1-x}N_x$ séparées par des couches de $GaAs$	52
2.12	Corrélation spatiale de la densité électronique entre deux couches successives de $GaAs_{1-x}N_x$	54
2.13	Interférences Raman dans les multi-couches de $GaAs_{1-x}N_x$: comparaison simulation/expérience.	55
2.14	Effet de la corrélation spatiale sur les interférences Raman dans $GaAs_{1-x}N_x$	57
3.1	Effet d'une surface et d'une couche d'oxyde sur les spectres Raman de boîtes quantiques d' $InAs/InP$	61
3.2	Simulation de l'effet d'une surface et d'une cavité sur les spectres de diffusion Raman basse fréquence.	66
3.3	Mesure de l'épaisseur d'oxyde de surface sur un échantillon de boîtes quantiques d' $InAs/InP$ proches de la surface.	67
3.4	Structure basée sur un puits quantique de $GaAs/AlAs$ pour mettre en évidence l'effet d'adaptation d'impédance.	68
3.5	Simulation de l'adaptation d'impédance dans une structure à base de puits quantique $GaAs/AlAs$	69
3.6	Structure basée sur un puits quantique de $GaAs/AlAs$ pour déterminer la vitesse du son dans $GaAs_{1-x}N_x$	70
3.7	Comparaison expérience/simulation pour déterminer la vitesse du son dans $GaAs_{1-x}N_x$	71
3.8	Schémas d'un objectif de microscope à champ sombre.	73
3.9	Dispositif expérimental utilisant le microscope à champ sombre.	74
3.10	Comparaison entre les spectres mesurés en excitation macro et en utilisant le microscope à champ sombre.	75
4.1	Structure de bande du Cuivre lorsque l'hybridation entre les bandes sp et d est omise.	84
4.2	Structure de bande du cuivre lorsque l'hybridation entre les bandes sp et d est prise en compte.	85
4.3	Partie Réelle et imaginaire de la constante diélectrique de l'argent.	87
4.4	Constante diélectrique de l'argent : mesures expérimentales et modèle de Drude.	90
4.5	Relations de dispersion des phonons dans l'argent.	94
5.1	Constante diélectrique de l'argent en fonction du rayon des particules : mesures expérimentales et calculs tenant compte de la dépendance en taille.	98

5.2	Spectres de réflectivité et de réflectivité modulée de nanoparticules d'argent en matrice.	99
5.3	Dispositif expérimental de réflectivité et réflectivité modulée.	100
5.4	Mise en évidence des ondes évanescentes dans les particules d'argent.	103
5.5	Différence de structure entre les modes propres du champ électromagnétique pour des particules nanométriques.	107
5.6	Résonance plasmon.	109
5.7	Effet de taille sur la résonance plasmon de surface.	110
5.8	Amplitude du champ électromagnétique associé aux plasmons dipolaires et quadripolaires en résonance et hors résonance plasmon.	111
5.9	Largeur de la résonance plasmon dans le modèle de confinement diélectrique.	112
5.10	Évolution en fonction de la taille de la fréquence des résonances plasmons de surface et de volume.	113
5.11	Amplitude de déplacement des modes de vibration.	118
6.1	Spectre Raman basses fréquences de particules d'argent de 3 nm de rayon	122
6.2	Comparaison des spectres Raman expérimentaux avec les fréquences propres des modes de vibration.	123
6.3	Divergence du déplacement des modes de vibration.	127
6.4	Variations temporelles de la transmission en fonction du retard pompe sonde obtenues avec des particules d'argent.	129
6.5	Évolution des spectres Raman basses fréquences de particules d'or en fonction de la longueur d'onde d'excitation	130
6.6	Spectre Raman simulé avec le mécanisme de Potentiel de Déformation.	133
6.7	Spectre Raman simulé avec le mécanisme d'orientation de surface.	136
6.8	Évolution du déplacement radial des modes quadripolaires.	137
6.9	Comparaison des intensités relatives entre les mécanismes de Potentiel de Déformation et d'Orientation de Surface.	138
6.10	Spectres Raman polarisés et dépolarisés de particules d'argent supportées et auto-organisées.	140
6.11	Images TEM d'une structure à base de plans de particules d'argent.	142
6.12	Spectres d'absorption réalisés pour différentes distances entre plans de particules.	143

6.13	Modification des résonances plasmons dans un système de deux particules.	144
6.14	Spectres Raman réalisés pour différentes distances entre plans de particules.	145
6.15	Évolution du spectre Raman des particules d'argent en fonction de la longueur d'onde d'excitation : expériences et simulations.	146
6.16	Image TEM montrant les effets de forme et de coalescence associés à l'augmentation de la quantité d'argent déposée.	147
6.17	Effets de forme et de coalescence sur les spectres d'absorption et de diffusion Raman.	148
6.18	Comparaison simulation/expérience de l'effet de résonance plasmon dans le cas de particules d'argent allongées.	149
B.1	Schéma présentant la modification, due aux vibrations, de la normale à la surface dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$	157

Liste des tableaux

1.1	Raies des lasers argon (Ar^+), krypton (Kr^+) et hélium-néon ($HeNe$) disponibles au laboratoire.	33
2.1	Concentrations en azote déterminées par SIMS et par mesure des fréquences ω_{LVM} et ω_{LO} correspondant aux modes de vibration localisés de l'azote (LVM) et longitudinaux optiques (LO) de $GaAs$	38
4.1	Propriétés électroniques des métaux nobles : structure électronique, niveau de Fermi, densité d'électrons de conduction, masse effective relative.	83
4.2	Propriétés optiques des métaux nobles : pulsation plasma, seuil des transitions interbandes, susceptibilité diélectrique interbande à fréquence nulle.	89
4.3	Propriétés mécaniques des métaux nobles : densité, vitesse longitudinale, vitesse transverse.	94
5.1	Fréquences des modes propres de vibrations d'une particule de 2.5 nm de rayon.	117

Introduction générale

Les progrès des techniques d'élaboration atteignent aujourd'hui un stade ultime dans lequel il est possible d'envisager la croissance d'une hétérostructure couche atomique par couche atomique, voire même de construire une molécule atome par atome [34]. La structuration spatiale de la matière, hier à l'échelle micrométrique avec les cavités optiques et les miroirs de Bragg, franchit ainsi avec succès le cap nanométrique. Puits, fils et boîtes quantiques sont maintenant monnaie courante et l'on peut, presque à volonté, choisir leur forme, leur répartition spatiale ou leur densité. Que peut on attendre d'une telle (r)évolution ?

La réduction des dimensions à l'échelle nanométrique a pour conséquence de donner à la matière un comportement ondulatoire. L'une des plus célèbres applications étant la quantification de la conductance mise en évidence par von Klitzing avec l'effet Hall quantique [85]. Mais l'enjeu de la course au "nano" dépasse largement le cadre de la physique fondamentale. La modification de la répartition spatiale des électrons ainsi que la discrétisation des densités d'états permettent d'obtenir de nouvelles propriétés électroniques, optiques ou magnétiques. Ce besoin sans précédent de maîtriser la matière est motivé par les nombreuses applications technologiques potentielles (nanotransistors, calculateurs quantiques...).

Il est donc nécessaire de développer, conjointement aux techniques de croissance, des outils de simulation et de caractérisation afin de bien comprendre la Physique de ces nouveaux objets. Parmi les nombreuses techniques spectroscopiques (photoluminescence, réflectivité...), le Laboratoire de Physique des Solides s'est spécialisé dans la spectroscopie de diffusion Raman. Elle fait intervenir l'interaction entre les photons, les électrons et les vibrations du réseau cristallin (phonons). C'est cette spécificité qui fait l'originalité de la spectrométrie Raman, mais aussi sa complexité quant à l'analyse des données expérimentales. Aussi, la comparaison entre simulations et expériences est un aspect dominant de ce manuscrit.

S'il y a interaction entre électrons et vibrations, il doit être possible, à partir des spectres expérimentaux, d'extraire des informations à la fois sur les états électroniques et sur les modes de vibration du système. Un choix judicieux des nano-structures devient alors primordial pour permettre d'utiliser les phonons comme sonde nanométrique de la densité électronique et inversement. Ainsi, la première partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude de nanostructures semi-conductrices dans le but d'imager des états électroniques (mesure de longueurs de localisation, effets de la structuration spatiale de la densité électronique). Ensuite, nous verrons comment il est possible de remonter à des informations structurales ou à des propriétés acoustiques difficilement accessibles autrement que par diffusion de neutron. Ce travail s'inscrit dans la continuité des thématiques développées au sein du laboratoire avec, entre autres, les thèses de Jean-Roch Huntzinger [38] et Maximilien Cazayous [12].

Fort des succès obtenus dans l'étude de nano-structures semi-conductrices nous avons décidé d'étendre l'étude des nanostructures au cas des métaux nobles (Cu, Ag, Au). Ici, plus de transitions électroniques individuelles : la réponse des nano-particules métalliques est dominée dans le visible par une excitation collective connue sous le nom de plasmon de surface. Qui dit nouvelles excitations, dit nouveaux mécanismes de couplage avec les vibrations. Ainsi, la contribution majeure de ce travail de thèse a été de comprendre et de décrire l'interaction entre plasmons et vibrations mais aussi de comparer l'efficacité de différents mécanismes de diffusion. Comme pour les semi-conducteurs, la confrontation entre simulations et expériences nous permettra d'aborder différents aspects tels les effets de tailles, de formes, d'interaction entre particules ou encore l'influence de la nature du métal.

Ce manuscrit ne présente pas l'ensemble du travail réalisé au cours de ces trois années de thèse. Le contenu a été volontairement réduit par souci d'unité et de cohérence thématique autour de la diffusion Raman. Ainsi, le travail réalisé en collaboration avec Pietro Gucciardi, sur le développement d'un microscope à champ proche optique, ne figure pas dans le document présent bien qu'il soit en cours de publication.

Première partie

**NANO-STRUCTURES
SEMI-CONDUCTRICES**

Chapitre 1

La diffusion Raman dans les Semi-conducteurs

Un échantillon est une sorte de boîte noire dont on cherche à déterminer les propriétés électroniques, optiques ou magnétiques. Le meilleur moyen d'y voir un peu plus clair, me direz vous, c'est encore d'y envoyer de la lumière... certes. Tout le problème est alors de savoir interpréter ce que l'on voit.

De nombreuses techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction lumière-matière (diffusion Rayleigh, photoluminescence, réflectivité...). Nous aurons l'occasion dans ce manuscrit d'en aborder certaines. Cependant, l'étude qui est faite de la physique des nanostructures s'articule principalement autour de la diffusion Raman. Le but de ce chapitre est donc de familiariser le lecteur, si ce n'est déjà le cas, à cette technique. Quel en est le principe ? Comment réalise-t-on un spectre Raman ? Quelles informations peut-on à priori extraire sur les états électroniques et les états vibrationnels ?

1.1 Principe

L'atténuation d'un faisceau lumineux se propageant dans un milieu est due à deux phénomènes : l'absorption (dans ce cas le photon disparaît au profit de l'excitation d'un plasmon, d'une paire électron-trou, etc.) et la diffusion. Cette dernière implique un changement d'état du champ électromagnétique, correspondant au passage du photon incident au photon diffusé. La diffusion est élastique lorsque l'énergie électromagnétique est simplement redistribuée spatialement selon une direction particulière (réflexion spéculaire sur une surface plane) ou dans toutes les directions (diffusion par des



C.V. Raman

fluctuations d'indice optique, par une surface rugueuse). Elle est inélastique si une partie de cette énergie est cédée au milieu. Lors d'un processus de diffusion Raman [71], la différence d'énergie ($\hbar\omega_i - \hbar\omega_d$) entre le photon incident et le photon diffusé correspond à l'émission ou l'absorption d'un mode de vibration de la matière.

L'émission ou l'absorption d'un mode de vibration ne se fait pas directement par le champ électromagnétique. Ce sont les électrons, dont l'énergie dépend des distances inter-atomiques, qui vont assurer la conversion d'énergie entre le champ électromagnétique et les vibrations. Ils jouent donc un rôle majeur dans la diffusion Raman. Ainsi, le processus de diffusion peut être décrit par un mécanisme à trois étapes (Fig. 1.1) : (i) excitation d'un état électronique par absorption du photon incident, (ii) transition entre états électroniques due à l'excitation ou la désexcitation d'un mode de vibration puis (iii) émission du photon diffusé.

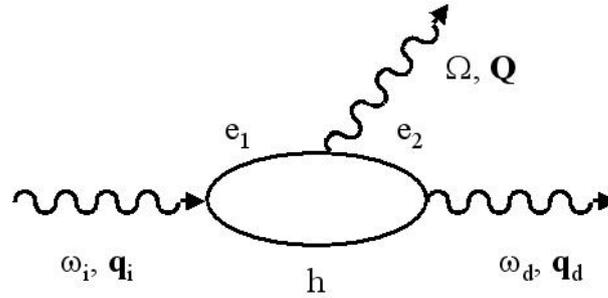


FIG. 1.1: Représentation diagrammatique de la diffusion Raman pour un processus "Stokes" (émission d'un phonon) à trois étapes. Les états d'électrons et de trous sont dénotés "e" et "h" respectivement. (ω, \mathbf{q}) et (Ω, \mathbf{Q}) caractérisent les énergies et les vecteurs d'ondes des photons et du phonon.

Dans un système invariant par translation dans l'espace et le temps,¹ les modes propres (photons, électrons et phonons) peuvent être décrits par des ondes planes progressives. En caractérisant le photon incident par (ω_i, \mathbf{q}_i) , le photon diffusé par (ω_d, \mathbf{q}_d) et le phonon par (Ω, \mathbf{Q}) , le processus de diffusion Raman doit satisfaire aux règles de sélections suivantes :

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega \quad \text{et} \quad \mathbf{q}_i = \mathbf{q}_d \pm \mathbf{Q} \quad (1.1)$$

¹"Un système invariant par translation dans l'espace" n'existe que de manière théorique, ne serait-ce qu'à cause de la taille finie d'un échantillon réel. Nous verrons ainsi au chapitre suivant que la stationnarité des modes de vibrations au voisinage de la surface joue un rôle déterminant dans la diffusion Raman.

Le signe "+" correspond à l'émission d'un phonon et "-" à sa disparition. Les vecteurs d'ondes des photons incidents et diffusés étant fixés en norme et en direction par les conditions expérimentales, seul un mode de vibration peut être émis (ou annihilé) et participer à la diffusion inélastique de la lumière. Dans le cas de modes de vibrations acoustiques, cette diffusion est à l'origine du pic "Brillouin" observé dans les spectres de matériaux massifs.

Les lois de conservation (1.1) ne font pas intervenir explicitement les électrons qui sont des états intermédiaires dans le processus de diffusion. A ce titre, ils ne participent pas au bilan énergétique global entre les états initiaux et finaux du système. Cependant, dans un matériau massif, le vecteur d'onde doit être conservé à chacune des étapes du processus, grâce ou à cause de l'invariance par translation, de sorte que

$$\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_d = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \pm \mathbf{Q}. \quad (1.2)$$

où \mathbf{k} dénote le vecteur d'onde de l'électron. Ceci n'est plus le cas dès lors que la densité électronique est localisée sur une longueur Δx , dans un puits ou une boîte quantique. L'invariance par translation est alors rompue au cours du processus de diffusion. Les règles de sélection sont relaxées et l'ensemble de la densité d'états de vibration pourra être activée. Plus précisément, la relation d'incertitude d'Heisenberg donne pour l'électron une distribution en vecteur d'onde $\Delta k \approx \pi/\Delta x$ et donc une activation de l'ensemble des phonons tels que $Q \lesssim \pi/\Delta x$.

Remarque : De manière générale, je préfère parler d'invariance dans le temps et dans l'espace plutôt que de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. En effet, si $\hbar\mathbf{Q}$ représente bien la quantité de mouvement associée à une vibration longitudinale (et longitudinale uniquement) du réseau cristallin, ça n'est pas $\hbar\mathbf{q}$ mais la quantité $-e\mathbf{A}$, où \mathbf{A} est le potentiel vecteur et $-e$ la charge de l'électron, qui joue le rôle de quantité de mouvement pour le champ électromagnétique. En effet, le couplage électron-photon traduisant l'échange d'impulsion entre le champ électromagnétique et la matière est décrit par $(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2/2m_e$ où \mathbf{p} représente l'opérateur quantité de mouvement et m_e la masse de l'électron. Pour un champ électromagnétique transverse, \mathbf{A} est perpendiculaire à \mathbf{q} .

1.2 Probabilité de transition

Le traitement quantique de la diffusion Raman [90] permet de calculer la probabilité de transition associée au mécanisme à trois étapes décrit par la figure 1.1 :

$$\mathcal{P}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\hbar\omega_d + \hbar\Omega - \hbar\omega_i) \times \left| \sum_{e_0, e_1, e_2} \frac{\langle e_0 | H_{e-ph} | e_2 \rangle \langle e_2 | H_{e-vib} | e_1 \rangle \langle e_1 | H_{e-ph} | e_0 \rangle}{[\hbar\omega_d - (\epsilon_2 - \epsilon_0) + i\Gamma_2][\hbar\omega_i - (\epsilon_1 - \epsilon_0) + i\Gamma_1]} \right|^2 \quad (1.3)$$

ϵ et Γ représentent respectivement l'énergie et l'élargissement homogène de l'état électronique e . H_{e-ph} et H_{e-vib} sont les hamiltoniens d'interaction électron-photon et électron-vibration; e_0 , e_1 et e_2 étant des états électroniques intermédiaires dans le processus de diffusion, leur contribution doit être sommée de façon cohérente. Les relations de phase entre les différents termes de la somme peuvent conduire, dans certains cas, à des phénomènes d'interférences quantiques à cause soit de la répartition spatiale des états électroniques, soit de leur répartition spectrale [18]. Ces effets seront envisagées au chapitre suivant.

Les figures 1.2 et 1.3 présentent de manière schématique des processus de diffusion particuliers satisfaisant aux lois de conservation (1.1) et (1.2). Les paraboles correspondent aux relations de dispersion $\epsilon(k)$ des états électroniques et les quanta d'excitations (photon ou phonon) associés aux différentes transitions électroniques sont représentés par des flèches. L'état électronique initial et final e_0 étant choisi en haut de la bande de valence (origine du repère), les flèches correspondant aux photons incidents et diffusés se situent sur les droites d'équation $\epsilon = \pm \hbar kc$ selon la direction de propagation. Le vecteur d'onde est donc bien conservé pour chacune des étapes $e_0 \rightarrow e_1$, $e_1 \rightarrow e_2$ et $e_2 \rightarrow e_0$, dans un système invariant par translation. Notons que ce n'est pas le cas de l'énergie, pour qui les lois de conservation ne font intervenir que l'état initial et l'état final du système. L'énergie n'est donc pas nécessairement conservée à chaque étape du processus de diffusion. On distingue alors les transitions réelles, pour lesquelles l'énergie des transitions électroniques correspond à celle des quanta d'excitation (photon ou phonon), des transitions virtuelles dans lesquelles ces énergies diffèrent. Ainsi, les étapes d'émission et d'absorption des photons présentées dans le schéma (a) de la figure 1.2 sont virtuelles, tandis que le processus du schéma (b) fait intervenir une étape réelle : l'émission du photon diffusé. L'état électronique e_2 correspond alors à l'intersection entre la relation de dispersion des électrons de conduction et celle des photons.

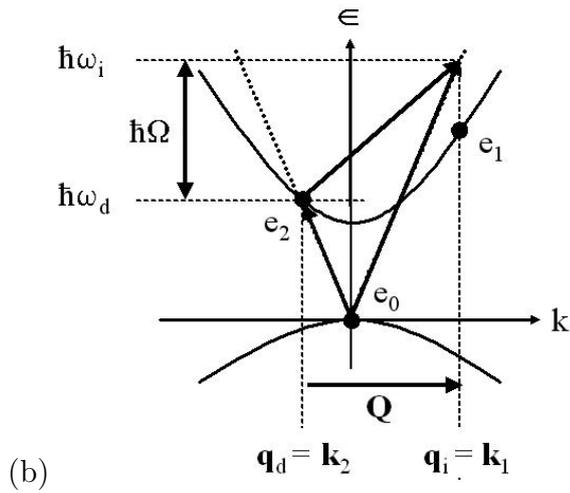
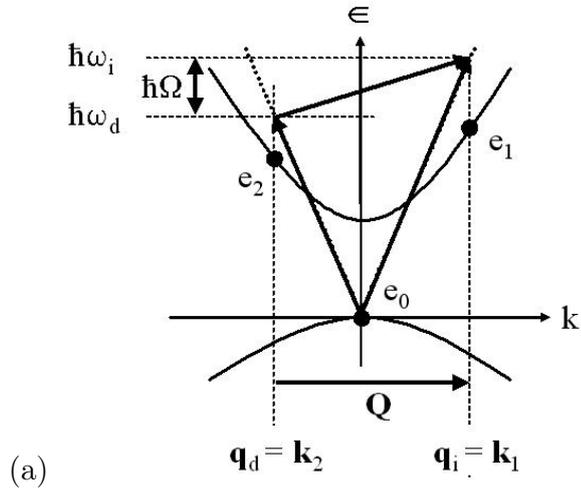


FIG. 1.2: Représentation de la diffusion Raman pour un processus Stokes à trois étapes (rétrodiffusion). Les paraboles correspondent aux relations de dispersion $\epsilon(k)$ des états électroniques. Les quanta d'excitations (photon ou phonon) sont représentés par des flèches. Ainsi, les figures (a) et (b) correspondent respectivement à un processus non résonant et résonant aux photons diffusés.

La distinction entre étapes réelles et virtuelles est importante. Elle intervient dans la section efficace de diffusion (1.3) via les facteurs de résonance (dénominateurs). Lorsque l'étape d'émission (schéma b de la figure 1.2) ou l'étape d'absorption (figure 1.3) des photons est réelle, l'intensité diffusée est maximale. Ces effets de résonance jouent un rôle déterminant en spectrométrie Raman dans la mesure où l'intensité diffusée est généralement très faible. Notons cependant que la double résonance (i.e. au photon incident *et* au photon diffusé) n'est pas permise dans un matériau massif. L'état électronique e_2 serait symétrique de l'état e_1 , ce qui correspondrait à l'émission d'un phonon de vecteur d'onde $Q = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_d$ mais d'énergie nulle. Les choses sont en revanche bien différentes pour des états électroniques localisés (structuration spatiale de la matière, désordre...). Les règles de sélections (1.2) peuvent être levées et la double résonance permise.

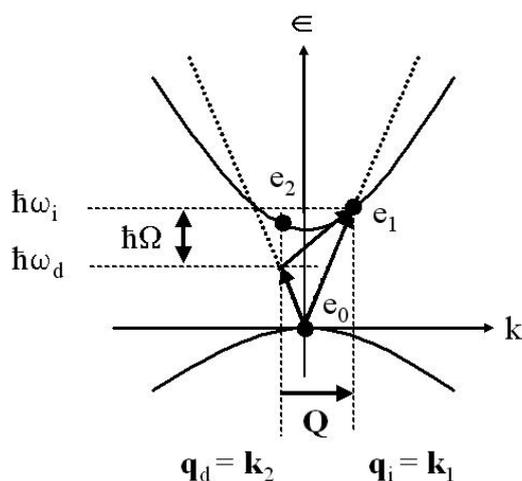


FIG. 1.3: Représentation de la diffusion Raman pour un processus Stokes à trois étapes (rétrodiffusion) dans le cas de la résonance au photon incident.

1.3 Intensité Raman

Le lien entre la probabilité de transition (équation 1.3 page 24) et l'intensité Raman mesurée par un dispositif de spectrométrie optique n'est en fait pas immédiat. Par exemple, la résolution spectrale de l'appareil fait que le signal détecté correspond à une certaine plage de fréquence pour le photon diffusé, et donc pour les modes de vibration émis ou absorbés. Il faut alors sommer de façon incohérente (pas de cohérence de phase entre les modes

phonons participant à la diffusion) l'ensemble de ces contributions :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(\omega_i, \omega_d) &= \sum_{\mathbf{Q} \in \mathcal{D}} \mathcal{P}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d) \\ &= \int_{\mathcal{D}} \mathcal{P}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d) g(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (1.4)$$

\mathcal{D} est l'ensemble des modes de vibration tels que l'énergie du photon diffusé soit compris dans un intervalle $\Delta\omega$ correspondant à la résolution de l'appareil. En considérant que la résolution spectrale est telle que l'intégrant varie peu sur l'intervalle $\Delta\omega$, l'intensité Raman est simplement proportionnelle à la probabilité de transition $\mathcal{P}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d)$ et à la densité d'état de phonons $g(\Omega)$.

Il existe ainsi deux comportements limites donnant l'évolution de l'intensité en fonction de la fréquence. (i) La probabilité de transition dépend peu de la fréquence du mode de vibration, auquel cas le spectre Raman est uniquement déterminé par la densité d'état. Ce cas de figure se rencontre fréquemment avec les phonons de bord de zone (cf. figure 1.4 page 28) pour lesquels la densité d'état devient très importante. (ii) La probabilité de transition varie fortement à cause, par exemple, des lois de conservation (1.1). Ceci conduit à l'apparition de maxima d'intensité comme le montre la figure 1.5 page 32 présentant les pics Brillouin du silicium. Ainsi, pour une description et une compréhension complète des spectres de diffusion Raman, il est indispensable de bien décrire d'une part les excitations élémentaires mises en jeu et d'autre part les différents mécanismes de couplage.

1.4 Description des phonons

La figure 1.4 présente les courbes de dispersion des fréquences pour différents modes de vibration du silicium [35]. De manière générale, il existe trois polarisations possibles pour une direction donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) et deux polarisations perpendiculaires (modes transverses). Selon les directions cristallographiques, les modes de vibration transverses peuvent être dégénérés ou non, donnant lieu dans ce cas à trois relations de dispersions distinctes (cf direction Σ). Le cristal possédant deux atomes par maille, les modes de vibration se répartissent en modes acoustiques, pour lesquels les deux atomes se déplacent dans le même sens, et en modes optiques, pour lesquels les atomes se déplacent en sens opposés. Les fréquences de ces derniers sont plus importantes que celles des modes acoustiques et ne s'annulent pas au voisinage du centre de la zone de Brillouin (figure 1.4). Dans les directions de grande symétrie, cette distinction acoustique/optique peut être vue comme un repliement des courbes de dispersion dû à la présence des deux atomes de la maille élémentaire.

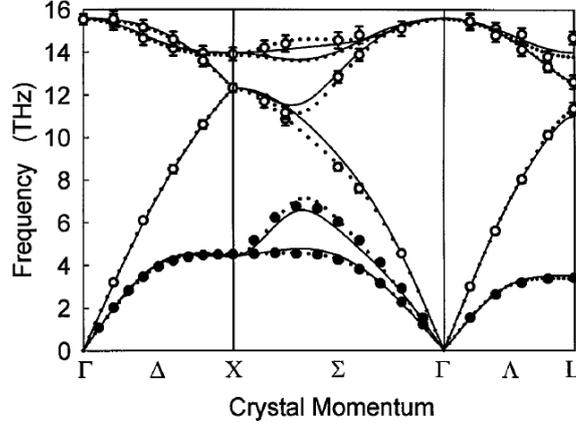


FIG. 1.4: Relations de dispersion des phonons dans le silicium [35]. Les cercles correspondent à des données expérimentales obtenues par diffusion de neutrons [22, 64]. Les courbes en pointillés sont les courbes calculées et ajustées aux mesures. Les courbes en trait plein sont extraites de mesures de diffusion de rayon X [35]. Le point Γ correspond au centre de la zone de Brillouin ; ΓX à la direction $[100]$, ΓL à la direction $[111]$.

Pour simplifier la description de la dynamique de vibration, nous nous placerons dans le cadre de la théorie de l'élasticité appliquée à un milieu continu [49]. Cette approximation est licite tant que la longueur d'onde des phonons acoustiques est grande devant les distances inter-atomiques, i.e. pour des phonons de centre de zone (Γ). Lors de la propagation d'une onde vibrationnelle dans le milieu, un élément de volume $d\mathcal{V}$ va subir un déplacement \mathbf{U} par rapport à sa position de repos et une déformation représentée par un tenseur de déformation dont les composantes sont [49] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right). \quad (1.5)$$

Les indices i et j repèrent les coordonnées cartésiennes. On montre par exemple que la dilatation ($div\mathbf{U}$) subie par l'élément de volume $d\mathcal{V}$ n'est rien d'autre que la somme des éléments diagonaux du tenseur de déformation ($\sum_i \varepsilon_{ii}$).

Pour décrire les propriétés vibrationnelles, il est indispensable de connaître les forces exercées par le milieu extérieur sur l'élément de volume $d\mathcal{V}$. Elles sont de deux types : les forces à longue portée proportionnelles à l'élément de volume $d\mathcal{V}$, telles la force gravitationnelle ou électrostatique, et les forces à courte portée que l'on peut modéliser par une force surfacique s'appliquant

à un élément de surface $d\mathcal{S}$. C'est le cas des forces de pression. De manière générales, les forces surfaciques ne sont pas perpendiculaires à la surface. On introduit alors un tenseur de contrainte σ de sorte que la résultante \mathbf{F} des forces surfaciques s'écrit [49] :

$$\mathbf{F} = \oint \sigma \mathbf{n} d\mathcal{S} \quad (1.6)$$

où \mathbf{n} est la normale à la surface.

La relation entre contrainte et déformation n'est pas immédiate. La loi de Hooke [36], déduite d'observations expérimentales, postule que la contrainte est proportionnelle à la déformation. Cette relation de proportionnalité s'exprime par l'intermédiaire de 66 coefficients élastiques... Autant dire qu'un certain nombre d'approximations sont requises [49]. Ainsi, dans le cadre d'un milieu isotrope, le nombre de coefficients peut être réduit à 2, λ et μ , connus sous le nom de coefficients de Lamé [46]. La contrainte est alors donnée par

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \sum_k \varepsilon_{kk} + 2\mu \varepsilon_{ij}. \quad (1.7)$$

où δ_{ij} représente le symbole de Kronecker.

En négligeant les forces volumiques, le principe fondamental de la dynamique écrit sous forme intégrale

$$\int_V \rho \frac{\partial^2 \mathbf{U}}{\partial t^2} d\mathcal{V} = \oint \sigma d\mathcal{S} \quad (1.8)$$

peut se mettre sous une forme locale utilisant l'équation (1.7) :

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{U}}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \mathbf{grad}(\mathit{div} \mathbf{U}) - \mu \mathbf{rot} \mathbf{rot} \mathbf{U}. \quad (1.9)$$

grad et **rot** représentent respectivement l'opérateur gradient et l'opérateur rotationnel. Cette équation du mouvement n'est rien d'autre que l'équation de Navier [62]. Elle permet d'introduire de manière naturelle les vitesses longitudinales v_l et transverses v_t définies par :

$$v_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (1.10)$$

Il est à noter que dans le cadre de l'approximation d'un milieu isotrope, seules deux vitesses sont nécessaires pour décrire les propriétés vibrationnelles. Il ne sera donc pas possible de rendre compte des effets liés à la levée de dégénérescence des modes transverses (anisotropie).

Dans un milieu invariant par translation, les modes propres (ondes planes), solutions de l'équation (1.9), sont donnés par :

$$\mathbf{U}_{\Omega, \mathbf{Q}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\mathcal{V}}} \varepsilon_{\Omega, \mathbf{Q}} [b_{\Omega, \mathbf{Q}} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} + b_{\Omega, \mathbf{Q}}^+ e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}] \quad (1.11)$$

$U_{\Omega, \mathbf{Q}}$ correspond au déplacement d'un élément de volume $d\mathcal{V}$ associé au phonon (Ω, \mathbf{Q}) . $b_{\Omega, \mathbf{Q}}^+$ et $b_{\Omega, \mathbf{Q}}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation des phonons, $\varepsilon_{\Omega, \mathbf{Q}}$ leur polarisation et $\sqrt{\hbar/(2\rho\Omega\mathcal{V})}$ un facteur de normalisation assurant aux modes l'énergie $\hbar\Omega$.²

1.5 L'interaction électron-phonon

L'énergie des états électroniques dépend du potentiel créé par les ions du réseau et donc des distances inter-atomiques ; lors du passage d'une onde mécanique dans le solide, leur énergie va être modulée. Dans les matériaux non polaires, cette modulation est directement proportionnelle à la dilatation du réseau cristallin ($div\mathbf{U}_{\Omega, \mathbf{Q}}$). Le hamiltonien de couplage se met donc sous la forme :

$$H_{e-vib} = V_{e-vib} div\mathbf{U}_{\Omega, \mathbf{Q}} \quad (1.12)$$

où V_{e-vib} est le potentiel de déformation [6, 44], de l'ordre de quelques eV, et div l'opérateur divergence. Ainsi, seuls les modes de vibration longitudinaux sont susceptibles de se coupler aux électrons via le mécanisme de potentiel de déformation. Les modes transverses sont inactifs dans le cadre de ce mécanisme ($div\mathbf{U}_{\Omega, \mathbf{Q}} = 0$). Il est à noter qu'il existe d'autres mécanismes de couplages : piezo-électrique pour les phonons acoustiques [51, 53] et Fröhlich pour les optiques [28]. Ces mécanismes ne se manifestent que dans les matériaux polaires.

Pour un processus Stokes (émission d'un phonon), l'élément de matrice du hamiltonien (1.12) s'écrit

$$\langle e_2 | H_{e-vib} | e_1 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar[N(\Omega) + 1]}{2\rho\Omega\mathcal{V}}} \int_{\mathcal{V}} \psi_2^* V_{e-vib} iQ e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \psi_1 d\mathcal{V} \quad (1.13)$$

²L'introduction du volume de quantification fini \mathcal{V} a pour conséquence de confiner les modes de vibrations et donc de rompre l'invariance par translation. En toute rigueur, il faudrait alors considérer des solutions en sinus et cosinus satisfaisant les conditions de continuité adéquates à la surface du volume \mathcal{V} .

$N(\Omega)$ correspond au nombre d'occupation du mode (Ω, \mathbf{Q}) . Le système étant supposé en équilibre thermique avec le milieu extérieur, sa valeur moyenne est donnée par le facteur de Bose-Einstein [10, 27] :

$$N(\Omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\Omega}{k_B T}} - 1} \quad (1.14)$$

L'expression (1.13) est particulièrement intéressante dans la mesure où elle fait apparaître une transformée de Fourier de la quantité $\psi_2^* \psi_1$. C'est là toute la force de la diffusion Raman. Dans les techniques traditionnelles d'investigation telles que la photoluminescence, la réflectivité ou l'absorption, l'effet de confinement ou de localisation de la fonction d'onde électronique se manifeste par un décalage énergétique et un élargissement hétérogène des raies spectrales. Les états électroniques confinés n'interviennent, de façon explicite, que dans les forces d'oscillateurs et les largeurs homogènes de ces transitions. Ici, nous disposons d'une sonde, les phonons, capable d'effectuer la transformée de Fourier d'une quantité qui fait intervenir la densité électronique.

1.6 Atouts du dispositif expérimental

Les mesures de spectroscopie de diffusion consistent à exciter la matière avec de la lumière aussi monochromatique que possible, et à détecter les photons diffusés aussi près que possible de l'excitatrice pour pouvoir décrire l'ensemble de la densité d'état de phonon ($\hbar\Omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_d$). Pour cela, nous disposons au laboratoire d'un spectromètre triple T800 Coderg associé à une détection monocanal dont le bruit n'excède pas les 5 coups par secondes. Ce spectromètre comporte trois monochromateurs en série utilisant des réseaux de 1800 traits/mm et couvre une gamme d'énergie allant de 1.8 à 3 eV. Pour l'excitation optique, nous disposons de lasers argon, krypton et hélium-néon dont les raies disponibles sont regroupées dans la table 1.1 page 33.

La figure 1.5 présente un spectre Raman basses-fréquences mesuré sur un échantillon de Si [111]. Il décrit l'évolution de l'intensité détectée en fonction de la différence d'énergie entre le photon diffusé et le photon incident (gain et perte d'énergie de photons). L'origine de l'axe des abscisses correspond ainsi à la raie excitatrice. La diffusion élastique connue sous le nom de diffusion Rayleigh étant très intense, il est nécessaire de limiter le flux entrant pour épargner le photomultiplicateur. Ceci explique les décrochements observés autour de -2 cm^{-1} et 2 cm^{-1} .

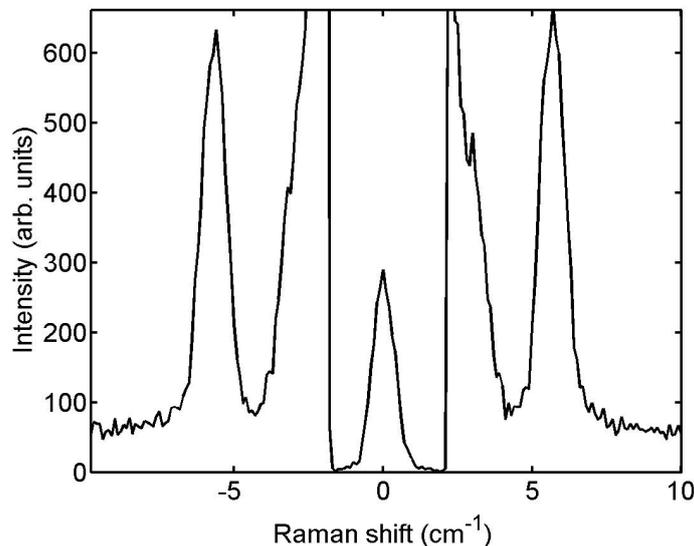


FIG. 1.5: Spectre Raman basses-fréquences d'un échantillon de Si [111] obtenu avec le spectromètre triple T800 Coderg pour des fentes réglées à $70 \mu\text{m}$ - $80 \mu\text{m}$ - $80 \mu\text{m}$ - $70 \mu\text{m}$.

La partie du spectre correspondant à des décalages positifs (resp. négatifs) est associée à l'émission (resp. l'absorption) d'une vibration selon un processus dit "Stokes" (resp. "Anti-Stokes"). Nous retrouvons ainsi les deux pics "Brillouin" autour de -6 et 6 cm^{-1} dus aux règles de sélections 1.1 (page 22). La différence d'intensité entre ces deux pics est due aux facteurs de population $N(\Omega) + 1$ et $N(\Omega)$ associés aux processus Stokes et Anti-Stokes. En effet, les équations (1.3) page 24 et (1.13) page 30 montrent que l'intensité Raman est proportionnelle à $N(\Omega) + 1$ lors de la création du phonon (Ω, \mathbf{Q}) et à $N(\Omega)$ lors de son annihilation. $N(\Omega)$ ne dépendant que de l'énergie du phonon et de la température, le rapport d'intensité Stokes/Anti-Stokes apparaît comme une mesure de la température locale de l'échantillon.

Comme le montre la figure 1.5, les avantages du T800 Coderg sont ses grandes réjections et résolutions spectrales. La résolution (largeur à mi hauteur des pics Brillouin et de la raie Rayleigh) est de l'ordre de 1 cm^{-1} pour des fentes à $100 \mu\text{m}$. La réjection permet quant à elle de s'approcher de la raie excitatrice à environ 2 cm^{-1} (soit 0.25 meV). La gamme de fréquence des phonons acoustiques accessibles expérimentalement débute ainsi autour de 2 cm^{-1} . Elle est limitée typiquement à 100 cm^{-1} principalement par le faible couplage entre les électrons et les modes de vibration de grands vecteurs

d'onde. Traduite en longueurs d'onde, cette gamme s'étend de 1.5 à 83 nm, pour une vitesse du son de l'ordre de 5000 m/s (typique des semi-conducteurs et des métaux). Ces échelles de distances sont parfaitement compatibles avec les dimensions des objets que nous allons étudier (puits quantiques, boîtes quantiques, nano-particules...), faisant de la diffusion Raman-Brillouin une sonde privilégiée des propriétés électroniques et vibrationnelles à l'échelle nanométrique.

<i>Laser</i>	λ_0 (en nm)	ω_0 (en cm^{-1})	$\hbar\omega_0$ (en eV)
Kr⁺	406.70	24588.1	3.0487
Kr⁺	413.10	24207.2	3.0025
Ar⁺	454.50	22002.2	2.7290
Ar⁺	457.94	21836.9	2.7085
Ar⁺	465.79	21468.9	2.6628
Kr⁺	465.04	21365.7	2.6500
Ar⁺	472.69	21155.5	2.6240
Kr⁺	476.24	20997.8	2.6044
Ar⁺	476.49	20986.8	2.6030
Kr⁺	482.52	20724.5	2.5705
Ar⁺	487.99	20492.2	2.5417
Ar⁺	496.51	20140.6	2.4981
Ar⁺	501.72	19931.4	2.4721
Ar⁺	514.53	19435.2	2.4106
Kr⁺	520.83	19200.1	2.3814
Ar⁺	528.70	18914.3	2.3460
Kr⁺	530.87	18837.0	2.3364
Kr⁺	568.22	17598.8	2.1828
HeNe	632.82	15802.3	1.9600
Kr⁺	647.10	15453.6	1.9167
Kr⁺	676.46	14782.8	1.8335
Kr⁺	752.50	13289.0	1.6483
Kr⁺	793.10	12608.8	1.5639
Kr⁺	799.30	12510.9	1.5517

TAB. 1.1: Longueurs d'onde (λ_0) et énergies ($\hbar\omega_0$) des différentes raies d'émission des lasers argon (Ar^+), krypton (Kr^+) et hélium-néon (HeNe) disponibles au laboratoire.

Chapitre 2

Carte d'identité électronique et diffusion Raman dans $GaAs_{1-x}N_x$

Les effets de localisation spatiale de la densité électronique jouent un rôle important dans les propriétés optiques des nano-structures [76], en particulier pour des applications technologiques comme les diodes lasers [61]. Malgré cet intérêt croissant pour ces effets (dus à la structuration spatiale de la matière ou au désordre), il existe à l'heure actuelle peu de techniques permettant de "voir" les états électroniques. Le Laboratoire de Physique des Solides a développé une technique particulière basée sur la diffusion Raman basses fréquences [56, 16, 14, 57]. Elle met à profit (i) les effets de résonances qui permettent de singulariser un état électronique particulier dans l'ensemble de la densité d'états, (ii) la forme particulière du couplage électron-phonon établie dans le chapitre précédent pour obtenir une image de la densité électronique (transformée de Fourier). Nous nous proposons dans ce chapitre d'appliquer cette technique au cas des composés $GaAs_{1-x}N_x$ ne contenant que quelques pourcents d'azote (<3%). Ces composés ont suscité beaucoup d'intérêt pour la fabrication de lasers à $1.3\mu m$ (télécommunications).

2.1 Des phonons pour sonder la structure électronique

Les échantillons que nous avons étudiés ont été réalisés par H. Carrère, E. Bedel-Pereira et A. Arnoult au LAAS (Toulouse) par épitaxie par jet moléculaire [11]. Cette technique permet d'obtenir des concentrations d'azote allant jusqu'à quelques pourcents. Cependant, dès 1.5 %, la surface des échan-

tillons présente de nombreux cracks. Ces derniers proviennent de la relaxation des contraintes dues au très grand désaccord de maille entre $GaAs$ et GaN (plus de 1 Å, comme le montre la figure 2.1 soit un désaccord de 18 % par rapport à $GaAs$).

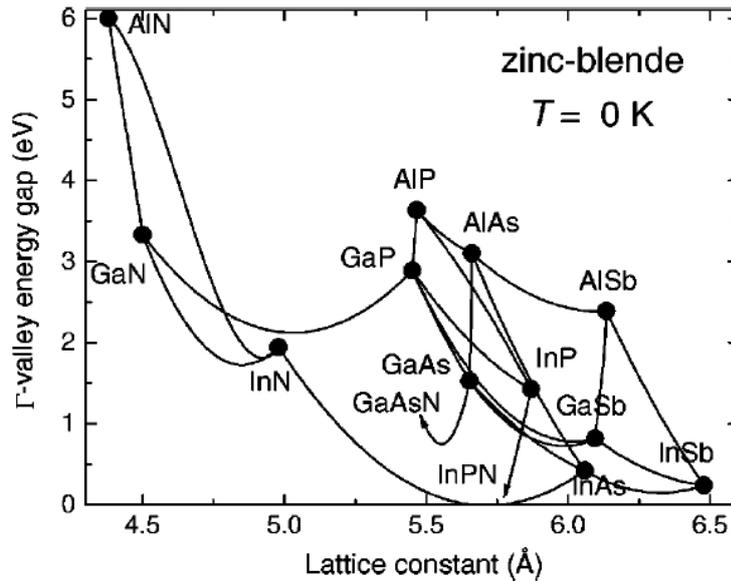


FIG. 2.1: Gap direct des semi-conducteurs III-V en fonction de leur paramètre de maille [86].

2.1.1 Détermination de la concentration d'azote

La concentration d'atomes d'azote incorporés dans $GaAs$, au cours de l'épitaxie par jet moléculaire, est fixée par le ratio des flux en composés III et V. La composition est mesurée par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Dans cette technique, un jet d'ions primaires de Césium Cs^+ "pulvérise" l'échantillon à étudier en formant des ions secondaires CsN^+ et $CsGa^+$. Ces derniers sont alors analysés par spectroscopie de masse [11]. Les résultats sont reportés dans la table 2.1 (page 38).

Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle est destructive. Nous avons donc développé, au laboratoire, une méthode de caractérisation utilisant la diffusion Raman par les phonons optiques. La figure 2.2 présente les spectres de diffusion Raman du premier ordre (émission d'un phonon) et du second ordre (émission de deux phonons) dans la gamme des fréquences des phonons longitudinaux (LO) et transverses (TO) de $GaAs$. Les modes de vibration localisés (LVM) caractéristiques des liaisons GaN sont également

visibles autour de 470 cm^{-1} . On peut ainsi observer (i) une modification du rapport d'intensité entre les modes LO et LVM , (ii) un décalage en fréquences des modes LO et LVM lorsque la concentration en azote augmente.

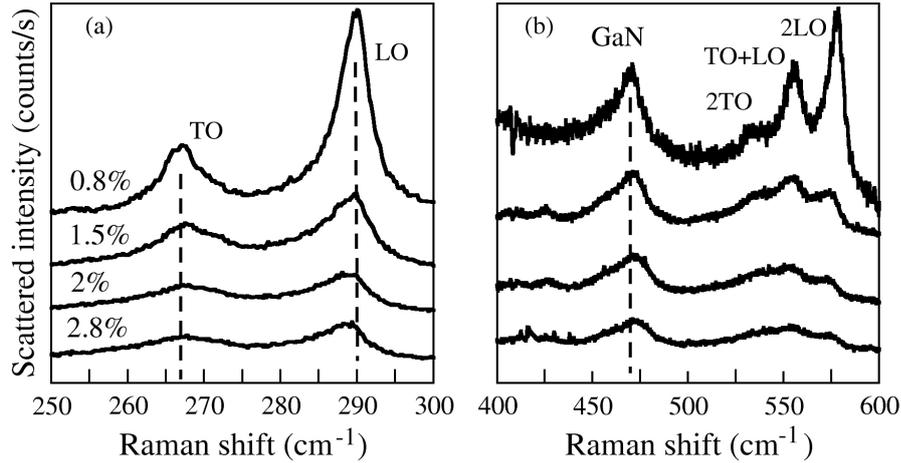


FIG. 2.2: Diffusion Raman du premier ordre (à gauche) et du second ordre (à droite) des phonons optiques dans $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Les modes de vibration localisés (LVM) caractéristiques des liaisons GaN sont visibles autour de 470 cm^{-1} . Les spectres ont été réalisés à température ambiante avec une excitation à 1.83 eV . La concentration en azote, déterminée par SIMS, varie de 0.8% à 2.8% .

Seong *et col.* [77] ont montré que le rapport d'intensité entre les modes de vibration localisés (LVM) et les phonons optiques LO de GaAs peut être utilisé pour déterminer la concentration en azote. En effet, dans le cas d'une excitation non résonante, l'intensité du pic LVM est directement relié au nombre d'oscillateurs, c'est à dire au nombre d'atomes d'azote. Dans les expériences de la figure 2.2, l'excitation est proche de la transition E^+ qui sera discutée en détail au prochain paragraphe. L'énergie de cette transition dépendant de la concentration en azote, l'intensité du pic Raman ne dépend pas uniquement du nombre d'oscillateurs mais aussi des facteurs de résonances optiques (équation 1.3 page 24). Nous avons donc utilisé le décalage en fréquence des modes de vibration, en fonction de la composition en azote, qui lui est indépendant des effets de résonance. En comparant les spectres de diffusion Raman et de diffusion de rayons X, Prokofyeva *et col.* [70] ont montré que la fréquence des pics LO et LVM varie linéairement avec la

concentration en azote pour des valeurs inférieures à 3 % :

$$\begin{aligned}\omega_{LO} &= 292 - (136 \pm 10).x \\ \omega_{LVM} &= 468 + (197 \pm 10).x\end{aligned}\tag{2.1}$$

La composition d'azote peut être extraite des spectres Raman de la figure 2.2 à partir des raies associées aux modes LO et LVM . Les valeurs obtenues sont notées x_{LO} et x_{LVM} et regroupées dans la table 2.1. Le bon accord entre ces résultats (excepté pour la plus forte concentration) permet d'utiliser la diffusion Raman par les phonons optiques comme méthode fiable, rapide et non destructrice de détermination de la concentration d'azote incorporées dans $GaAs_{1-x}N_x$.

<i>Échantillon</i>	x_{SIMS} (en %)	x_{LVM} (en %)	x_{LO} (en %)
A	0.8	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1
B	1.5	1.4 ± 0.1	1.8 ± 0.2
C	2.0	2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.3
C	2.8	2.3 ± 0.1	2.3 ± 0.4

TAB. 2.1: Concentrations en azote déterminées par SIMS et par mesure des fréquences ω_{LVM} et ω_{LO} correspondant aux modes de vibration localisés de l'azote (LVM) et longitudinaux optiques (LO) de $GaAs$.

2.1.2 Transitions E_- et E_+

Dans une solution solide on s'attend à observer un comportement des propriétés optiques donné par la loi de Vegard, c'est à dire intermédiaire entre celui des matériaux parents. C'est le cas pour les solutions solides $GaAlAs$ et $SiGe$. Pour $GaAs_{1-x}N_x$, le gap attendu serait donné par :

$$\epsilon_g(GaAs_{1-x}N_x) = (1-x)\epsilon_g(GaAs) + x\epsilon_g(GaN)\tag{2.2}$$

Les expériences montrent un tout autre comportement (cf. figure 2.3). Au lieu de croître linéairement avec x de 1.4 eV à 3.41 eV, le gap direct de $GaAs_{1-x}N_x$ chute brutalement et ce même à très faible concentration en azote. Ce comportement plutôt atypique est connu sous le nom de "giant gap bowing" [88]. Il montre clairement que le composé $GaAs_{1-x}N_x$ n'est pas une solution solide. La gamme d'émission optique située autour de 1.3 μm a suscité un vif engouement pour ce matériau, tant d'un point de vue industriel, pour les applications opto-électroniques, que scientifique pour la compréhension de la physique de ces matériaux.

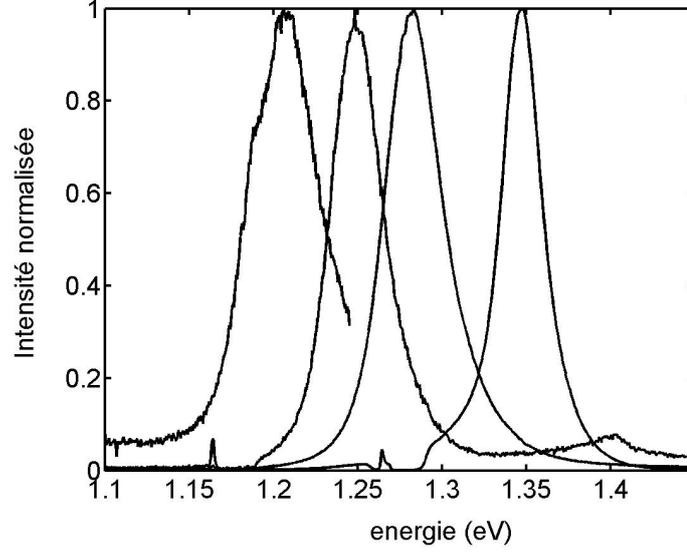


FIG. 2.3: Évolution de la photoluminescence de $GaAs_{1-x}N_x$ à température ambiante en fonction de la concentration en azote. De gauche à droite, la composition en azote est de 1.4 %, 1 %, 0.8 % et 0.3 %.

Les mesures de réflectivité modulée [68, 78] ont révélé la présence de deux transitions optiquement actives, dénommées E_- et E_+ contribuant de manière importante aux propriétés optiques de $GaAs_{1-x}N_x$ (cf. figure 2.4). E_- est associée au gap de $GaAs_{1-x}N_x$ tandis que E_+ apparaît à plus haute énergie autour du gap indirect associé au point L de la zone de Brillouin.

L'évolution des transitions E_- et E_+ en fonction de la composition en azote a été reproduite avec succès à partir d'un modèle phénoménologique d'anti-croisement de bande [78]. Ce modèle est basé sur un système à deux états dont le couplage est assuré par un potentiel $V_{MN}(x)$ dépendant de la composition. Le hamiltonien du système prend donc une forme très simple :

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon_M & V_{MN}(x) \\ V_{MN}(x) & \epsilon_N \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

ϵ_N et ϵ_M représentent respectivement l'énergie de l'état électronique associé à l'azote (1.74 eV) et celui de la bande de conduction Γ de $GaAs$.

La diagonalisation du hamiltonien 2.3 permet d'obtenir les énergies associées aux transitions E_{\pm} :

$$\epsilon_{\pm} = \frac{\epsilon_M + \epsilon_N}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_M - \epsilon_N}{2}\right)^2 + V_{MN}^2(x)}. \quad (2.4)$$

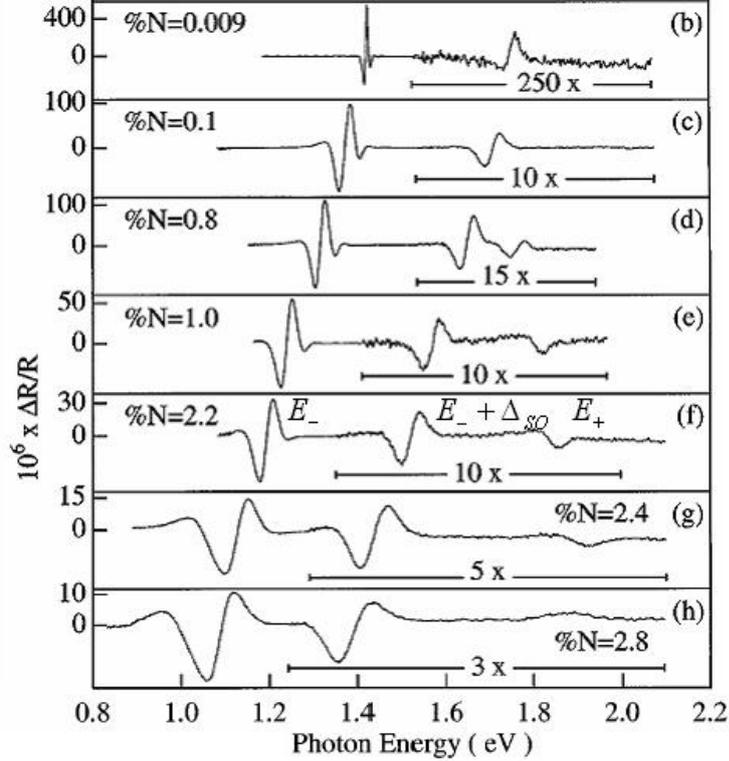


FIG. 2.4: Réflectivité modulée de $GaAs_{1-x}N_x$ mesurée à température ambiante [68]. Les transitions E_- , $E_- + \Delta_{SO}$ et E_+ sont indiquées sur la figure. Δ_{SO} représente l'énergie du couplage spin-orbite.

La "répulsion" entre des transitions E_- et E_+ observée sur la figure 2.4 est alors assurée par le choix du potentiel d'interaction. Celui-ci croit en fonction de la concentration : $V_{MN}(x) = C_{MN}\sqrt{x}$ où $C_{MN} = 2.7$ eV [79]. Ainsi, pour une concentration en azote de 0.8 %, la transition E_+ est à 1.86 eV.

Nous ne disposons pas au laboratoire de source laser accordable ou de laser à colorant permettant l'étude de la diffusion Raman résonante sur la transition E_+ (le signal Raman est généralement masqué par la fluorescence du laser à colorant). En revanche, les lasers krypton et hélium-néon possèdent des raies discrètes proches de cette transition (cf. table 1.1 page 33).

S'il n'est pas possible d'ajuster la longueur d'onde à l'énergie de transition, nous pouvons utiliser la dépendance en température ou en pression des niveaux électroniques pour déplacer la transition E_+ . La dépendance en température du gap d'un semi-conducteur peut être obtenue en utilisant la loi de Varshni [82]. Dans le cas de $GaAs$, cette dépendance provient prin-

cipalement de la bande de conduction [80], de sorte que l'énergie ϵ_M de la bande Γ est donnée par :

$$\epsilon_M(T) = \epsilon_M(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (2.5)$$

où α et β sont deux constantes positives. L'énergie ϵ_M ainsi que celles des transitions E_+ et E_- sont donc des fonctions décroissantes de la température (cf. équation 2.4). Ainsi, en diminuant la température, on s'attend à ce que la transition E_+ , initialement à 1.86 eV, entre en résonance avec la raie 1.91 eV du krypton. Ceci se traduit au niveau de la diffusion Raman par une exaltation du signal, comme le montre la figure 2.5 : le maximum de signal diffusé est obtenu autour de 133 K.

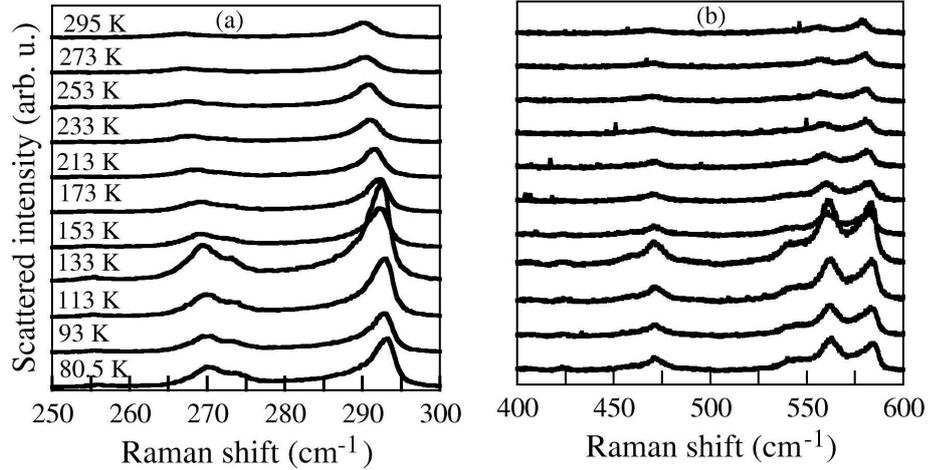


FIG. 2.5: Évolution de la diffusion Raman du premier et du second ordre en fonction de la température : effet de résonance entre l'excitation à 1.91 eV et la transition E_+ pour une concentration d'azote de 0.8 %. Le décalage des pics en fonction de la température est dû à la contraction thermique du cristal.

Il est à noter cependant que pour des températures inférieures à 133 K, c'est à dire pour une excitation en dessous de la transition E_+ , le signal Raman garde une intensité importante incompatible avec un profil de résonance Lorentzien (cf. équation 1.3 page 24). Ceci indique la présence d'autres transitions non prévues par le modèle d'anti-croisement de bande.

2.1.3 Mélange des états Γ , L et X

La figure 2.6 présente les spectres de diffusion Raman obtenus pour une excitation à (a) 1.83 eV, (b) 1.91 eV et (c) 1.96 eV. Comme le montrent les bandes entre 400 et 600 cm^{-1} , ces spectres correspondent à une excitation en-dessous, en et au-dessus de la résonance avec la transition E_+ . En plus de la diffusion du premier et second ordre des modes longitudinaux et transverses optiques (au-dessus de 250 cm^{-1}), apparaissent à plus basse fréquence et en résonance des modes de vibration optiques LO_L et TO_X normalement interdits par les règles de sélections dans le massif (cf. équation 1.1 page 22).

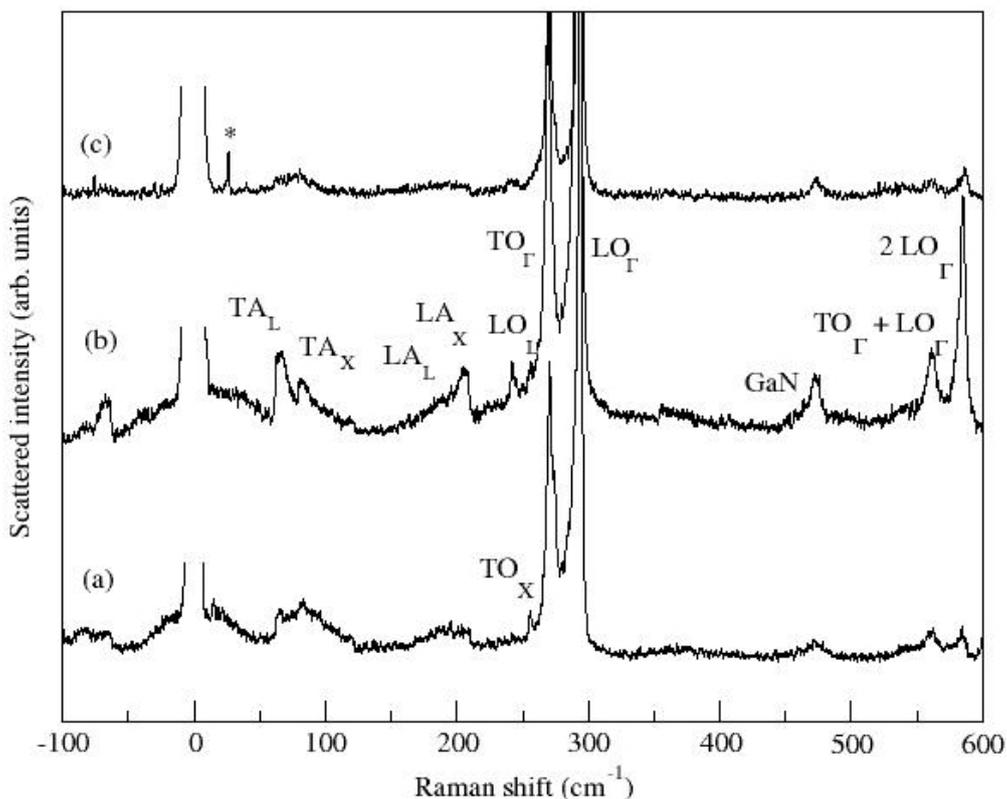


FIG. 2.6: Spectres de diffusion Raman obtenus pour une excitation à (a) 1.83 eV, (b) 1.91 eV et (c) 1.96 eV, i.e. en-dessous, en et au-dessus de la résonance avec la transition E_+ . Les mesures ont été réalisées dans un cryostat à point fixe (azote liquide) et mettent en évidence le mélange des états Γ , L et X pour une concentration de 0.8 %.

Cheong *et col.* ont étudié la diffusion Raman dans $GaAs_{1-x}N_x$ dans la gamme spectrale située au dessus de 150 cm^{-1} [17]. Ces auteurs ont montré en particulier l'effet de résonance autour de la transition E_+ . Ils ont observé, comme sur la figure 2.6, l'apparition des raies de diffusion associées à des modes de vibration de bord de zone de Brillouin : LO_L , TO_X , LA_L et LA_X . La gamme spectrale couverte par nos expériences s'étend vers les plus basses fréquences. Elle fait apparaître en plus la diffusion associée aux modes transverses acoustiques TA_X et TA_L .

L'activation de modes de bords de zone a été attribuée [17] au mélange entre états électroniques très localisés de l'impureté d'azote et ceux de la matrice de GaAs (associés aux point Γ , X et L de la zone de Brillouin). Localisation spatiale et mélange d'états électroniques sont intimement liés. Plus l'état est localisé dans l'espace, plus il est étendu dans la zone de Brillouin et plus ses composantes de bord de zone vont être importantes. De plus, si certaines directions cristallographiques sont privilégiées comme c'est le cas dans $GaAs_{1-x}N_x$ où la direction (111) représente la direction de la liaison GaN , cela se traduit par une forte composante L des états électroniques. Pourquoi ce mélange explique-t-il l'activation des modes de vibration de bord de zone de Brillouin observés sur la figure 2.6 ?

La diffusion Raman dépend fortement des états électroniques intermédiaires sélectionnés optiquement [56]. En particulier, l'étape d'interaction électron-phonon détermine les modes de vibrations participant à la diffusion de la lumière. Considérons par exemple les éléments de matrice diagonaux $\langle e|H_{e-vib}|e\rangle$ donnés par l'équation 1.3 page 24, et envisageons la situation où l'état électronique $|e\rangle = \alpha|\Gamma\rangle + \beta|L\rangle$ est un mélange d'états de bande Γ et L . Il vient alors

$$\begin{aligned} \langle e|H_{e-vib}|e\rangle = & |\alpha|^2 \langle \Gamma|H_{e-vib}|\Gamma\rangle + |\beta|^2 \langle L|H_{e-vib}|L\rangle + \\ & \alpha\beta^* \langle \Gamma|H_{e-vib}|L\rangle + \alpha^*\beta \langle L|H_{e-vib}|\Gamma\rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

où α et β sont les coefficients définissant le mélange entre les états Γ et L . On voit qu'en plus des éléments de matrice $\langle \Gamma|H_{e-vib}|\Gamma\rangle$ et $\langle L|H_{e-vib}|L\rangle$ qui ne peuvent faire intervenir que des phonons de centre de zone (pas d'échange d'impulsion), apparaissent des éléments de matrices non diagonaux par rapport aux états de bandes : $\langle \Gamma|H_{e-vib}|L\rangle$ et son complexe conjugué. La transition de l'état L vers l'état Γ (et vice versa) ne peut se faire que par émission (ou absorption) d'un phonon acoustique ou optique de bord de zone et de vecteur d'onde dirigé dans la direction L . Ces considérations expliquent qualitativement les spectres obtenus dans la figure 2.6. L'observation des modes acoustiques LA_L , LA_X et optiques LO_L , LO_X dans les spectres de diffusion Raman est une indication claire du mélange des états électroniques Γ , L et X induits par l'azote. Ainsi, si le modèle d'anti-croisement de bandes

permet de rendre compte de l'ensemble des caractéristiques du massif telles la dépendance du gap en fonction de la composition, de la pression et de la température [78], il *n'explique pas* l'origine de ce mélange ni l'effet de la localisation sur les états électroniques [50].

Pour étudier la structure électronique de $GaAs_{1-x}N_x$, Zunger *et col.* [43] ont utilisé une supercellule représentant le cristal $GaAs$ dans laquelle un ou plusieurs atomes d'arsenic ont été remplacés par des atomes d'azote. Après avoir relaxé la position des différents atomes à cause du très grand désaccord de maille (cf. figure 2.1 page 36) entre les liaisons de $GaAs$ et GaN , l'équation de Schrödinger est résolue en utilisant des pseudopotentiels empiriques [43] tenant compte de la contrainte pour chaque atome du réseau. Cette démarche permet d'obtenir l'ensemble de la densité d'état électronique de $GaAs_{1-x}N_x$, qui se révèle bien plus complexe que celle envisagée dans le modèle simple d'anti-croisement de bandes [78].

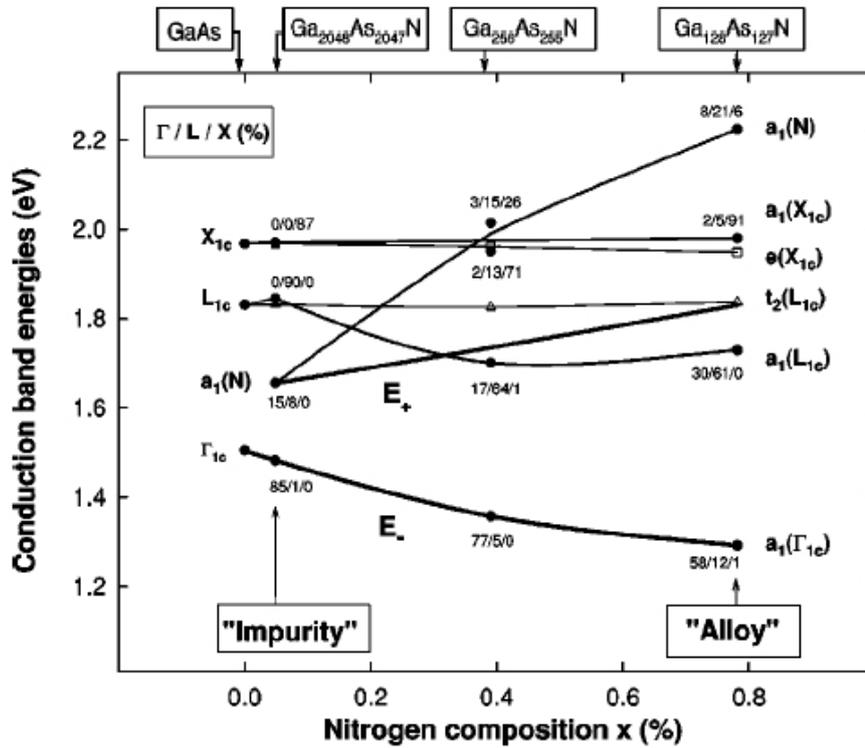


FIG. 2.7: Évolution de l'énergie des états électroniques et de leur composantes Γ , L et X dans $GaAs_{1-x}N_x$ en fonction de la concentration en azote [50]. Les courbes en trait gras illustrent la position des transitions E_- et E_+ .

L'introduction d'impuretés dans *GaAs* rompt l'invariance par translation licite dans le matériau massif. Les états propres électroniques dans les différentes directions cristallographiques ne sont plus indépendants. Autrement dit, les nouveaux états propres électroniques ont des composantes selon toutes les directions (Γ , L et X), indiquées dans la figure 2.7 par des pourcentages. Ainsi, en plus du couplage $\Gamma - a_1N$ déjà pris en compte de manière effective dans le modèle d'anti-croisement de bandes [78], le modèle développé par l'équipe de Zunger montre que ce mélange fait aussi intervenir les bandes L et X .

Le mélange d'état et donc les composantes selon les directions Γ , L et X des états électroniques dépendent de la concentration en azote. Ceci est présenté dans la figure 2.7 pour des compositions d'azote allant de 0 % à 0.8 % [43]. Les différentes courbes permettent ainsi de suivre l'évolution des bandes Γ , L et X associées au matériau massif *GaAs* et $a_1\{N\}$ correspondant aux états localisés de l'azote. Conformément au modèle d'anti-croisement de bandes, les transitions E_- et E_+ proviennent respectivement de la bande Γ de *GaAs* et des états $a_1\{N\}$ associés à l'azote. Leur décalage en fonction de la composition est bien reproduit par le modèle proposé par l'équipe de Zunger. D'autre part, ce modèle révèle la présence d'états électroniques au-dessous de la bande associée à la transition E_+ . Ces états, provenant de la bande L de *GaAs*, possèdent une composante Γ importante ce qui leur permet d'être excités optiquement de manière efficace. Ceci est bien conforme à l'évolution de l'intensité des spectres Raman observée en fonction de la température (figure 2.5 page 41) et de la longueur d'onde d'excitation (figure 2.6 page 42) autour de la transition E_+ .

Nous nous proposons dans la suite d'aller plus loin que ces considérations qualitatives en élaborant un modèle simple de localisation des états électroniques liés à l'azote et de leur interaction avec les phonons acoustiques. Nous centrerons la discussion sur l'activation de la densité d'états vibrationnels et ses effets sur la diffusion Raman basses fréquences particulièrement dans la région spectrale $< 50 \text{ cm}^{-1}$ (figure 2.6 page 42).

2.2 Les phonons acoustiques : le nano-pied à coulisse

2.2.1 Mesure de longueurs de localisation

Nous avons discuté, au chapitre précédent, de la probabilité de transition associée au processus de diffusion Raman (équation. 1.3 page 24 dont nous rappelons ici l'expression) :

$$\mathcal{P}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\hbar\omega_d \pm \hbar\Omega - \hbar\omega_i) \times \left| \sum_{e_0, e_1, e_2} \frac{\langle e_0 | H_{e-ph} | e_2 \rangle \langle e_2 | H_{e-vib} | e_1 \rangle \langle e_1 | H_{e-ph} | e_0 \rangle}{[\hbar\omega_d - (\epsilon_2 - \epsilon_0) + i\Gamma_2][\hbar\omega_i - (\epsilon_1 - \epsilon_0) + i\Gamma_1]} \right|^2 \quad (2.7)$$

Dans un milieu invariant par translation, les règles de conservation du vecteur d'onde doivent être respectées à chacune des trois étapes (i.e., dans les trois hamiltoniens de couplage). Ainsi, l'interaction entre les électrons et le bain de phonons (Ω, \mathbf{Q}) impose que les états $|e_1\rangle$ et $|e_2\rangle$ soient différents ($\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \pm\mathbf{Q}$). Dans le cas d'états électroniques localisés spatialement, ces règles de sélection sont relaxées. Les transitions diagonales, c'est-à-dire faisant intervenir le même état $|e_1\rangle$ de part et d'autre du hamiltonien H_{e-vib} , sont alors autorisées. D'autre part, lorsque l'on s'intéresse à la diffusion basses fréquences ($< 50 \text{ cm}^{-1}$), l'énergie des modes de vibration mis en jeu est généralement inférieure à l'élargissement homogène des états électroniques (de l'ordre de 10 meV). La double résonance, i.e. aux photons incidents et aux photons diffusés, est alors possible. Ceci permet de sélectionner des états particuliers dans l'ensemble de la densité d'états électroniques (la somme dans l'équation 2.7 disparaît).

L'intérêt et l'importance des transitions diagonales n'est à priori pas évident. Pour bien les comprendre, il faut se souvenir de la forme particulière du hamiltonien d'interaction électron-phonon (cf. équation 1.13 page 30). Ainsi, dans le cas d'une transition diagonale, ce dernier fait intervenir directement la transformée de Fourier de la densité électronique,

$$\langle e_1 | H_{e-vib} | e_1 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar[N(\Omega) + 1]}{2\rho\Omega\mathcal{V}}} \int_{\mathcal{V}} [V_{e-vib}iQ] \psi_1^* \psi_1 e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathcal{V}, \quad (2.8)$$

au facteur $[V_{e-vib}Q]$ près qui dans le cas présent sera considéré comme uniforme (pas de structuration spatiale de la matière) et donc sorti de l'intégrale. Les dénominateurs et les hamiltoniens d'interaction électron-photon de l'équation (2.7) dépendant peu ou pas du mode de vibration absorbé ou

émis, l'intensité Raman (cf. équation 1.4 page 27) est donnée, côté Stokes, par

$$\mathcal{I}_S(\omega_i, \omega_d) \propto g(\Omega)[N(\Omega) + 1] \frac{Q^2}{\Omega} \left| \int_{\mathcal{V}} \psi_1^* \psi_1 e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathcal{V} \right|^2 \quad (2.9)$$

où $\Omega = \omega_i - \omega_d$ d'après les lois de conservation (1.1), page 22, relatives à l'invariance dans le temps.

Nous pouvons ainsi, dès à présent, donner une interprétation qualitative de la diffusion Raman basses fréquences présentée dans la figure 2.6 (page 42) et reproduite ci-après. En effet, l'équation (2.9) montre que la distribution spectrale de la lumière diffusée n'est rien d'autre qu'une image de la densité électronique ou plus exactement de sa transformée de Fourier [56, 16, 14]. Ainsi, plus l'état électronique est localisé spatialement, plus la diffusion est délocalisée spectralement et inversement. Autrement dit, un continuum basses fréquences étroit est associé à un état électronique étendu et un continuum large à un état localisé. Ainsi, lors d'une excitation non-résonante avec la transition E_+ , les états électroniques mis en jeu sont des états délocalisés spatialement et peu perturbés par la présence des atomes d'azote. En revanche, l'excitation en résonance et au-dessous de la résonance avec la transition E_+ fait apparaître un continuum large associé à des états électroniques fortement localisés.

Pour dépasser le stade des explications purement qualitatives, il est nécessaire de calculer la probabilité de transition associée au processus de diffusion de la lumière et de la comparer aux expériences. Nous avons utilisé pour cela un modèle très simple dans lequel la fonction d'onde d'un état électronique localisé est décrite par une gaussienne centrée autour de l'atome d'azote. La longueur de localisation l_N est alors définie comme la largeur à mi-hauteur de la densité électronique. Il n'est bien sûr pas question ici de prétendre reproduire fidèlement la nature des états électroniques, mais simplement d'extraire un paramètre important et encore jamais mesuré dans $GaAs_{1-x}N_x$, à savoir la longueur de localisation l_N . L'utilisation de fonctions d'ondes telles que celles obtenue par l'équipe de Zunger [43] serait un prolongement souhaitable à cette étude.

Dans les matériaux comme $GaAs_{1-x}N_x$, les atomes d'azote se répartissent aléatoirement dans l'espace (ce n'est pas le cas dans les alliages $GaInAsN$ où les effets d'ordre à courte distance se traduisent par la formation privilégiée de liaisons InN et GaAs). Nous avons ainsi généré de manière aléatoire une distribution spatiale d'atomes d'azote de sorte que la distance moyenne d_N entre atomes d'azote soit de 1.6 nm pour une concentration de 0.8%. La densité électronique peut alors être uniforme ou partiellement localisée suivant le rapport l_N/d_N .

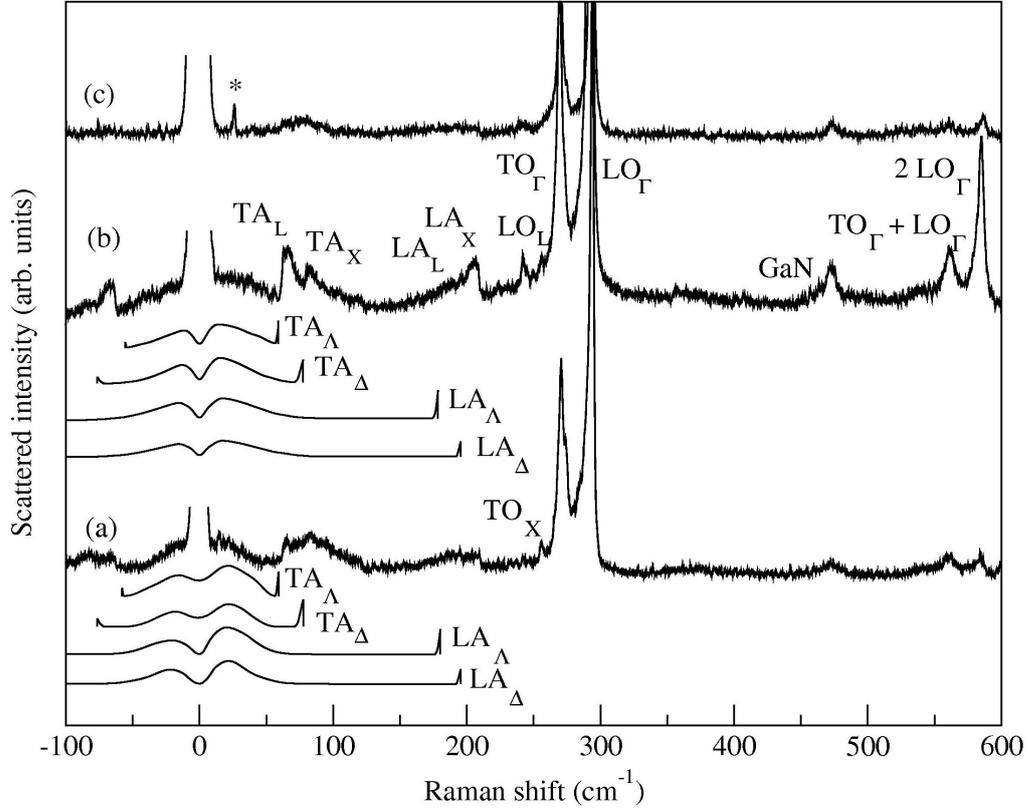


FIG. 2.8: Spectres Raman expérimentaux (cf. figure 2.6 page 42) et simulés à partir de l'équation (2.9) et d'une distribution aléatoire de fonctions d'onde gaussiennes. Ces spectres montrent, pour une excitation à 1.83 eV (a) et 1.91 eV (b), l'activation des modes de vibration acoustiques longitudinaux (LA) et transverses (TA) dans les directions Δ et Λ (ie. ΓX et ΓL) pour une concentration d'azote de 0.8 %.

La figure 2.8 présente les résultats obtenus à partir de l'équation (2.9). Dans la mesure où nous nous intéressons à l'activation de l'ensemble de la densité d'états de phonons, y compris les modes de bords de zones, nous avons utilisé un fit polynômial des courbes de dispersion obtenues pour $GaAs$ [8]. Ceci suppose que la dynamique de vibration de $GaAs_{1-x}N_x$, avec 0.8 % d'azote, diffère peu de celle de $GaAs$. Ce point sera discuté au chapitre suivant. D'autre part, le mélange des états électroniques faisant intervenir principalement les composantes Γ , L et X , nous avons limité les calculs aux seules directions cristallographiques Δ (ΓX) et Λ (ΓL).

La comparaison entre les simulations et les expériences montre que le continuum basses fréquences et les bandes étroites entre 50 cm^{-1} et 220 cm^{-1} sont dus à l'activation des branches acoustiques (LA) et (TA).¹ Les bandes étroites proviennent de la faible dispersion des modes de vibrations autour des points de bord de zone L et X (cf. figure 1.4 page 28), et donc de la grande densité d'état correspondante (cf. équation 2.9 page 47). Au contraire, la relation de dispersion des phonons peut être considérée comme linéaire à basse fréquence. La densité d'états varie donc comme le carré de la fréquence (à trois dimensions).

Comme le montre la figure 2.8, nous avons obtenu un bon accord entre les simulations et les spectres expérimentaux, tant au niveau de l'extension spatiale des continuums basse fréquence que de leur forme. En revanche, les intensités relatives du continuum et des bandes étroites ne peuvent être reproduites, dans la mesure où nous n'avons pas pris en compte explicitement le couplage Γ , L et X des états électronique (si ce n'est par les composantes de bord de zone de la distribution gaussienne de la densité électronique). Les longueurs de localisation ainsi extraites des spectres sont de 1.7 nm et 1.25 nm pour une excitation à 1.83 eV et 1.91 eV respectivement (figure 2.8 spectre a et b).

Ces résultats confirment la présence d'états électroniques moins localisés au-dessous de la transitions E_+ , comme suggéré à partir de l'évolution des spectres Raman en fonction de la température (figure 2.5 page 41). Ceci est tout à fait cohérent avec les prévisions théoriques réalisées par Kent *et col.* [43] et présentées dans la figure 2.9 : au dessus du seuil d'amalgamation entre les états localisés provenant des atomes d'azote et ceux du matériau massif $GaAs$ ($x > 0.6\%$), la structure de bande présente un continuum d'états "quasi-localisés" au-dessus du minimum de la bande de conduction. D'après Kent *et col.*, les états impliqués dans la transition E_+ ont près de 70 % de leur densité contenue dans une sphère de 2 nm de diamètre [87]. Nous obtenons 69 % pour une excitation en résonance avec la transition E_+ ($l_N=1.25 \text{ nm}$) et 41 % pour une excitation en dessous de la résonance ($l_N=1.7 \text{ nm}$). Ceci constitue à l'heure actuelle la seule mesure expérimentale de la localisation des états électroniques dans $GaAs_{1-x}N_x$.

¹Les modes de vibration purement transverses sont normalement inactifs en Raman (cf. équation 1.12 page 30) par le mécanisme de potentiel de déformation. Le fort désaccord de maille entre $GaAs$ et GaN déforme localement les liaisons atomiques conduisant à l'activation des modes transverses. Leur prise en compte a été réalisée en utilisant la même équation que pour les modes longitudinaux, c'est à dire en négligeant leur polarisation.

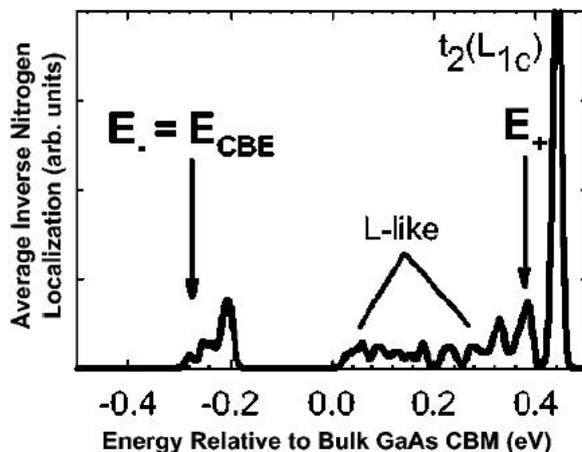


FIG. 2.9: Prédiction théorique de la localisation des états électroniques dans $GaAs_{1-x}N_x$ pour une concentration en azote de 1% [43].

2.2.2 Mesure de la corrélation spatiale

Il est intéressant de comparer les longueurs de localisation l_N , obtenues à partir des spectres expérimentaux, à la distance moyenne d_N entre atomes d'azote. Nos mesures indiquent que $l_N \approx d_N$ et donc que les fonctions d'onde électroniques localisées autour des atomes d'azote se recouvrent partiellement, conduisant à la formation d'une bande "d'impureté". La délocalisation partielle qui s'en suit rend le couplage avec les états électroniques de $GaAs$ plus efficace si bien que l'ensemble de la densité d'états est fortement perturbée (cf. figure 2.6).

Cette composante "continue" de la densité électronique est difficilement accessible avec la technique précédente, dans la mesure où les composantes de Fourier correspondantes seraient rejetées aux basses fréquences. Un moyen de révéler le caractère délocalisé de la fonction d'onde électronique est alors de structurer la matière de façon à alterner des zones contenant des atomes d'azote et des zones qui en sont dépourvues. Le contraste ainsi créé de manière artificielle dans la répartition spatiale de la densité électronique se manifeste dans les interactions électrons-phonons et dans le spectre de diffusion Raman.

Les structures sur lesquelles nous avons travaillé ont été réalisées au LAAS par H. Carrère et E. Bedel-Pereira. Elles se composent de 5 puits de $GaAs_{1-x}N_x$ ($x=0.8\%$), de 8 nm d'épaisseur et séparés de 12 nm de $GaAs$ pour l'échantillon A et de 24 nm pour l'échantillon B. Ces structures ont été caractérisées par TEM en champ sombre par A. Rocher et A. Ponchet

au CEMES (figure 2.10). Ces dernières mesures permettent de déterminer la structure de l'échantillon (épaisseur des différentes couches), mais aussi le profil de concentration en azote le long de la direction de croissance.

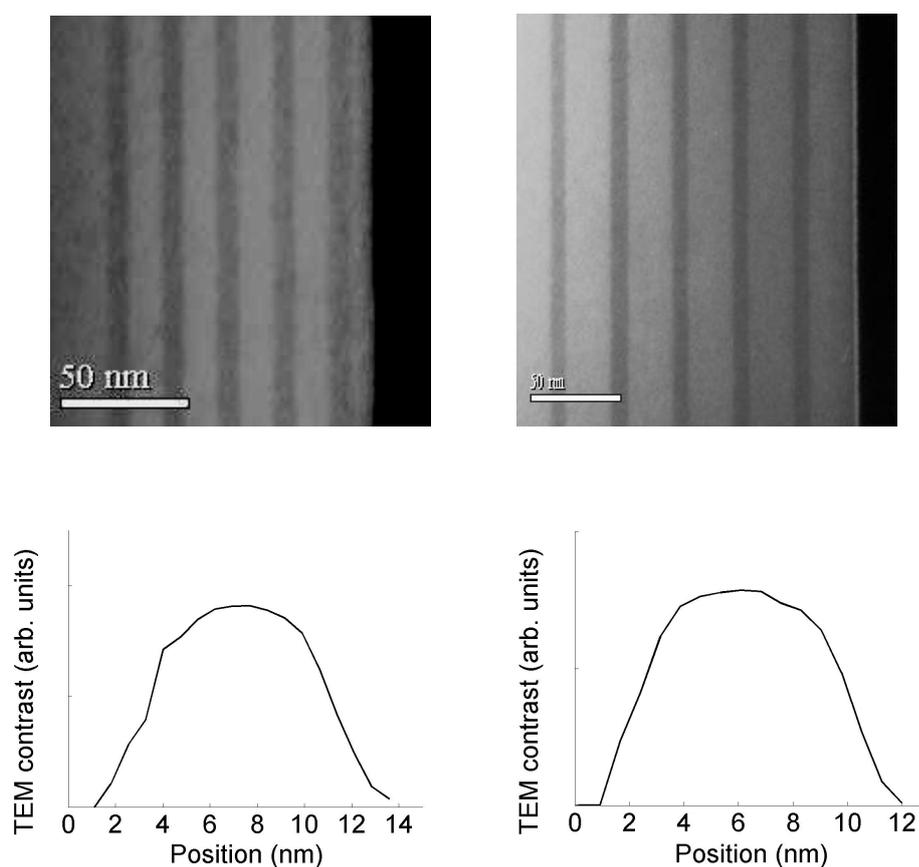


FIG. 2.10: *Caractérisation par TEM en champ sombre des échantillons (A) à gauche et (B) à droite. Les zones sombres correspondent aux plans de $GaAs_{1-x}N_x$ ($x = 0.8\%$) ; les zones claires à $GaAs$. Le contraste des images TEM donnent le profil de concentration en azote le long de la direction de croissance.*

Comme cela a déjà été montré pour les puits quantiques [56, 74] et les multi-couches de boîtes quantiques [16, 14], la structuration spatiale de la densité électronique conduit à de fortes oscillations de l'intensité Raman dans la gamme de fréquences des phonons acoustiques. La période des oscillations est directement reliée à la distance entre couches (cf. figure 2.11). Plus la séparation entre les couches de $GaAs_{1-x}N_x$ est importante et plus les oscillations sont rapprochées.

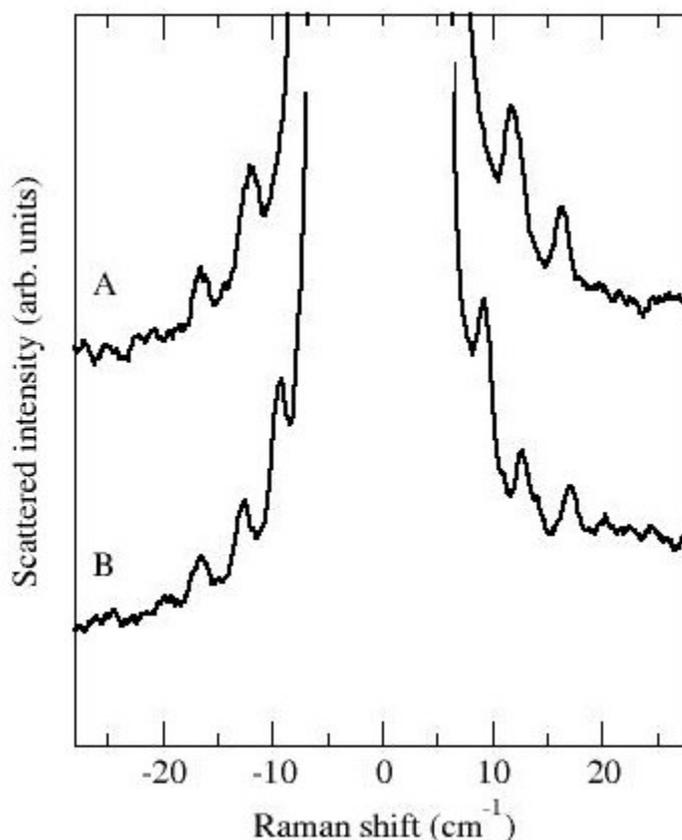


FIG. 2.11: Diffusion Raman basses fréquences des échantillons A et B contenant 5 couches de $GaAs_{1-x}N_x$ ($x = 0.8\%$) de 8 nm d'épaisseurs séparés par des couches de $GaAs$ de 12 nm pour l'échantillon A et de 24 nm pour l'échantillon B. L'excitation optique est réalisée dans un cryostat à point fixe (azote liquide), proche de la résonance avec la transition E_+ (1.92 eV).

Pour comprendre simplement l'origine de ces oscillations, il faut revenir à l'expression de la probabilité de transition (2.7). En effet, l'ensemble des états électroniques localisés dans les couches de $GaAs_{1-x}N_x$ participant à la diffusion Raman, il faut sommer leur contribution à la diffusion inélastique de la lumière de façon cohérente. Cependant, étant donné les épaisseurs des barrières de $GaAs$, les fonctions d'ondes électroniques localisées dans les couches de $GaAs_{1-x}N_x$ ne se recouvrent pas. Elles sont indépendantes les unes des autres. Nous pouvons donc négliger les effets tunnels (directs et assistés par phonons) entre couches. En désignant par p l'indice de la couche (variant ici

de 1 à 5), la probabilité de transition (2.7) s'écrit alors :

$$\mathcal{P}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\hbar\omega_d \pm \hbar\Omega - \hbar\omega_i) \times \left| \sum_{p, \epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2} \frac{\langle e_0^{(p)} | H_{e-ph} | e_2^{(p)} \rangle \langle e_2^{(p)} | H_{e-vib} | e_1^{(p)} \rangle \langle e_1^{(p)} | H_{e-ph} | e_0^{(p)} \rangle}{[\hbar\omega_d - (\epsilon_2^{(p)} - \epsilon_0^{(p)}) + i\Gamma_2^{(p)}][\hbar\omega_i - (\epsilon_1^{(p)} - \epsilon_0^{(p)}) + i\Gamma_1^{(p)}]} \right|^2 \quad (2.10)$$

Les électrons étant répartis spatialement dans des couches différentes, ils ne ressentent pas le même champ électromagnétique ou la même dilatation du réseau due aux phonons. Ils ne sont donc pas excités en phase. Ainsi, en supposant que photons et phonons sont bien décrits par des ondes planes,² les hamiltoniens de couplage correspondant à la création d'un photon ou d'un phonon peuvent se mettre sous la forme

$$\langle e_j^{(p)} | H_{e-ph} | e_i^{(p)} \rangle = \langle e_j^{(0)} | H_{e-ph} | e_i^{(0)} \rangle e^{i\pm\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_p} \quad (2.11)$$

$$\langle e_j^{(p)} | H_{e-vib} | e_i^{(p)} \rangle = \langle e_j^{(0)} | H_{e-vib} | e_i^{(0)} \rangle e^{i\pm\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_p} \quad (2.12)$$

faisant apparaître pour chaque couche un terme de phase dépendant de sa position. En considérant un ensemble de motifs identiques répartis dans l'espace, la probabilité (2.10) s'écrit simplement :

$$\mathcal{P}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d) = \mathcal{P}^{(0)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d) \times \left| \sum_p e^{i(\mathbf{q}_d \pm \mathbf{Q} - \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{r}_p} \right|^2 \quad (2.13)$$

où $\mathcal{P}^{(0)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{Q}, \mathbf{q}_d)$ est la probabilité de transition associée à une couche utilisée comme référence. Ce terme est appelé facteur de forme, dans la mesure où il contient toute l'information sur la répartition spatiale de la densité électronique associée à une couche (cf. section précédente). Le second terme traduit quant à lui l'arrangement des couches dans la structure. Aussi est-il nommé facteur de structure. Son expression, tout à fait semblable à celle obtenue en optique pour les phénomènes d'interférence, est responsable des oscillations observées dans la répartition spectrale de la lumière diffusée [15]. Les maxima d'intensité correspondent aux franges claires (interférences constructives), les minima aux franges sombres (interférences destructrices). L'interfrange est donc, comme en optique, inversement proportionnelle à la distance entre les plans de $GaAs_{1-x}N_x$, ce qui explique l'évolution observée sur la figure 2.11 lors du changement d'échantillon.

²Ceci revient à négliger dans un premier temps les effets de réflexions aux interfaces ainsi que la diffusion des modes de vibrations due à la présence des atomes d'azote.

Dans le cas présent, les différentes couches de $GaAs_{1-x}N_x$ ne peuvent être considérées comme identiques puisque les atomes d'azote sont répartis aléatoirement dans l'espace. Pour en tenir compte, nous avons distribué au hasard les atomes d'azote dans cinq couches dont les épaisseurs et les distances sont extraites des images TEM (cf. figure 2.10 page 51). Dans la mesure où les conditions de croissance sont les mêmes que celles employées pour $GaAs_{1-x}N_x$ massif ($x = 0.8\%$), nous avons utilisé les mêmes paramètres l_N et d_N (longueur de localisation et distance moyenne entre atomes d'azote). Le résultat est présenté dans la figure 2.12 sous forme de coupes de la densité électronique. Ces coupes, perpendiculaires à l'axe de croissance, ont été effectuées dans deux couches successives de $GaAs_{1-x}N_x$. La position des maxima de densité électronique est donc totalement décorrélée d'une couche à l'autre. Cependant, la densité électronique n'en est pas moins structurée le long de l'axe de croissance. Ceci est responsable de l'apparition d'interférences dans les spectres de diffusion Raman (cf. figure 2.11 page 52).

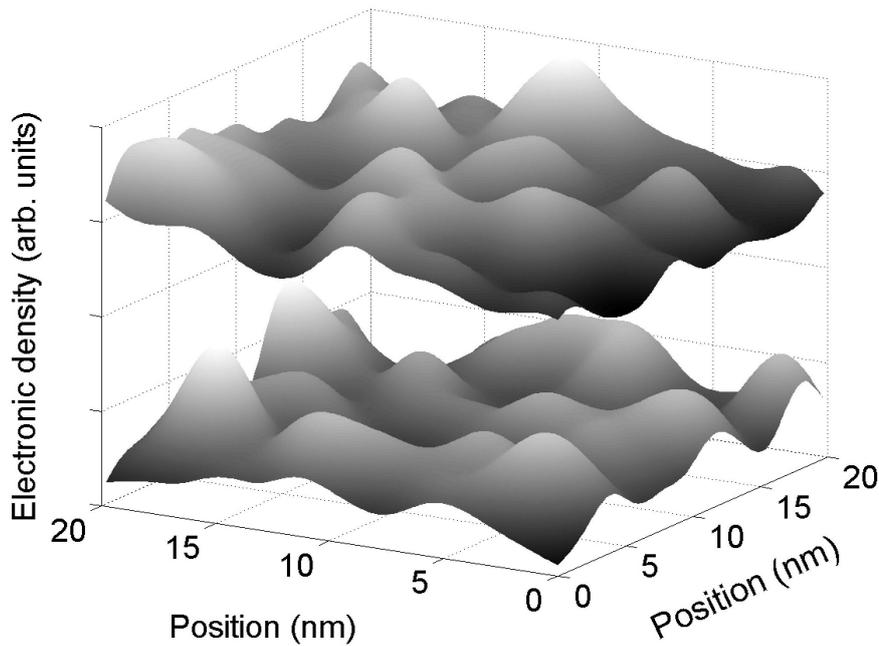


FIG. 2.12: Coupes perpendiculaires à l'axe de croissance de la densité électronique obtenue pour une répartition aléatoire des atomes d'azotes. La distance moyenne entre atomes et la longueur de localisation des états électroniques sont celles utilisées pour $GaAs_{1-x}N_x$ massif ($x = 0.8\%$).

La figure 2.13 présente les spectres simulés à partir de l'équation (2.9) page 47 donnant l'intensité diffusée en fonction de la fréquence du mode de vibration excité. Ayant utilisé les mêmes paramètres l_N et d_N que pour $GaAs_{1-x}N_x$ massif ($x = 0.8\%$), la différence avec les spectres de la figure 2.8 (page 48) provient uniquement de la structuration spatiale de la densité électronique. Nous obtenons ainsi un bon accord expériences/simulations tant sur la position des pics, que sur leur intensité relative et sur le contraste d'interférence.

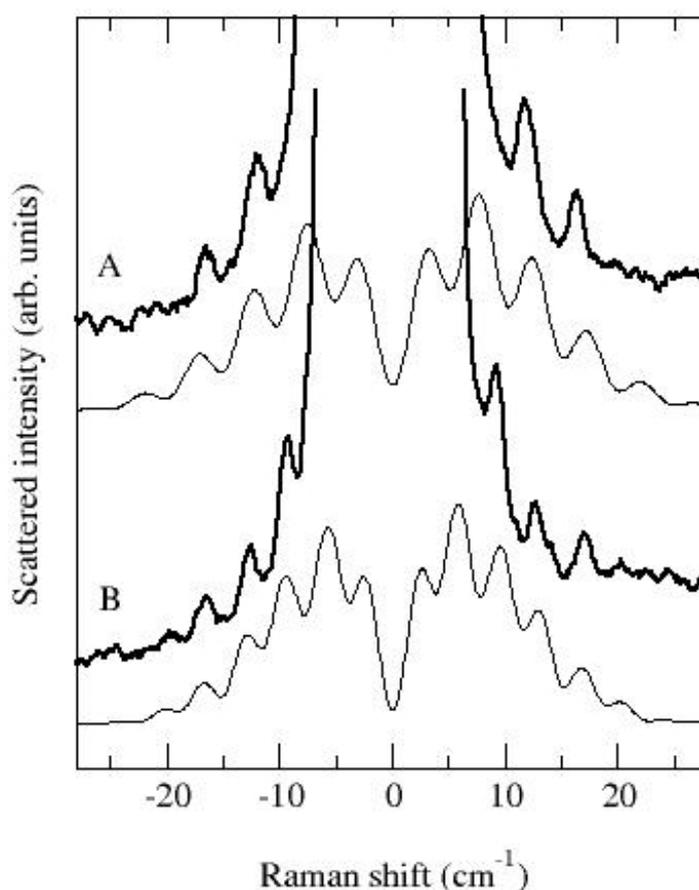


FIG. 2.13: *Comparaison simulations/expériences des spectres de diffusion Raman des échantillons A et B excités proche de la résonance avec la transition E_+ . Les expériences ont été réalisées dans un cryostat à point fixe (azote liquide). La résolution spectrale du dispositif expérimental a été incluse dans les simulations en convoluant le spectre calculé par la fonction appareil.*

Il est intéressant de noter dans la figure 2.13 que le contraste d'interférence n'est pas maximal : l'intensité ne s'annule pas entre deux maxima successifs. Ceci vient d'une part de la résolution spectrale du spectromètre et d'autre part du fait que les différents plans de $GaAs_{1-x}N_x$ ne sont pas identiques. La corrélation électronique plan à plan n'est pas parfaite puisque la distribution spatiale des atomes d'azote dans chaque plan est aléatoire. Pour évaluer l'influence de cette corrélation sur le contraste d'interférence, nous avons réalisé plusieurs simulations utilisant la même longueur de localisation l_N mais différentes valeurs de distance moyenne d_N entre atomes d'azote (cf. figure 2.14). Ainsi, pour un rapport l_N/d_N fort, la densité électronique est presque uniforme et le contraste proche de sa valeur maximale, que l'on peut extraire du facteur de structure (cf. équation 2.13 page 53). Au contraire, pour un rapport l_N/d_N faible, la corrélation électronique entre couche est faible et le contraste d'interférences diminue. Il est remarquable que les valeurs de l_N et d_N extraites du matériau massif permettent d'obtenir un bon accord expériences/simulation pour le contraste d'interférence Raman. Ceci confirme le caractère partiellement délocalisé de la densité électronique correspondant à la formation d'une bande d'impureté.

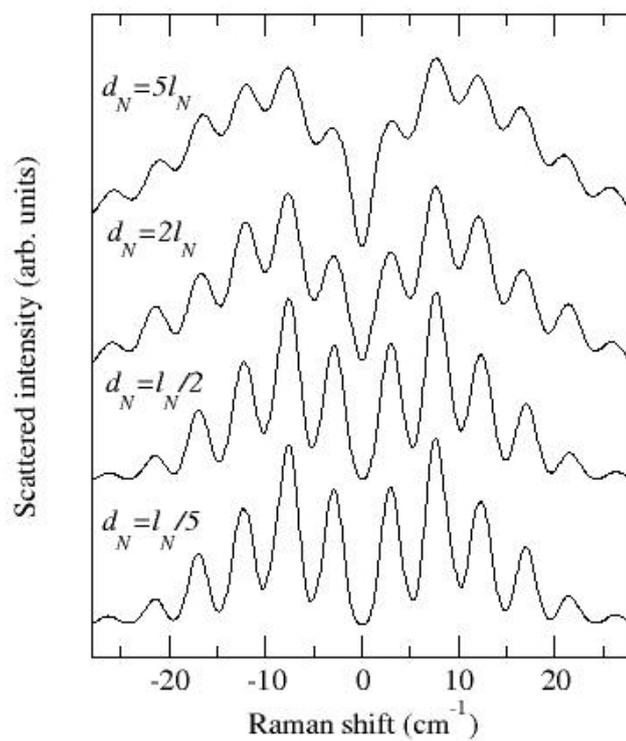


FIG. 2.14: Spectres Raman calculés pour une longueur de localisation l_N fixe et différentes valeurs de la distance moyenne entre atome d'azote. Les épaisseurs et les distances entre couches utilisées sont celles de l'échantillon A.

Chapitre 3

L'acoustique térahertz comme sonde structurale

Dans le chapitre précédent, nous avons montré comment les phonons acoustiques nous permettent d'étudier les propriétés électroniques d'un matériau. Ici, nous allons renverser les rôles, c'est à dire utiliser des états électroniques bien connus (puits quantiques) pour sonder les états vibrationnels. Ainsi, nous verrons comment remonter à la structure des échantillons (distances, épaisseurs) à partir de leurs propriétés mécaniques et inversement. Le but à terme est de proposer une méthode simple, rapide et non-destructrice pour déterminer les propriétés acoustiques des matériaux.

3.1 Effet de Surface : le miroir acoustique

Un objet d'étude réel est de taille finie. Il présente donc une surface autour de laquelle les propriétés physiques varient brutalement. Ces surfaces jouent un rôle tout particulier ne serait-ce qu'au niveau de l'excitation optique des matériaux (incidence de Brewster, longueur de pénétration...).

D'un point de vue acoustique, l'effet d'une discontinuité des propriétés mécaniques est bien connu. Il se traduit par une réflexion totale ou partielle des ondes rencontrant la surface. Dans le cas d'une interface air/solide, les différences de densité et de vitesse du son sont telles qu'il n'y a pas ou peu d'échange d'énergie entre les deux milieux. Nous pouvons donc, en première approximation, considérer que la réflexion est totale. Ainsi, les modes de vibration ne peuvent plus être décrits par des ondes planes progressives ou partiellement progressives, mais comme des ondes stationnaires. Pour simplifier, nous nous placerons par la suite dans un modèle unidimensionnel en considérant une surface plane et un "vecteur d'onde" perpendiculaire à cette

surface. Les modes de vibration longitudinaux s'écrivent ainsi

$$\mathbf{U}_\Omega = \sqrt{\frac{2\hbar}{\rho\Omega\mathcal{V}}}\varepsilon_z \cos(Qz + \phi) [b_\Omega + b_\Omega^+]. \quad (3.1)$$

L'axe des z est choisi normal à la surface et orienté vers l'intérieur du matériau. La phase ϕ contient ici toute l'information sur la nature de la réflexion à la surface. L'impédance acoustique caractéristique $\rho v_l(\Omega)$, où $v_l(\Omega)$ est la vitesse de propagation des modes longitudinaux (Ω), est bien plus grande pour les solides que pour l'air. Nous pouvons donc considérer que, du point de vue des modes de vibration du solide, la surface est libre, ie. le déplacement est maximal ($\phi = 0$).

La nature stationnaire du champ de déplacement \mathbf{U}_Ω va modifier fortement l'interaction électron-phonon (cf. équation 1.12 page 30) et donc les spectres de diffusion Raman. En effet, la divergence du déplacement

$$\text{div}\mathbf{U}_\Omega = -\sqrt{\frac{2\hbar}{\rho\Omega\mathcal{V}}}Q \sin(Qz + \phi) [b_\Omega + b_\Omega^+] \quad (3.2)$$

présente des maxima et des minima en fonction de la distance à la surface (z). L'interaction électron-phonon est donc maximale en

$$z_{2n+1} = \frac{\pi}{2Q}(2n + 1) \quad (3.3)$$

où n est un entier. Ceci signifie que les électrons d'un puits quantique placé en z_{2n+1} interagiront de manière importante avec les vibrations tandis que ceux situés en z_{2n} voient une dilatation nulle et ne sont donc pas perturbés par les phonons de vecteur d'onde Q . Il est ainsi possible de sélectionner spatialement les puits qui vont contribuer à la diffusion Raman pour une fréquence Ω donnée.

Une autre manière de voir la structuration par la surface est de considérer des électrons localisés à une distance d de la surface et de faire varier l'énergie du phonon ($\hbar\Omega$) et donc son vecteur d'onde Q . Ainsi, seuls les phonons tels que

$$Q_{2n+1} = \frac{\pi}{2d}(2n + 1) \quad (3.4)$$

contribueront de manière significative au spectre de diffusion Raman. Cet effet a été mis en évidence très tôt par Huntzinger *et col* [39]. Nous nous attendons donc à voir apparaître des oscillations de l'intensité détectée, de sorte que les modes de phonons sont eux sélectionnés spectralement, comme le montre le spectre A de la figure 3.1. Ce spectre correspond à la diffusion

Raman associée à un plan de boîtes quantiques d'*InAs* (3 nm de hauteur et 40 nm de diamètre) dans une matrice d'*InP*. La distance entre ces boîtes et la surface de l'échantillon est de 9 nm. D'après l'équation 3.4, la période des maxima est inversement proportionnelle à la distance surface-plan de boîtes. Ainsi, les oscillations ne sont observables que pour des distances suffisamment faibles pour que la période soit supérieure à la résolution spectrale du dispositif expérimental. Typiquement, pour une vitesse de l'ordre de 5000 m/s et une résolution de 2 cm^{-1} , la distance d doit être inférieure à 40 nm.

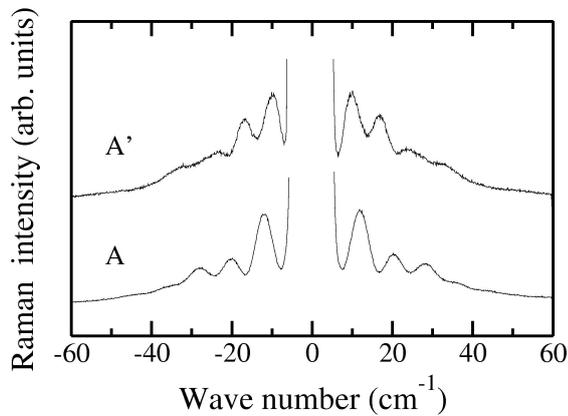


FIG. 3.1: Spectres Raman, excités à 488 nm, d'un plan de boîte quantiques d'*InAs* (3 nm de hauteur et 40 nm de diamètre) recouvert de 9 nm d'*InP* (spectre A) puis oxydé en surface par un traitement UV-ozone (spectre A').

Les oscillations de la figure 3.1 rappellent étrangement celles observées avec les multi-couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (cf. figure 2.11 page 52). Ces dernières étaient interprétées en terme d'interférences liées à la répartition spatiale de la densité électronique [15]. Rien de tel dans le cas présent puisque la structure ne contient qu'un seul plan de boîtes d'*InAs*. Cependant, une manière élégante de présenter l'effet de stationnarité est de considérer une onde vibrationnelle propagative interagissant une première fois avec le plan de boîtes quantiques, se réfléchissant sur la surface de l'échantillon pour interagir une seconde fois avec le plan de boîtes. Ainsi tout se passe comme si le phonon considéré comme propagatif "voyait" deux structures électroniques distantes de deux fois la séparation surface-plan de boîtes. C'est la surface qui assure la cohérence de phase entre l'onde incidente et réfléchie responsable des effets d'interférences.

3.2 Effet de Cavité

La réflexion de l'onde acoustique au niveau de la surface va fortement dépendre de l'état de celle-ci et en particulier de la présence éventuelle d'une couche d'oxyde, comme le montre le spectre A' de la figure 3.1 (page 61). Plus généralement, la présence de couches à l'intérieur d'une structure conduit à une modulation spatiale des propriétés acoustiques et donc à des phénomènes de "localisation" du champ de déplacement \mathbf{U}_Ω . Ces derniers conduisent généralement à une complexification des spectres de diffusion Raman. Une description précise des modes de vibration est alors nécessaire pour analyser les spectres expérimentaux et en extraire des informations structurales.

3.2.1 Description des modes de vibration

Chaque couche de l'hétérostructure possède ses propres paramètres acoustiques (densité, relation de dispersion...). Ainsi, un mode de vibration donné (d'énergie $\hbar\Omega$) aura un vecteur d'onde Q_i , une phase ϕ_i et une amplitude $U_i(\Omega)$ pour chacune des couches considérées, de sorte que le déplacement est donné par

$$\mathbf{U}_\Omega = U_i(\Omega)\varepsilon_z \cos(Q_i z + \phi_i) [b_\Omega + b_\Omega^+]. \quad (3.5)$$

Les relations entre les phases et les amplitudes dans les différentes couches sont fixées par les conditions de continuité du champ de déplacement et de la contrainte aux interfaces

$$\begin{aligned} U_i \cos(Q_i z_{i/i+1} + \phi_i) &= U_{i+1} \cos(Q_{i+1} z_{i/i+1} + \phi_{i+1}) \\ \lambda_i Q_i U_i \sin(Q_i z_{i/i+1} + \phi_i) &= \lambda_{i+1} Q_{i+1} U_{i+1} \sin(Q_{i+1} z_{i/i+1} + \phi_{i+1}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

où $z_{i/i+1}$ repère la position de l'interface entre les couches i et $i+1$. les coefficients λ_i sont connus sous le nom de coefficients de Lamé (cf. référence [49] ou équation 1.7 page 29). Ces relations de continuité peuvent être réécrites de façon plus pertinente en faisant, par exemple, le rapport entre les deux équations (3.6). Nous obtenons de cette manière

$$\phi_{i+1} = \text{atan} \left[\frac{\lambda_i Q_i}{\lambda_{i+1} Q_{i+1}} \tan(Q_i z_{i/i+1} + \phi_i) \right] - Q_{i+1} z_{i/i+1}. \quad (3.7)$$

Ainsi, la phase ϕ_{i+1} dépend de la phase ϕ_i et de la position de l'interface $i/i+1$ mais pas de l'amplitude de déplacement $U_i(\Omega)$. Ceci était prévisible puisqu'il n'y a pas d'effets acoustiques non linéaires. Il est à noter cependant que la différence de phase $\phi_{i+1} - \phi_i$ diffère de $[Q_i - Q_{i+1}]z_{i/i+1}$, comme on aurait pu s'y attendre. La discontinuité des propriétés mécaniques ($\lambda_i Q_i \neq \lambda_{i+1} Q_{i+1}$) se traduit également par une discontinuité de la phase au niveau de l'interface.

Le rapport d'amplitude $U_{i+1}(\Omega)/U_i(\Omega)$, déduit de la première équation (3.6), est directement lié à la différence de phase $\phi_{i+1} - \phi_i$:

$$\frac{U_{i+1}(\Omega)}{U_i(\Omega)} = \frac{\cos(Q_i z_{i/i+1} + \phi_i)}{\cos(Q_{i+1} z_{i/i+1} + \phi_{i+1})} \quad (3.8)$$

Il permet de rendre compte du phénomène de localisation du champ de déplacement dans la mesure où le rapport des cosinus peut prendre toutes les valeurs possibles selon l'argument du dénominateur.¹ On parle souvent de résonance dans le cas où le rapport $U_{i+1}(\Omega)/U_i(\Omega)$ passe par un maximum pour une couche donnée. Ce terme est à mon sens plutôt mal approprié et peut conduire à une mauvaise compréhension du phénomène physique.

Si les équations (3.7) et (3.8) permettent de déterminer de "proche en proche" la structure du champ de déplacement, il reste deux points à discuter pour terminer la description des modes de vibration : les fréquences permises pour les modes propres et leur normalisation. Ces deux points sont liés à l'existence de la deuxième interface limitant l'échantillon selon l'axe z . Commençons par les fréquences. La condition $\phi = 0$ aux deux interfaces limite le nombre de fréquences permises pour les phonons, avec comme conséquence la discrétisation de la densité d'états. Cependant, dans les échantillons que nous étudierons ici, les structures sont toujours épitaxiées sur un substrat d'épaisseur très importante devant les dimensions des couches de l'hétérostructure. Ainsi, nous pourrions considérer un quasi-continuum d'état de vibration dont la densité est proche de celle du substrat isolé. Dans le même genre d'idée, la fraction d'énergie contenue dans l'hétérostructure pour un mode donné est très faible comparée à celle contenue dans le substrat. La normalisation du mode propre est alors donnée par

$$U_s(\Omega) = \sqrt{\frac{2\hbar}{\rho_s \Omega \mathcal{V}_s}} \quad (3.9)$$

où U_s , ρ_s et \mathcal{V}_s correspondent à l'amplitude de déplacement, la masse volumique et au volume du substrat.

¹Ce phénomène est très général. Il intervient dans les "résonances" de Mie dues à la localisation spatiale du champ électromagnétique au voisinage de nano-particules métalliques ou dans l'effet Ramsauer pour les états électroniques propagatifs en présence d'un puits de potentiel.

3.2.2 Prise en compte du vecteur d'onde des phonons dans le plan des couches

La figure 3.2 (page 66) présente trois spectres de diffusion calculés pour une boîte quantique d'*InAs*. Étant donnée la géométrie de la boîte (3 nm d'épaisseur et 40 nm de diamètre), nous avons décrit le confinement des états électroniques selon l'axe de croissance et dans le plan par une fonction sinusoïdale et une fonction de Bessel respectivement. Tout comme pour *GaAs*_{1-x}*N*_x (cf. chapitre précédent), la localisation spatiale de la densité électronique active l'ensemble de la densité d'états de phonons. Cependant, à cause de la forme aplatie de la boîte quantique, les modes de phonons qui contribuent de manière importante à la diffusion ont de faibles vecteurs d'ondes dans le plan des couches [16, 14].

La prise en compte, pour les modes de vibrations, de composantes $Q_{//}$ dans le plan des couches est un peu technique et ne sera pas décrite en détail dans ce manuscrit. Elle fait intervenir des modes de vibrations analogues aux modes électromagnétiques TE et TM dans les guides d'ondes. Les principales conséquences sont (i) une intensité Raman tendant vers zéro vers les très basses fréquences et (ii) un élargissement spectral des pics. Le premier point provient de la densité 3D des états de vibration. Un simple calcul appliqué à un milieu isotrope montre que

$$g(\hbar\Omega) = g(Q)4\pi Q^2 \frac{dQ}{d(\hbar\Omega)} \quad \text{avec} \quad g(Q) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \quad (3.10)$$

Seul le terme $dQ/d(\hbar\Omega)$ dépend de l'excitation considéré (photon, phonon, électron...). Dans le cas des vibrations de basses fréquences, cette relation de dispersion peut être considérée comme linéaire (cf. figure 1.4 page 28). Ainsi, la densité d'état est proportionnelle à Q^2 . En supposant que le module de la transformée de Fourier de la densité électronique dépende peu de Q lorsque $Q \rightarrow 0$, l'équation (2.9) page 47 montre que l'intensité Raman varie en Q^2 pour une densité d'état de phonon 3D [73] (le facteur Q^2/Ω est compensé par le facteur de Bose-Einstein). L'intensité suit donc un profil parabolique et s'annule pour un vecteur d'onde tendant vers zéro. Concernant le point (ii), la prise en compte de la composante $Q_{//}$ modifie la relation de dispersion de la manière suivante :

$$\Omega = v_l \sqrt{Q_{\perp}^2 + Q_{//}^2} \quad (3.11)$$

où Q_{\perp} est la composante du vecteur d'onde selon l'axe de croissance (axe z). Ainsi, pour un Q_{\perp} donné, correspondant par exemple à un maximum d'intensité d'après la formule (3.8) page 63, plusieurs valeurs de $Q_{//}$ et donc plusieurs valeurs de Ω sont permises entraînant un élargissement des pics dans

les spectres de diffusion. D'autre part, en choisissant un point de vue "interférentiel", i.e. une onde progressive se réfléchissant à la surface, l'introduction d'un $Q_{//}$ fait que la distribution électronique et son image acoustique ne sont plus parfaitement corrélées. Tout se passe comme si elles étaient décalées latéralement d'une distance $2dQ_{\perp}/Q_{//}$, conduisant à une perte de contraste d'interférence [14].

3.2.3 Comparaison avec l'expérience

La figure 3.2 a été obtenue à l'aide un programme développé par M. Cazayous [12] tenant compte de la composante $Q_{//}$ des phonons. Les trois spectres correspondent à une boîte quantique d'*InAs* (a) dans une matrice "infinie" d'*InP*, (b) au voisinage de la surface de l'échantillon (l'épaisseur d'*InP* recouvrant la boîte est de 15 nm) et (c) en présence d'une couche d'oxyde en surface de 1 nm d'épaisseur. Les différentes valeurs des vitesses, des densités et des potentiels déformation pour *InAs* et *InP* peuvent être obtenues à partir de la référence [86]. Concernant l'oxyde, nous avons utilisé une vitesse longitudinale égale aux trois quart de celle de *InP* (comme c'est le cas pour le silicium et son oxyde) et une densité de 4 g/cm³.

La figure 3.2 montre ainsi clairement trois effets importants. (a) Tout comme pour *GaAs*_{1-x}*N*_x, la localisation spatiale de l'état électronique se traduit par un continuum dont la largeur est inversement proportionnelle à la longueur de localisation [14, 57]. (b) La prise en compte de la surface fait apparaître des oscillations périodiques dont l'amplitude (le contraste) est due pour une part à la convolution par la résolution spectrale du dispositif expérimental, pour l'autre à l'activation des composantes $Q_{//}$ qui restent faibles devant le vecteur d'onde selon l'axe de croissance (Q_{\perp}) vu la forme de la boîte utilisée [14]. (c) La présence d'oxyde en surface ajoute une "sur-modulation" très importante à cause de l'effet de cavité et donc de localisation des vibrations (cf. équation 3.8).

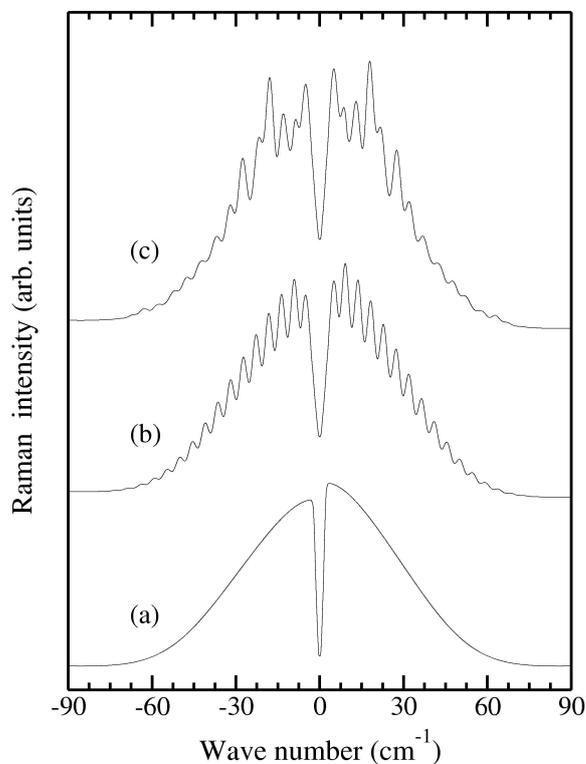


FIG. 3.2: Spectres de diffusion Raman simulés pour une boîte quantique d'*InAs* (a) dans une matrice "infinie" d'*InP*, (b) au voisinage de la surface de l'échantillon (l'épaisseur d'*InP* recouvrant la boîte est de 15 nm) et (c) en présence d'une couche d'oxyde en surface de 1 nm d'épaisseur.

Dans la figure 3.3 sont reportés les spectres expérimentaux et simulés correspondant à un ensemble de boîtes quantiques réparties aléatoirement dans le plan. L'excitation a été réalisée à 457.9 nm en résonance avec la transition E_1 des boîtes d'*InAs*. Le choix de l'excitation est primordial dans la mesure où les états électroniques des boîtes quantiques mais aussi de la couche de mouillage peuvent contribuer à la diffusion de la lumière [32].

Les spectres B et B' ont été enregistrés avant et après oxydation de la surface par traitement UV-ozone. Il mettent ainsi en évidence la très forte sensibilité des spectres basses fréquences à des modifications structurales. Nous avons obtenu un bon accord entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux pour des épaisseurs d'oxydes et de couches d'encapsulation de 13.8 nm et 2.3 nm pour B et 12.8 nm et 3.2 nm pour B'. Ces valeurs sont en adéquation avec les séquences d'oxydation [13]. Dans la mesure où les paramètres acoustiques de l'oxyde sont mal connus, nous n'avons pas essayé

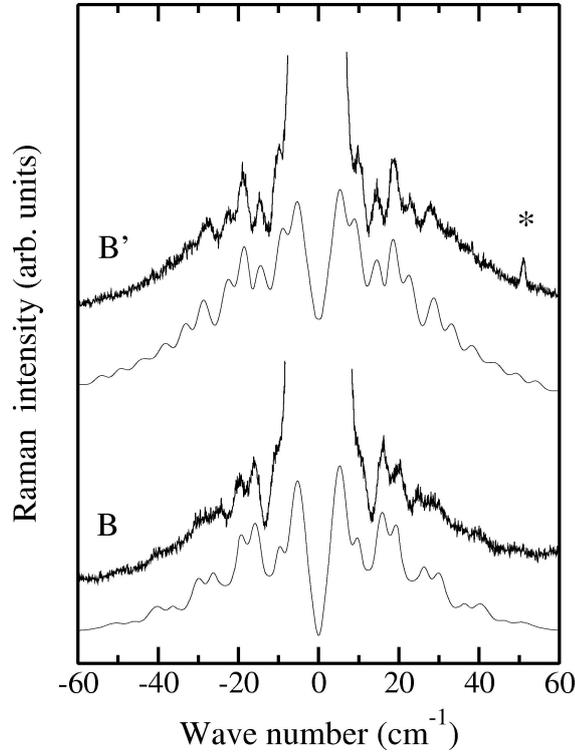


FIG. 3.3: *Spectres Raman expérimentaux et simulés d'un ensemble de boîtes quantiques réparties aléatoirement dans un plan et excitées à 457.9 nm. Les spectres B et B' ont été enregistrés à température ambiante avant et après oxydation de la surface par traitement UV-ozone.*

d'ajouter plus de raffinements dans le modèle (tel des fluctuations de taille des boîtes quantiques ou d'épaisseur des couches) pour mieux rendre compte du contraste d'interférence au delà de 25 cm^{-1} .

3.3 Adaptation d'impédance

Dans les effets de réflexion d'ondes acoustiques et de cavité optique qui en résulte, nous avons considéré des interfaces parfaites, abruptes. Bien sûr, la réalité est toute autre et le passage d'une couche à une autre se fait généralement de manière plus douce (cf. le profil de concentration d'azote décrit dans la figure 2.10 page 51). Seule une description à l'échelle atomique permettrait de décrire correctement les problèmes liés à l'interdiffusion aux interfaces. Cependant, on peut se donner une idée en considérant que les propriétés physiques "moyennes" évoluent de manière continue.

La prise en compte des effets de variation locale des propriétés mécaniques ne pose techniquement aucune difficulté. Il suffit de remplacer une interface abrupte par un ensemble de couches très fines, dont les propriétés mécaniques varient progressivement, et d'utiliser les relations de passage (3.7) et (3.8) pages 62-63. Le résultat est présenté dans la figure 3.5 pour une structure composée d'un substrat de *GaAs*, d'un puits de 4 mono-couches de *GaAs* dans des barrières de 5 nm d'*AlAs* et d'une couche de *GaAs* en surface de 25 nm d'épaisseur. Les états électroniques confinés dans le puits ont été déterminés par une routine de calculs basés sur le modèle de la fonction enveloppe.

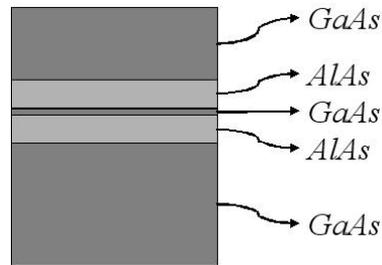


FIG. 3.4: Description de la structure basée sur un puits quantique de *GaAs/AlAs* (4 mono-couches de *GaAs* dans des barrières de 5 nm d'*AlAs*) sur un substrat de *GaAs*. Le puits est recouvert d'une couche de *GaAs* de 25 nm.

Les trois spectres de la figure 3.5 correspondent à des interfaces barrière-couche de surface et barrière-substrat tout d'abord nulle puis de 1 nm et 2 nm d'épaisseur de bas en haut. Ces spectres mettent en évidence deux types de structures périodiques : celles dues aux barrières d'*AlAs* et celles liées à la couche de *GaAs* en surface. L'équation (3.4) page 60 permet d'identifier leur origine. Les barrières, d'épaisseur plus faible que la couche de surface, sont associées aux oscillations de plus grande période et forte amplitude (celles qui dominent le spectre). Elles traduisent l'effet de cavité acoustique due aux barrières. La modulation haute fréquence est due à la réflexion des ondes acoustiques sur la surface de l'échantillon, ce qui se vérifie aisément en prenant une couche de surface beaucoup plus importante.

Comme on aurait pu s'y attendre, l'adaptation d'impédance touche tout particulièrement les vibrations de haute fréquences et laisse la partie basse fréquence du spectre Raman pratiquement inchangée (cf. figure 3.5). En effet, les vibrations de basses fréquences sont associées à une longueur d'onde très grande devant l'épaisseur des interfaces. Ces interfaces apparaissent donc abruptes pour ces ondes. Pour des interfaces d'épaisseur inférieure ou égale

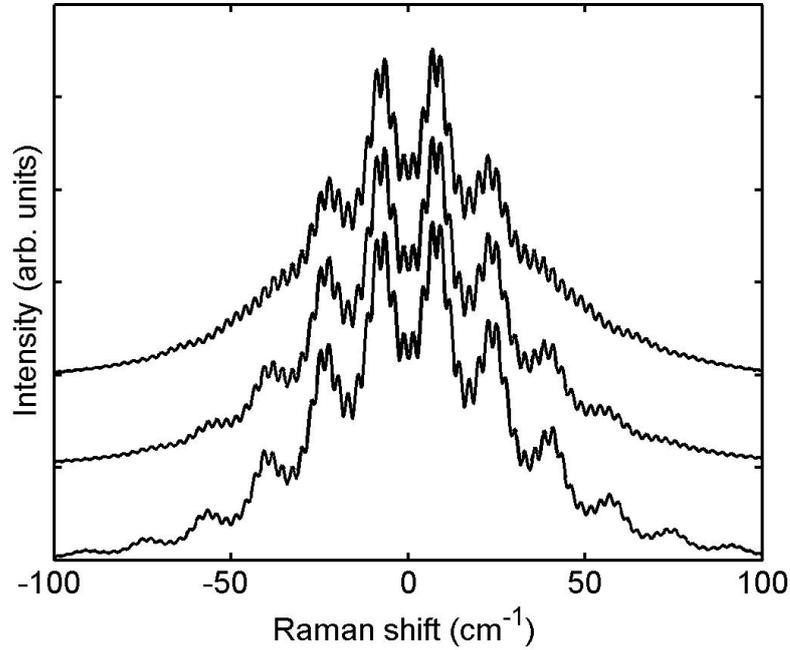


FIG. 3.5: Simulation de l'adaptation d'impédance dans une structure composée d'un substrat de GaAs, d'un puits de 4 monocouches de GaAs dans des barrières de 5 nm d'AlAs et d'une couche de GaAs en surface de 25 nm d'épaisseur. Les interfaces barrière/couche de surface et barrière/substrat de bas en haut de 0 nm, 1 nm et 2 nm d'épaisseur.

à 1 nm, les modifications sur le spectre sont faibles, ce qui justifie que ces effets aient été négligés jusqu'à présent. Au contraire, pour des épaisseurs plus importantes, les oscillations associées aux interfaces barrière-substrat et barrière-couche de surface disparaissent progressivement.

3.4 Détermination des paramètres acoustiques

Comme nous venons de le voir, il est possible de "masquer" la présence d'une interface par l'effet d'adaptation d'impédance acoustique (apodisation). On peut ainsi se mettre à rêver d'un dispositif intégré basé sur un puits de GaAs/AlAs dont les interfaces avec le reste du matériau sont suffisamment douces pour ne créer aucune modulation de l'intensité Raman dans la gamme de fréquences supérieures à 5-10 cm^{-1} . Il suffirait alors de placer au dessus de ce dispositif une couche d'un matériau dont on veut extraire les

propriétés acoustiques (vitesse du son). Les oscillations observées ne seraient dues qu'à la couche étudiée. Ce type de structure permettrait à terme de remplacer la technique de diffusion des neutrons par une méthode optique rapide et non-destructrice.

Nous sommes à l'heure actuelle dans une phase de test sur une structure contenant une couche de $GaAs_{1-x}N_x$ en surface. L'idée était la suivante. Si le désaccord de paramètre de maille et de propriétés électroniques entre $GaAs$ et GaN perturbe très fortement la structure électronique de $GaAs_{1-x}N_x$, et ce pour moins d'un pourcent d'azote (cf. chapitre précédent), la dynamique de vibration doit elle aussi être fortement affectée. On peut ainsi imaginer, comme pour les électrons, des couplages $\Gamma - L - X$, des modifications des relations de dispersion (vitesses du son) ou encore des effets de désordre, de diffusion ou de localisation des modes de vibration.

Pour entamer cette étude, nous avons travaillé en collaboration avec E. Bedel-Pereira pour la synthèse des structures et A. Ponchet et A. Rocher pour la caractérisation par TEM. La structure étudiée est présentée dans la figure 3.6.

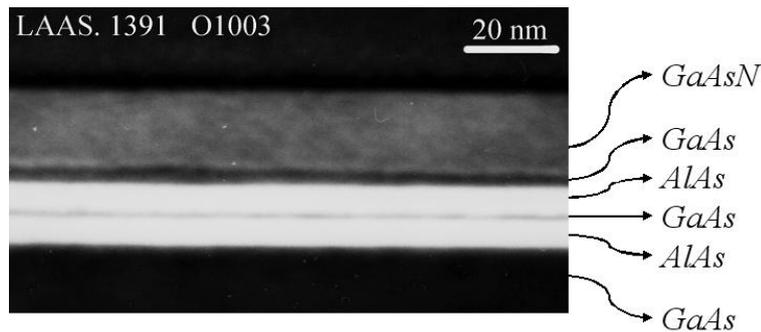


FIG. 3.6: Image TEM en champ sombre d'une structure basée sur un puits quantique de $GaAs/AlAs$. Le substrat et la couche entre la barrière d' $AlAs$ (en clair) et la couche de $GaAs_{1-x}N_x$ (couche grise supérieure) sont réalisés en $GaAs$.

La principale difficulté de ce genre de structure est le grand nombre de paramètres acoustiques à prendre en compte. Si les épaisseurs des couches et des interfaces peuvent être déterminées grâce aux images TEM, il faut toutefois explorer l'ensemble des structures compatibles avec l'incertitude de mesure sur les épaisseurs des différentes couches. En effet, comme nous l'avons vu avec l'oxyde d' InP , la diffusion Raman est extrêmement sensible à de faibles variations d'épaisseurs (moins de 1 nm). D'autre part, le but étant de déterminer la vitesse du son dans la couche de surface, il faut également faire varier ce paramètre. Au final pas moins de 11 paramètres "ajustables".

Pour fixer les idées, en prenant 5 valeurs pour chacun d'entre eux, on aboutit à environ 50 000 000 de spectres à calculer mais surtout à traiter...

Pour palier cette difficulté, j'ai proposé un programme générant automatiquement l'ensemble des structures et comparant les spectres calculés au spectre expérimental. Il suffit alors d'entrer la structure moyenne (nature des couches et épaisseurs), les incertitudes et la plage de vitesse du son à explorer. La phase test permet de sélectionner uniquement les spectres présentant un bon accord avec l'expérience. Les critères utilisés ici sont (i) la position des quatre premiers pics pour lesquels un écart de 1 cm^{-1} est toléré, (ii) le contraste des oscillations pour les trois premiers pics. Le résultat est présenté dans la figure 3.7.

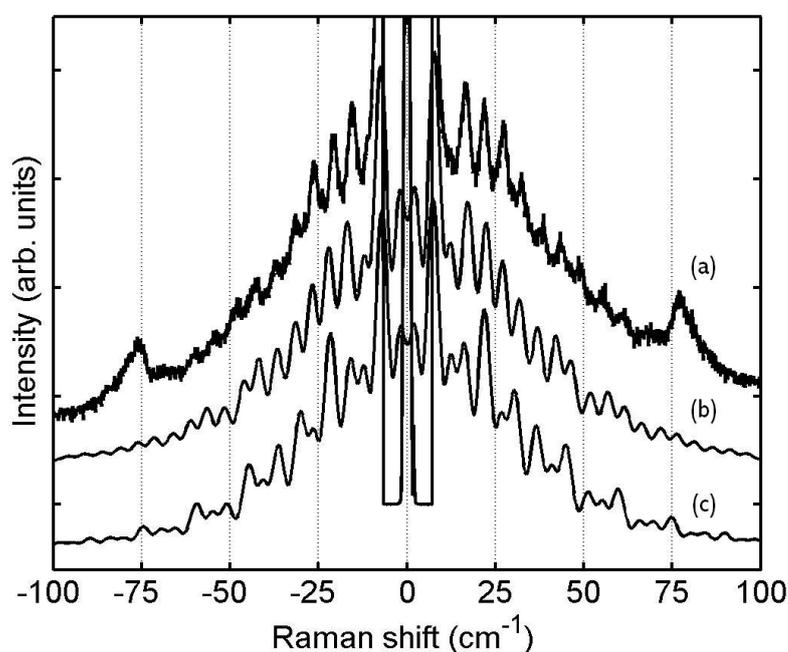


FIG. 3.7: Spectres Raman expérimental (a) et simulés (b et c) obtenus avec la structure présentée dans la figure 3.6 et excitée à 488 nm en résonance avec les états confinés du puits de GaAs/AlAs . Les spectres simulés correspondent aux mêmes épaisseurs de couches, mais à des interfaces abruptes pour le spectre (c) et "douces" pour le spectre (b). Les interfaces correspondant à ce dernier spectre sont de 4.5 nm pour l'interface $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et 1 nm pour les autres. La vitesse du son dans $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ donnant un bon accord avec l'expérience est deux fois et demi plus importante que dans GaAs .

Comme le montrent les spectres (a) et (b), nous obtenons un bon accord entre simulations et expérience. En particulier, la présence de trois pics de forte intensité entre 15 cm^{-1} et 34 cm^{-1} , d'un pic bien moins intense à 12 cm^{-1} et d'une structure en doublet ressortant légèrement du spectre autour de 45 cm^{-1} est bien reproduite par le spectre simulé. Les valeurs des épaisseurs des couches et des interfaces utilisées sont en accord avec l'image TEM 3.6. Le rôle des interfaces (principalement celle de $GaAs_{1-x}N_x/GaAs$ de 4.5 nm d'épaisseur) est déterminant. Pour comparaison, le spectre (c) a été simulé avec les mêmes épaisseurs de couches que le spectre (b) mais en considérant des interfaces abruptes.

La vitesse du son dans $GaAs_{1-x}N_x$ donnant un bon accord avec l'expérience est environ deux fois et demi plus grande que dans $GaAs$. Cette valeur est de fait extrêmement importante et soulève de nombreuses interrogations. La couche considérée est-elle suffisamment contrainte pour imposer une modification drastique des relations de dispersion ? Est-elle suffisamment homogène pour éviter une réflexion partielle des ondes en son sein conduisant à une épaisseur effective plus faible que l'épaisseur réelle ? Faut-il tout simplement abandonner la description "macroscopique" 1D des propriétés mécaniques et passer à une modélisation atomique ? Toujours est-il que la période des oscillations est près de deux fois plus grande que celle que l'on attendrait avec une couche de $GaAs$ à la place de $GaAs_{1-x}N_x$. D'autre part, l'accord simulation/expérience est troublant.

La différence de contraste entre les spectres expérimentaux et calculés pour la partie hautes fréquences peut s'expliquer principalement de deux manières. (i) L'état électronique est partiellement localisé dans le plan du puits à cause de fluctuations d'épaisseur ou de composition. De fait, l'excitation de l'ensemble de la densité d'état de phonon (composante $Q_{//}$) conduirait d'une part à une intensité tendant vers zéro pour les petits vecteurs d'ondes (à cause de la densité d'état) ce qui pourrait expliquer d'une autre manière la décroissance du signal à basse fréquence (faible intensité du pic à 12 cm^{-1}) et le manque de contraste à haute fréquence. (ii) Les modes de vibrations sont diffusés par les impuretés d'azote, qui ont pour effet de déformer localement le réseau à cause du fort désaccord de maille entre $GaAs$ et GaN (18 %). La prise en compte de tels effets nécessiterait l'introduction d'une longueur de diffusion (Q complexe) dépendant de la fréquence du mode de vibration. Des simulations dans ce sens ont donné des résultats probants, mais ils n'expliquent pas l'origine de la grande vitesse du son dans $GaAs_{1-x}N_x$.

Des expériences pompe-sonde résolues en temps permettant la génération et l'observation d'ondes acoustiques picosecondes sont actuellement en cours sur les structures que nous avons discutées. Ces mesures sont effectuées à l'IEMN de Lille en collaboration avec A. Devos. En les recoupant avec les

mesures d'acoustique THz (Raman basses fréquences) nous devrions éclaircir la question relative à la valeur de la vitesse du son dans $GaAs_{1-x}N_x$.

3.5 Développement instrumental : microscope à champ sombre

Les travaux effectués au cours de cette thèse ne sont pas limités pas à la réalisation des spectres expérimentaux et à leur simulation : les avancées dans l'étude de la diffusion de la lumière passent également par des développements instrumentaux. Ceux-ci ont principalement eu pour objectif le gain en résolution spectrale et en réjection, c'est à dire l'extension de la gamme des états de vibration accessibles. Ainsi, pour obtenir le spectre B' de la figure 3.3 (page 67), nous avons dû profondément modifier le dispositif expérimental afin de réduire la contribution de la diffusion Rayleigh qui masquait les plus basses fréquences. L'idée de A. Zwick était la suivante. Pour réduire la contribution de la raie Rayleigh, il faut gagner en réjection, c'est à dire fermer les fentes du spectromètre. Le problème résidait alors dans la faible intensité du signal Raman qui devenait alors indétectable. Il fallait donc augmenter l'efficacité de collection, ce qui peut se faire aisément en augmentant l'angle d'ouverture de l'objectif de collection et, à l'extrême, en utilisant un objectif de microscope. Dans une configuration traditionnelle (confocale) les faisceaux incidents et diffusés suivent le même chemin optique (cf. figure 3.8). Dans ce cas, chaque dioptre de l'objectif du microscope diffuse une partie du faisceau incident de manière élastique, donnant lieu à une raie Rayleigh extrêmement intense. Une seule solution : dissocier les chemins optiques d'excitation et de détection. Nous avons utilisé pour cela un objectif à champ sombre dont

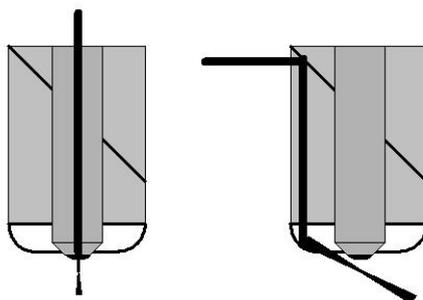


FIG. 3.8: Schémas d'un objectif de microscope à champ sombre utilisé dans une configuration confocale (à gauche) et dans la configuration que nous avons adoptée (à droite).

le schéma de principe est donné dans la figure 3.8. Ainsi, le faisceau laser excitant l'échantillon passe à l'extérieur de l'objectif du microscope et est focalisé à l'aide d'un miroir cylindrique au niveau de son intersection avec l'axe optique de l'objectif.

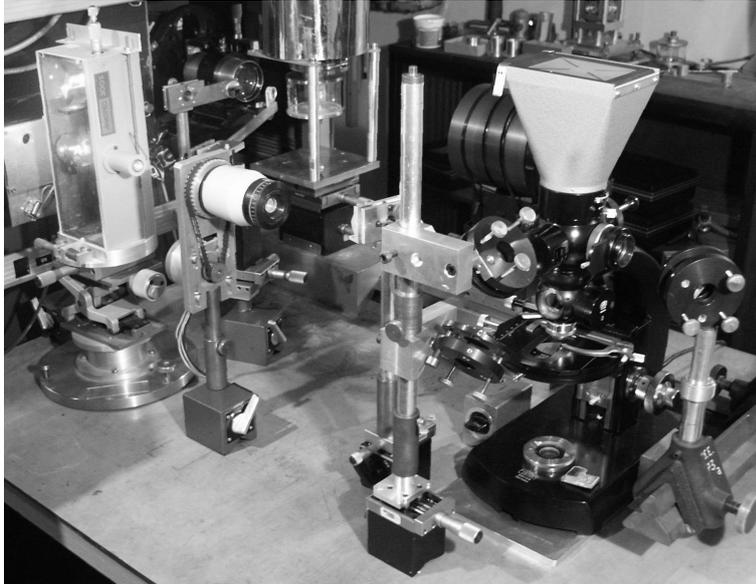


FIG. 3.9: *Dispositif expérimental utilisant le microscope à champ sombre.*

La figure 3.9 présente le dispositif expérimental dans lequel je me suis tout particulièrement investi. Les pièces nécessaires à sa réalisation et qui n'étaient pas disponibles ont été réalisées R. Etcheverry. On reconnaît, au premier plan et de gauche à droite, un prémonochromateur, un rotateur de polarisation et un dispositif permettant de coupler le faisceau laser au microscope (en noir). Le signal diffusé est alors renvoyé vers le spectromètre par un ensemble de deux miroirs dont seul le premier est visible (tout à fait à droite). Enfin, le faisceau est focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'un objectif de très gros diamètre (à gauche du microscope et en arrière plan).

Bien que plus proche du prototype que de la version large public (il faut une bonne journée pour réaliser un alignement complet...), ce dispositif a néanmoins permis d'obtenir des résultats plus qu'encourageants. (i) L'intensité Raman détectée (à ouverture de fentes identiques) a été multipliée par un facteur 4 par rapport à une excitation "macro" utilisant une simple lentille de focalisation. La durée d'enregistrement des spectres pouvant aller jusqu'à 24h a été réduite en conséquence. (ii) Le gain de signal permet d'envisager de réduire la largeur des fentes du spectromètre et donc de gagner en réjection.

Nous avons ainsi pu résoudre des pics à une fréquence 2 fois plus faible qu'en configuration macro (cf. figure 3.10) et 20 fois plus proche de la Rayleigh qu'avec un objectif de microscope en configuration confocale (cf. figure 1.5 page 32 obtenue avec le microscope à champ sombre). (iii) Une dernière qualité de notre dispositif reste à explorer : la résolution spatiale. En effet, la très courte focale du miroir cylindrique permet d'obtenir un spot de $5 \mu\text{m}$ par $20 \mu\text{m}$ contre environ 0.5 mm par 0.5 mm pour une excitation en macro. Une telle résolution pourrait permettre d'étudier des objets uniques dilués ou encore des variations de structures à l'échelle micrométrique.

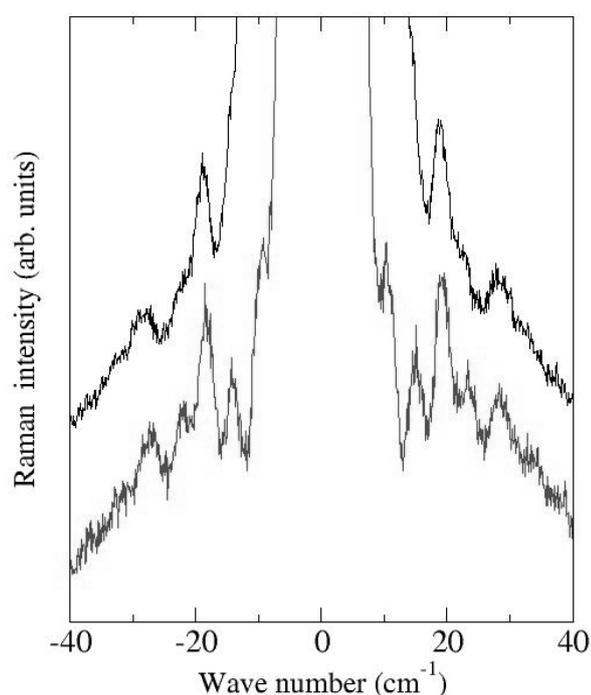


FIG. 3.10: Comparaison entre les spectres expérimentaux obtenus en excitation macro (spectre du haut) et en utilisant le microscope équipé de l'objectif à champ sombre (spectre du bas). L'excitation à 457.9 nm de l'échantillon B' de boîtes quantiques d'InAs/InP a été réalisée avec la même puissance pour le laser (500 mW). En revanche, les fentes ont été réduite d'un facteur 2.3 avec le microscope. On voit que les deux premières oscillations de plus basses fréquences sont résolues sur le spectre obtenu avec le microscope.

Conclusion partielle

La diffusion Raman est associée à un processus cohérent et inélastique de diffusion de la lumière faisant intervenir une étape d'interaction entre les états électroniques et les modes de vibrations du réseau cristallin. De cette particularité découlent trois propriétés importantes, faisant de la spectroscopie Raman une technique privilégiée d'étude des nano-structures.

(i) Il est possible de sonder la densité d'états électroniques, via l'étape d'émission et d'absorption de la lumière, et de sélectionner des états particuliers grâce aux effets de résonances.

(ii) L'étape d'interaction électron-phonon permet de sonder l'état électronique lui-même. Lorsque l'invariance par translation est rompue, l'ensemble de la densité d'états de vibration est activée. Nous avons ainsi montré que les phonons de centre de zone mettent en évidence les effets de localisation spatiale des états électroniques; les modes de vibration de bord de zones renseignent quant à eux sur le mélange Γ , L et X induit par des impuretés, des fluctuations de potentiel électronique, etc...

(iii) La cohérence spatiale du processus de diffusion permet d'étudier des effets d'ordre ou de structuration de la matière à l'échelle nanométrique. Nous avons ainsi utilisé les interférences Raman, associées à la diffusion de la lumière par un ensemble d'états électroniques, comme un outil de caractérisation de la distribution spatiale de la densité électronique. La structuration des propriétés acoustiques modifie pour sa part la dilatation localement ressentie par les électrons et par suite la répartition spectrale de la lumière diffusée. La diffusion Raman est donc également une sonde des modes de vibration. Ceci nous permet d'envisager des dispositifs intégrés permettant de mesurer les paramètres acoustiques de matériaux méconnus.

La compréhension de la diffusion Raman ne se réduit pas à la description des seuls modes de vibration : la nature des états électroniques et leurs interactions avec les phonons jouent un rôle déterminant dans la diffusion de la lumière. Les simulations de la section efficace de diffusion développées au Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse sont donc un outil indispensable pour extraire des informations quantitatives des données expérimentales.

Deuxième partie

**NANO-STRUCTURES
MÉTALLIQUES**

Introduction

L'étude de la diffusion Raman basses-fréquences dans les nanostructures métalliques a été initiée par Gersten *et col.*, en 1980, avec l'observation de modes de vibrations dans des rugosités de surface d'électrodes de cuivre et d'argent [30]. De nombreux auteurs se sont intéressés par la suite à cette thématique [29, 25, 59, 66, 69, 19, 63], mais peu de travaux ont porté sur la description et la simulation des mécanismes d'interaction responsables de la diffusion de la lumière [30, 59]. L'observation récente de nouveaux modes de vibrations [69, 19], interdits ou peu efficaces dans les modèles existants [30, 59], a suscité un vif intérêt et pose de nouveau le problème de la compréhension des spectres obtenus.

L'idée était donc d'appliquer le savoir faire du Laboratoire de physique des Solides de Toulouse, dans la simulation des sections efficaces de diffusion, au cas de nano-structures métalliques et plus particulièrement aux nanoparticules de métaux nobles (Cu, Ag et Au). Ce transfert ne s'est pas fait sans poser de difficultés : le fort confinement des modes de vibrations dans des particules sphériques, l'intervention de nouvelles excitations électroniques (les plasmons) et la recherche de nouveaux mécanismes de couplage sont autant de points qui ont nécessité une refonte complète du travail déjà effectué.

L'étude présentée dans cette partie se répartit de la manière suivante. Après avoir présenté les propriétés électroniques, optiques et mécaniques des métaux massifs (chapitre 4), nous nous intéresserons aux effets de confinement et de localisation sur les différentes excitations (électrons, plasmons et vibrations) dans les particules nanométriques. Comme nous le verrons, l'obtention des états propres du champ électromagnétique et des modes de vibration (fréquences *et* amplitudes) est une étape indispensable au calcul des sections efficaces de diffusion. L'autre étape, correspondant à la description des mécanismes de couplage, est présentée dans le chapitre 6. Les résultats obtenus par divers mécanismes seront alors quantitativement comparés aux spectres mesurés permettant d'attribuer sans ambiguïté l'origine des bandes observées expérimentalement. Finalement, nous transformerons cette étude fondamentale des excitations élémentaires et des mécanismes de couplage en

un outil de caractérisation permettant d'obtenir la distribution de tailles des nano-particules métallique et mettant en évidence les effets de forme.

Chapitre 4

Propriétés physiques des métaux massifs

Ce chapitre a pour but de présenter des propriétés générales des métaux à l'état massif, à savoir leur structure électronique et les propriétés optiques qui en découlent. Les effets de la structuration spatiale de ces propriétés et plus particulièrement du confinement à l'échelle nano-métrique seront discutés dans le chapitre suivant.

La dynamique de vibration du réseau cristallin joue, comme pour les semi-conducteurs, un rôle primordial dans le cadre de la diffusion Raman. Les principales approximations utilisées pour décrire la structure de bande des phonons seront discutées à la fin de ce chapitre.

4.1 Structure électronique

La structure électronique des atomes de cuivre, d'argent et d'or est très voisine : l'orbitale d est totalement remplie tandis que l'orbitale s ne contient qu'un seul électron (cf. Tableau 4.1).

<i>Métal</i>	<i>Structure électronique</i>	ϵ_F (eV)	n_c ($\times 10^{28} m^{-3}$)	m_{eff}/m_e
Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	4.67	8.47	1.5
Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	5.49	5.86	1
Au	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	5.53	5.90	1

TAB. 4.1: Propriétés électroniques des métaux nobles : structure électronique, niveau de Fermi, densité d'électrons de conduction, masse effective relative.

Dans le matériaux massif, les atomes s'arrangent selon un réseau cristallin de type cubique à faces centrées. Les fonctions d'ondes associées aux niveaux électroniques atomiques se recouvrent donnant lieu ainsi à la formation de bandes. La bande de valence provient principalement des orbitales d et présente une faible dispersion. Aussi est-elle souvent appelée "bande d ". La bande de conduction possède, quant à elle, une dispersion quasi-parabolique si on ne considère que l'hybridation des orbitales s et p (Figure 4.1). La surface de Fermi correspondante est alors pratiquement sphérique [41]. Ceci explique que les électrons de conduction des métaux nobles soient souvent décrits comme des électrons libres, possédant une masse effective m_{eff} donnée par :

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}}. \quad (4.1)$$

où $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est l'énergie de l'état de vecteur d'onde \mathbf{k} .

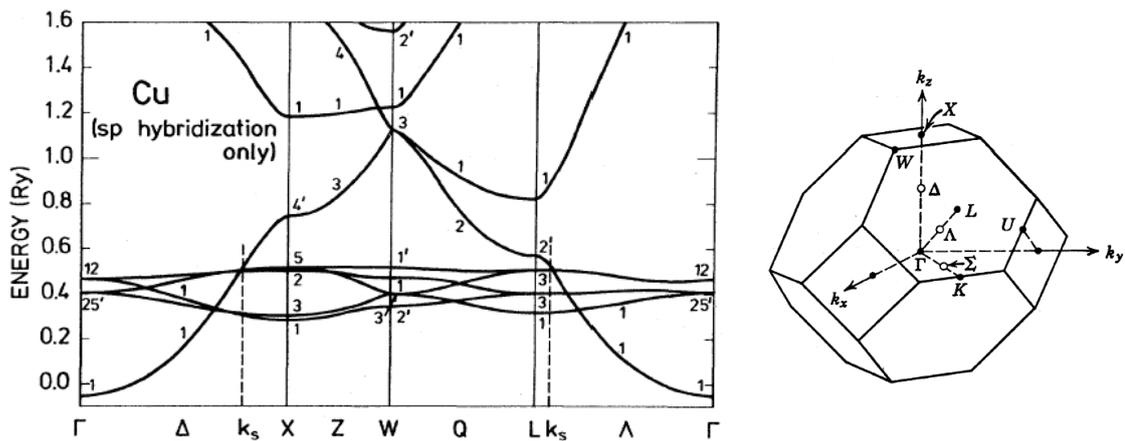


FIG. 4.1: A droite, l'allure de la première zone de Brillouin pour un réseau cubique à face centrées. A gauche, la structure de bande du cuivre lorsque l'hybridation entre les bandes sp et d est omise [41]. Dans le cadre de cette approximation, k_s repère position de la surface de Fermi, c'est à dire les premiers états libres de la bande de conduction.

Comme le montre la figure 4.1, la bande d et la bande de conduction provenant de l'hybridation sp des orbitales atomiques se recouvrent partiellement. La prise en compte du couplage entre les bandes d et sp de même symétries conduit à l'ouverture de gaps en particulier autour du point L de la zone de Brillouin (Figure 4.2). Ceci a pour effet de rehausser le niveau de

Fermi par rapport à la figure 4.1, mais aussi de modifier fortement la structure de bande électronique en dessous du niveau de Fermi. Cependant, en dehors du point L , la surface de Fermi peut encore être considérée comme sphérique, ce qui justifie l'emploi fréquent du modèle d'électrons libres pour les électrons du niveau de Fermi. Ce dernier est alors repéré par son énergie ϵ_F ou de manière équivalente par son vecteur d'onde k_F déduit de l'équation 4.1.

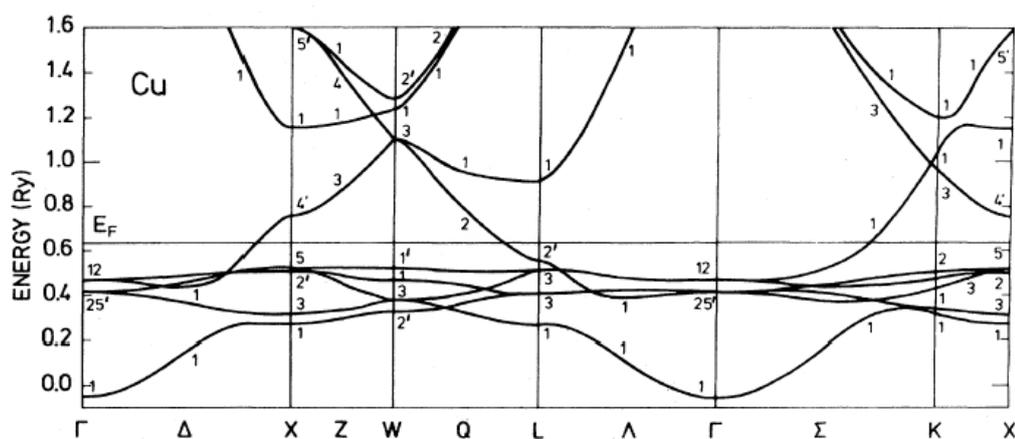


FIG. 4.2: *Structure de bande du cuivre lorsque l'hybridation entre les bandes sp et d est prise en compte [41].*

La structure de bande de l'argent et de l'or est tout à fait semblable à celle du cuivre. Les principales différences proviennent d'une part des niveaux de Fermi plus hauts en énergie que dans le cas du cuivre (cf. table 4.1 page 83) et d'autre part des seuils des transitions interbandes correspondant à l'écart énergétique entre le haut de la bande d et le niveau de Fermi. Ce dernier point sera discuté plus en détail dans le paragraphe suivant. Notons également que, contrairement au cas du cuivre, la masse effective est pratiquement celle des électrons libres pour l'argent et l'or (cf. table 4.1 page 83).

4.2 Propriétés optiques

4.2.1 Description des milieux matériels linéaires, homogènes et isotropes

Les propriétés optiques d'un matériau sont intimement liées à la structure électronique de celui-ci dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. D'un point de vue "macroscopique", la

prise en compte des électrons se fait par l'introduction du vecteur polarisation volumique \mathbf{P} défini par :

$$\rho_m = -\text{div}\mathbf{P}. \quad (4.2)$$

ρ_m est la charge volumique de polarisation du milieu, *i.e.* la charge due à la répartition spatiale des électrons et des ions du réseaux. *div* représente l'opérateur divergence. Ainsi, l'équation de Maxwell-Gauss devient

$$\text{div}\mathbf{D} = \rho_{etr} \quad \text{avec} \quad \mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (4.3)$$

\mathbf{D} est le vecteur déplacement électrique et ρ_{etr} correspond aux charges étrangères ne participant pas à l'électro-neutralité du matériau.

Le vecteur polarisation volumique \mathbf{P} traduit la réponse d'un milieu (des charges) au champ électromagnétique. Dans le cas d'une réponse locale et d'un matériau linéaire et isotrope, ce vecteur est proportionnel au champ électrique :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E} \quad (4.4)$$

où χ est la susceptibilité diélectrique du matériau. La constante diélectrique ε s'introduit alors naturellement à partir des équations (4.3) et (4.4) :

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad \text{de sorte que} \quad \mathbf{D} = \varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E} \quad (4.5)$$

La réponse d'un milieu est généralement déphasée par rapport à l'excitation, ne serait-ce qu'à cause de l'inertie des électrons à se mettre en mouvement sous l'effet d'un champ électromagnétique. Ce déphasage se traduit au niveau de la constante diélectrique par l'introduction d'une partie réelle (ε_1) et imaginaire (ε_2). On peut montrer (cf. référence [67]) que la partie imaginaire de la constante diélectrique est directement liée à l'absorption (dans un milieu non magnétique).

4.2.2 Constante diélectrique des métaux nobles

La constante diélectrique peut être déterminée expérimentalement par différentes techniques (interférométrie, ellipsométrie, etc.). La figure 4.3 présente deux séries de résultats obtenus par P.B. Johnson et R.W. Christy [42] d'une part et D.W. Lynch et W.R. Hunter [65] d'autre part sur des films d'argent. L'accord entre les deux jeux de données est plutôt grossier. Cependant, l'allure générale de la réponse diélectrique est bien reproduite. (i) Au-dessous de 3.9 eV, l'argent présente une faible absorption et une constante diélectrique négative qui augmente fortement en valeur absolue vers les basses énergies. (ii) Au-dessus de 3.9 eV, la partie imaginaire augmente de façon significative traduisant un seuil d'absorption, tandis que la partie réelle passe par un maximum avant de décroître au delà de 4.2 eV.

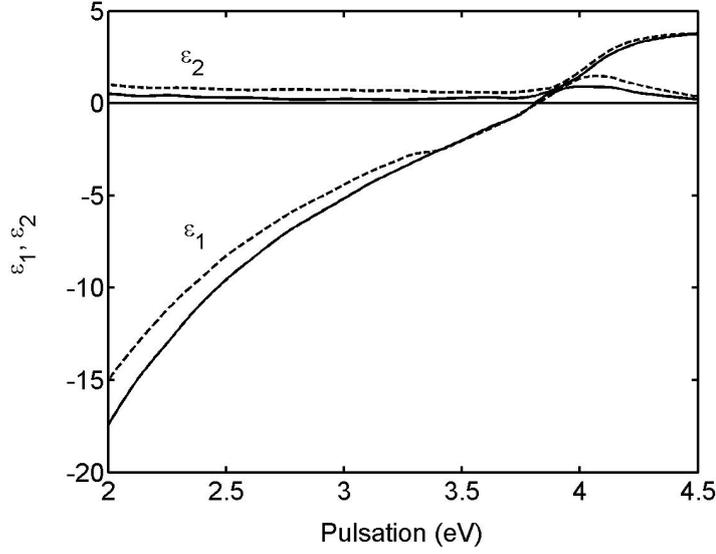


FIG. 4.3: Partie réelle (ε_1) et imaginaire (ε_2) de la constante diélectrique de l'argent : en trait plein les mesures expérimentales extraites de la référence [42] (P.B. Johnson et R.W. Christy) et en pointillés celles de la référence [65] (D.W. Lynch et W.R. Hunter).

C'est la dépendance de la constante diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation qui va donner aux métaux nobles toutes leurs propriétés optiques. Ainsi, cette "constante" s'annule dans le visible pour le cuivre et l'or et dans la domaine des ultra-violets pour l'argent. On déduit alors des équations (4.3) et (4.5) que le champ électrique peut avoir une composante longitudinale ($div\mathbf{E} \neq 0$) en l'absence de charge étrangère ($\rho_{etr} = div\mathbf{D} = 0$). La répartition des charges de polarisation est telle qu'elle compense exactement la contribution du champ électrique au champ de déplacement ($\rho_m = -div\mathbf{P} = \epsilon_0 div\mathbf{E}$). C'est l'oscillation "plasmon".

Il devient ainsi primordial de comprendre l'évolution de la réponse du milieu en fonction de l'énergie d'excitation. Celle-ci peut être obtenue à partir d'un calcul quantique développé par Lindhard [48], dans lequel la réponse est une réponse non-locale à une excitation par une onde plane (\mathbf{q}, ω) :

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0 \mathcal{V}} \sum_{n, n', \mathbf{k}} |\langle n', \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | n, \mathbf{k} \rangle|^2 \frac{f(n, \mathbf{k}) - f(n', \mathbf{k} + \mathbf{q})}{\epsilon_{n', \mathbf{k} + \mathbf{q}} - \epsilon_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \quad (4.6)$$

Dans cette expression, $f(n, \mathbf{k})$ correspond à la distribution de Fermi-Dirac associée à l'état électronique de vecteur d'onde \mathbf{k} de la bande n . Il apparaît ainsi clairement que seules les transitions entre un état occupé et un état vide contribuent à la susceptibilité diélectrique d'un matériau. Dès lors, on peut distinguer dans le cas des métaux nobles deux contributions : l'une provenant des transitions intrabandes au sein de la bande de conduction ($n = n'$), l'autre associée aux excitations interbandes entre la bande d de valence et les états vides de la bande de conduction (au dessus du niveau de Fermi).

4.2.3 Transitions intra-bandes

Lors d'une transition entre deux états électroniques d'un matériau massif, l'invariance par translation impose la conservation du vecteur d'onde. Dans le cas d'une excitation optique dans le visible, la longueur d'onde du champ électromagnétique (≈ 500 nm) est bien plus grande que les distances interatomiques ($\approx \text{Å}$). Le vecteur d'onde \mathbf{q} du photon est donc quasi nul à l'échelle de la zone de Brillouin. Ainsi, les états électroniques mis en jeu dans les transitions intra-bandes ont des énergies extrêmement voisines ($\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} \ll \hbar\omega$). Comme l'état de départ doit être occupé et celui d'arrivée vide, seuls les électrons au niveau de Fermi contribuent à la susceptibilité diélectrique intra-bande dans le visible. Il est donc impossible pour ce type de transition d'obtenir une excitation résonante. La réponse diélectrique intra-bande des métaux est ainsi uniquement due à des transitions électroniques virtuelles.

Les états électroniques de départ et d'arrivée appartenant tous deux à la bande de conduction ($n = n'$), l'équation (4.6) donnant la susceptibilité diélectrique peut être mise sous la forme :

$$\begin{aligned} \chi^{intra}(\mathbf{q}, \omega) &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0 \mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} - \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0 \mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} - \frac{f(\mathbf{k})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0 \mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{-f(\mathbf{k}) [\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - 2\epsilon_{\mathbf{k}}]}{(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha) (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha)} \end{aligned}$$

L'énergie du photon étant bien plus grande que celle des transitions électroniques mises en jeu ($\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} \ll \hbar\omega$), le dénominateur se réduit simplement à $(\hbar\omega)^2$. D'autre part, le vecteur d'onde du photon étant très petit devant celui associé aux états électroniques ($k \approx k_F = \sqrt{2m_{eff}\epsilon_F/\hbar}$), le numérateur

est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie $\epsilon_{\mathbf{k}}$ de sorte que :

$$\begin{aligned}\chi^{intra}(\mathbf{q}, \omega) &= -\frac{e^2}{q^2 \epsilon_0 \mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k})}{(\hbar\omega)^2} \left(q^2 \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k^2} \right) \\ &= -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{avec} \quad \omega_p^2 = \frac{n_c e^2}{\epsilon_0 m_{eff}}.\end{aligned}\tag{4.7}$$

n_c est la densité d'électron de conduction ($n_c = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})/\mathcal{V}$). On retrouve ainsi l'expression bien connue de la susceptibilité diélectrique donnée par le modèle de Drude. ω_p correspond à la pulsation plasma. Dans le cas des métaux nobles (cuivre, argent et or), cette pulsation se situe autour de 9 eV en raison du grand nombre d'électrons présents dans la bande de conduction (tableau 4.2).

Métal	$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\omega^{inter}$ (eV)	χ_0^{inter}
Cu	8.82	2.1	4.8
Ag	8.98	3.9	2.7
Au	9.01	2.4	5.7

TAB. 4.2: *Propriétés optiques des métaux nobles : pulsation plasma, seuil des transitions interbandes, susceptibilité diélectrique interbande à fréquence nulle.*

Il est intéressant de noter que la susceptibilité diélectrique, *i.e.* la réponse du milieu, est proportionnelle à la densité d'électrons de conduction n_c bien que, comme discuté précédemment, seuls les électrons au niveau de Fermi participent aux transitions électroniques. D'autre part, pour arriver à l'expression (4.7), nous avons considéré une dispersion parabolique pour les électrons de conduction. Comme le montrent les figures 4.1 et 4.2 page 84, ceci n'est valable que dans le cas où l'hybridation entre les bandes d et sp n'est pas prise en compte.

Dans le cadre du modèle développé ci-dessus, il n'est pas possible de rendre compte de l'amortissement γ_0 introduit de manière phénoménologique dans le modèle de Drude [52]. On retiendra simplement que la susceptibilité diélectrique intrabande peut se mettre sous la forme

$$\chi^{intra}(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0}.\tag{4.8}$$

Comme le montre la figure 4.4, la constante diélectrique de l'argent déduite de l'équation (4.8), en prenant $\hbar\gamma_0 = 0.14$ eV [42], diffère de manière

importante des mesures expérimentales, en particulier au dessus de 3.9 eV. Les transitions électroniques entre la bande d de valence et les états libres de la bande de conduction jouent donc un rôle important dans la réponse diélectrique des métaux nobles.

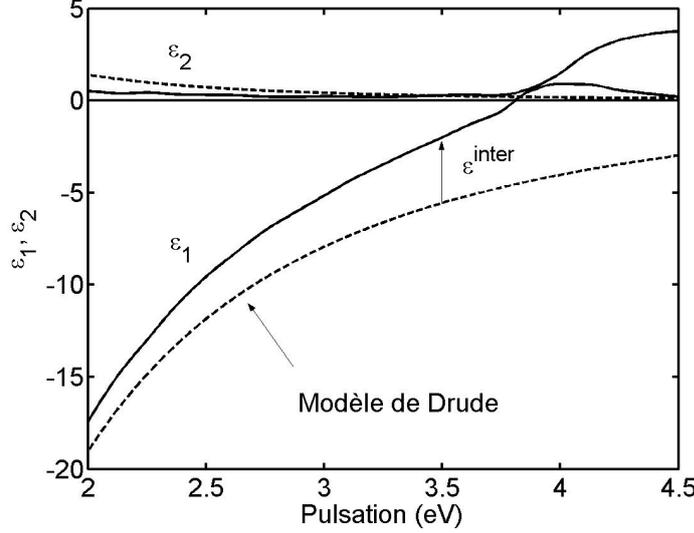


FIG. 4.4: Constante diélectrique de l'argent : en trait plein les mesures expérimentales [42] et en pointillés le modèle de Drude discuté au paragraphe 4.2.3.

4.2.4 Transitions inter-bandes

La susceptibilité diélectrique inter-bande se déduit aisément de l'équation (4.6) page 87 en imposant que les bandes n et n' soient différentes :

$$\chi^{inter}(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0 \mathcal{V}} \sum_{n \neq n', \mathbf{k}} |\langle n', \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | n, \mathbf{k} \rangle|^2 \frac{f(n, \mathbf{k}) - f(n', \mathbf{k} + \mathbf{q})}{\epsilon_{n', \mathbf{k} + \mathbf{q}} - \epsilon_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha}. \quad (4.9)$$

Contrairement au cas des transitions intra-bandes, l'excitation résonante de transitions électroniques interbandes est possible. La conservation de l'impulsion et de l'énergie peut être réalisée pour une énergie d'excitation supérieure au "seuil" des transitions inter-bandes $\hbar\omega^{inter}$ (table 4.2 page 89), c'est à dire supérieure à la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le niveau de Fermi (premiers états libres de la bande de conduction). Cette excitation résonante se traduit au niveau de la constante diélectrique

par un maximum de la partie réelle autour de $\hbar\omega^{inter}$, mais aussi par une forte absorption correspondant à une augmentation de la partie imaginaire au-dessus de $\hbar\omega^{inter}$ (figure 4.4).

Pour une énergie d'excitation bien inférieure à celles des transitions électroniques mises en jeu ($\hbar\omega \ll \epsilon_{n',\mathbf{k}} - \epsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}$), la susceptibilité diélectrique tend vers une constante χ_0^{inter} (cf. table 4.2 page 89). Cette réponse non nulle est due aux transitions virtuelles entre la bande d de valence et les états libres de la bande de conduction.

Finalement, la constante diélectrique s'écrit simplement :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{intra}(\omega) + \chi^{inter}(\omega). \quad (4.10)$$

La prise en compte de la contribution inter-bande a pour effet, entre autres, de modifier profondément la fréquence d'oscillation plasmon obtenue pour $\varepsilon(\omega_p) = 0$. En négligeant l'amortissement γ_0 dans l'expression donnant la constante diélectrique intra-bande (cf. équation 4.7 et 4.8 page 89), la pulsation plasmon est donnée par

$$\omega'_p = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \chi^{inter}(\omega'_p)}} \quad (4.11)$$

Cette dernière passe ainsi de $\omega_p=9$ eV dans le cas des seules transitions intrabandes, à $\omega'_p=3.8$ eV lorsque l'ensemble de la densité d'état électronique est prise en compte. On parle alors de plasmon "écrané".

Par la suite, nous déduisons la susceptibilité diélectrique inter-bande en soustrayant aux résultats expérimentaux la contribution intra-bande donnée par l'équation (4.8) page 89 :

$$\chi^{inter}(\omega) = \varepsilon_{exp}(\omega) - \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} \right] \quad (4.12)$$

$\varepsilon_{exp}(\omega)$ étant extraite des mesures réalisées par P.B. Johnson et R.W. Christy [42].

4.2.5 Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu

La forme des équations de Maxwell permettent d'exprimer les champs électriques \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} à partir d'un potentiel scalaire V et d'un potentiel vecteur \mathbf{A} :

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\mathbf{grad}V - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A} \\ \mathbf{B} &= \mathbf{rot}\mathbf{A} \end{aligned} \quad (4.13)$$

En l'absence de charges étrangères dans le matériau et dans le cadre d'une réponse locale de la matière à une excitation électromagnétique, la résolution des équations de Maxwell en jauge de Coulomb ($\text{div}\mathbf{A} = 0$) donne les équations de propagation des ondes électromagnétiques [67]

$$\begin{aligned} \Delta V &= 0 \\ \left(\Delta - \varepsilon(\omega) \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} \right) \mathbf{A} &= \frac{\varepsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{grad} V \end{aligned} \quad (4.14)$$

faisant intervenir la constante diélectrique du milieu, supposé ici non magnétique. Δ représente l'opérateur laplacien et c la vitesse de la lumière dans le vide. On montre alors que la partie longitudinale du potentiel vecteur (exprimée sous forme d'un gradient) est exactement compensée par la contribution du potentiel scalaire, conduisant à un champ électromagnétique nul. Ainsi, en l'absence de charges étrangères, seule la partie transverse du champ électromagnétique est à prendre en compte, et les équations (4.14) se réduisent simplement à

$$\left(\Delta - \varepsilon(\omega) \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} \right) \mathbf{A} = \mathbf{0} \quad (4.15)$$

En considérant des solutions sous forme d'ondes planes en $\exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$, nous obtenons aisément la relation de dispersion des ondes électromagnétiques dans un milieu matériel

$$q^2 = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (4.16)$$

La constante diélectrique joue ainsi un rôle déterminant sur la nature des états couplés entre lumière et matière (plasmons-polaritons). Les excitations décrites par cette relation de dispersion correspondent à des oscillations électroniques collectives dans la mesure où la constante diélectrique traduit la réponse de l'ensemble des états électroniques au champ électromagnétique. Leur description est tout à fait analogue à celle des photons en remplaçant ε_0 par $\varepsilon_0 \varepsilon(\omega)$.

La partie réelle ε_1 de la constante diélectrique décrit la manière dont les ondes électromagnétiques peuvent pénétrer dans un milieu et le cas échéant s'y propager. Si elle est positive, les ondes se propagent avec une vitesse $c/\sqrt{\varepsilon_1}$. Dans le cas contraire, les ondes électromagnétiques ne peuvent pénétrer dans le milieu que sur une épaisseur limitée (effet de peau) donnant lieu à des ondes évanescentes. Lorsque le régime "forcé" est atteint (excitation par une onde sinusoïdale) la totalité de l'énergie incidente est réfléchiée à la surface de l'échantillon et la décroissance du champ électromagnétique à l'intérieur du matériau est de type exponentiel [67].

La partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique traduit les phénomènes de dissipation dans le milieu, c'est à dire la conversion de l'énergie électromagnétique en une autre forme d'énergie (énergie mécanique ou énergie interne lorsqu'il y a échauffement du matériau). On montre ainsi [67] que la puissance dissipée se met sous la forme

$$\int -\mathbf{j}\mathbf{E}d\mathcal{V} = -\omega\varepsilon_0\varepsilon_2 \int \mathbf{E}^2 d\mathcal{V}. \quad (4.17)$$

Plus la partie imaginaire de la constante diélectrique est faible et moins les phénomènes de dissipation sont importants. Notons dès lors qu'il y a deux moyens de traiter les phénomènes de dissipation. (i) On cherche des solutions sous forme d'ondes progressives (le vecteur d'onde \mathbf{q} est réel), au quel cas la pulsation et donc l'énergie $\hbar\omega$ sont imaginaires. L'excitation élémentaire a une durée de vie limitée et l'énergie électromagnétique ne se conserve pas. (ii) On préfère privilégier une pulsation réelle (excitation sinusoïdale), et imposer un vecteur d'onde complexe. Se faisant, c'est la l'impulsion $\hbar\mathbf{q}$ qui ne se conserve plus et ce malgré l'invariance par translation. Dans les deux cas, la description de la matière est incomplète et l'onde plane obtenue n'est plus un mode propre du système.

4.3 Dynamique du réseau

Comme nous l'avons vu pour les semi-conducteurs, les vibrations du réseau cristallin introduisent un couplage entre les états électroniques. Elles vont donc, ici encore, jouer un rôle important pour les propriétés optiques des métaux nobles. La dynamique de vibration d'un métal ressemble beaucoup à celle des semi-conducteurs. Elle se compose de modes acoustiques longitudinaux (L) et transverses (T). En revanche, la branche "optique" est absente dans la mesure où la maille élémentaire des métaux nobles ne contient qu'un seul atome. Comme le montre la figure 4.5, les modes transverses se scindent en deux branches distinctes T_1 et T_2 dans les directions $\Gamma - K$ de la zone de Brillouin. Ceci provient de l'anisotropie du réseau cristallin de type cubique faces centrées qui lève la dégénérescence des deux modes transverses.

La prise en compte de l'ensemble de la densité d'état de phonons pour l'étude du confinement développée au chapitre suivant est une tâche ardue. Pour simplifier la description de la dynamique de vibration, nous nous placerons donc dans le cadre de la théorie de l'élasticité appliquée à un milieu continu homogène et isotrope [49]. Cette approximation est licite tant que la longueur d'onde des phonons acoustiques est grande devant les distances inter-atomiques, i.e. pour des phonons de centre de zone (Γ). Dans ce cas, leur

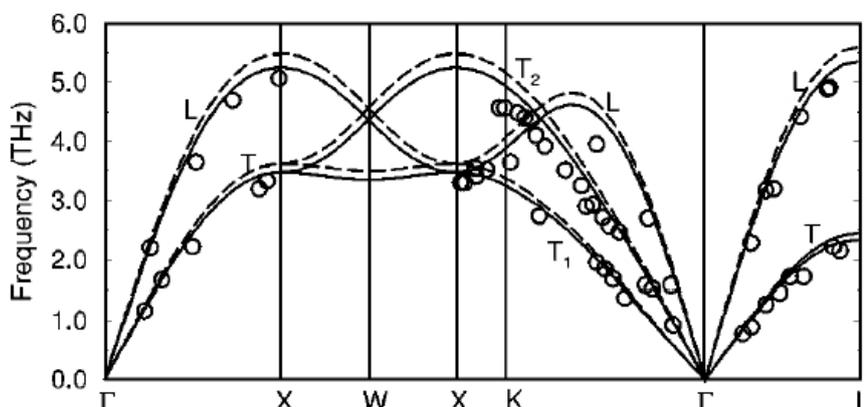


FIG. 4.5: Relations de dispersion des phonons dans l'argent [89] calculées à 293 K (traits pleins) et pour un paramètre de maille correspondant à l'équilibre (tirets). Les cercles correspondent à des mesures expérimentales par diffusion de neutron [23]. T et L représentent respectivement les modes transverses et les modes longitudinaux.

relation de dispersion $\Omega(Q)$, où Q représente le vecteur d'onde du phonon et $\hbar\Omega$ son énergie, peut être considérée comme linéaire (figure 4.5). Les valeurs des vitesses du son correspondantes pour l'argent, l'or [1] et le cuivre [49] sont données dans la table 4.3. Il est à noter que dans le cadre de l'approximation d'un milieu isotrope, seules deux vitesses sont nécessaires pour décrire des propriétés vibrationnelles.

<i>Métal</i>	ρ (kg/m^3)	v_l (m/s)	v_t (m/s)
Cu	8843	5080	2250
Ag	10400	3650	1660
Au	19488	3240	1150

TAB. 4.3: Propriétés mécaniques des métaux nobles : densité, vitesse longitudinale, vitesse transverse.

Chapitre 5

Effet de confinement et de localisation dans les nano-particules métalliques

La recherche de matériaux possédant de nouvelles propriétés optiques est motivée par les applications technologiques potentielles. Il y a principalement trois moyens de modifier ces propriétés. Le premier est d'introduire des impuretés ou de mélanger les éléments chimiques, comme nous l'avons vu au chapitre 2 avec GaAsN [5]. Il s'agit dans ce cas de perturber les états électroniques (énergie, localisation...) en modifiant leur environnement par rapport au matériau massif. La deuxième démarche consiste à structurer la matière à l'échelle de la longueur d'onde du champ électromagnétique : guides d'ondes, miroirs de Bragg, cristaux photoniques en sont des applications. Il est ainsi possible de moduler à volonté l'interaction lumière matière et de "re-dessiner" la relation de dispersion des modes couplés. Enfin, les développements récents de techniques de synthèse de nano-particules métalliques et semi-conductrices permettent de réaliser un confinement 3D des électrons à l'échelle nanométrique. Ce sont les conséquences d'un tel confinement sur les propriétés optiques et mécaniques qui sont discutées dans ce chapitre.

5.1 Modification de la constante diélectrique

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la constante diélectrique provient des transitions électroniques induites par le champ électromagnétique. Cette constante, ou plus exactement la susceptibilité diélectrique, a été obtenue en tenant compte de l'invariance par translation, licite dans un matériau massif, et donc de lois de conservation spécifiques. Dans le cas de

particules nanométriques, la conservation du vecteur d'onde est rompue. De nouvelles transitions vont donc pouvoir participer à la réponse du milieu à un champ excitateur, ce qui va modifier la réponse diélectrique.

5.1.1 Contribution intra-bande

L'effet du confinement n'est pas seulement de relaxer des règles de sélections. La densité d'états électroniques est, elle aussi, modifiée. Pour en rendre compte, on peut en première approximation considérer que les électrons de conduction sont parfaitement confinés à l'intérieur de la particule, autrement dit, qu'ils sont soumis à un potentiel infini à l'extérieur de celle-ci. Dans le cas d'une particule sphérique de rayon R , le hamiltonien électronique relatif à la fonction enveloppe prend une forme très simple :

$$H_{el} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_{eff}} + V(r) \quad \text{avec} \quad V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R \\ \infty & \text{si } r > R \end{cases} \quad (5.1)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont bien connues et s'écrivent :

$$\psi_{nlm} = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(\alpha_{nl}r/R)}{j_{l+1}(\alpha_{nl})} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (5.2)$$

j_l correspond à la fonction de Bessel sphérique d'ordre l dont α_{nl} est le n^{eme} zéro [2]; Y_{lm} représente les harmoniques sphériques [2]. Les trois nombres quantiques n , l et m traduisent la discrétisation de la densité d'état électronique due au confinement (\mathbf{q} n'est plus un bon nombre quantique). L'énergie associée à un état (n, l, m) est alors donnée par :

$$\epsilon_{nl} = \alpha_{nl}^2 \epsilon_0 \quad \text{avec} \quad \epsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m_{eff}R^2} \quad (5.3)$$

La prise en compte d'états électroniques confinés a pour effet de modifier la susceptibilité diélectrique [33]. Il est cependant possible d'obtenir, pour la contribution intra-bande, une expression tout à fait analogue à celle obtenue pour le massif (cf. équation 4.8 page 89) :

$$\chi^{intra}(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma(\omega, R)}, \quad (5.4)$$

dans laquelle l'amortissement γ_0 est remplacé par [33]

$$\gamma(\omega, R) = \gamma_0 + g_s(\omega) \frac{v_F}{R} \quad (5.5)$$

v_F correspond à la vitesse de Fermi ; $g_s(\omega)$ est un coefficient proche de 1 et lentement variable en fonction de ω .

Quelle est l'origine de cet amortissement supplémentaire ? Les états électroniques n, l, m sont des états propres du hamiltonien H_{el} tenant compte du confinement 3D. Ils n'ont donc pas d'amortissement autre que celui dû aux collisions déjà présent dans le massif (γ_0). Cependant, l'écriture de la susceptibilité sous une forme analogue à celle du massif fait apparaître de manière artificielle le terme $g_s(\omega)v_F/R$ [33], qui peut être interprété de la manière suivante. Les états électroniques invariant par translation licites dans le massif ne sont plus des états propres dans une particule sphérique. Leurs durées de vie sont écourtées par la diffusion sur la surface de la particule. Il est alors naturel de retrouver un amortissement proportionnel à la fréquence de collision sur la surface : v_F/R . Cet amortissement sera particulièrement sensible lorsque le rayon R des particules devient comparable ou inférieur au libre parcours moyen des électrons dans le matériau massif.

5.1.2 Dépendance en taille de la constante diélectrique

A priori, la dépendance en taille de la constante diélectrique provient à la fois de la contribution intra-bande, due aux électrons de conduction, et inter-bande relative aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction. Cependant, pour des particules de rayon supérieur à 1 nm, la susceptibilité inter-bande dépend peu de la taille [37]. D'autre part, la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction domine très largement les autres effets de confinement sur la constante diélectrique intra-bande, tels la modification de la masse effective des électrons (cf. référence [37]). Ainsi, la dépendance en taille de la constante diélectrique se réduit à l'introduction de l'amortissement $\gamma(\omega, R)$ défini par l'équation (5.5) dans la constante diélectrique intra-bande.

De manière pratique, la constante diélectrique d'une particule de rayon R sera déduite des mesures expérimentales sur le matériau massif de la manière suivante [37] :

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_{exp}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma(\omega, R)} \quad (5.6)$$

La figure 5.1 présente la constante diélectrique déduite par analyse de Kramers-Kronig pour des particules d'argent en matrice de verre [37]. La dépendance en fonction de la taille est bien reproduite par l'équation (5.6) avec $g_s = 1$ tant pour la partie réelle que pour la partie imaginaire de la constante diélectrique. Aussi, cette valeur sera dorénavant utilisée pour déterminer la constante diélectrique des nano-particules d'argent.

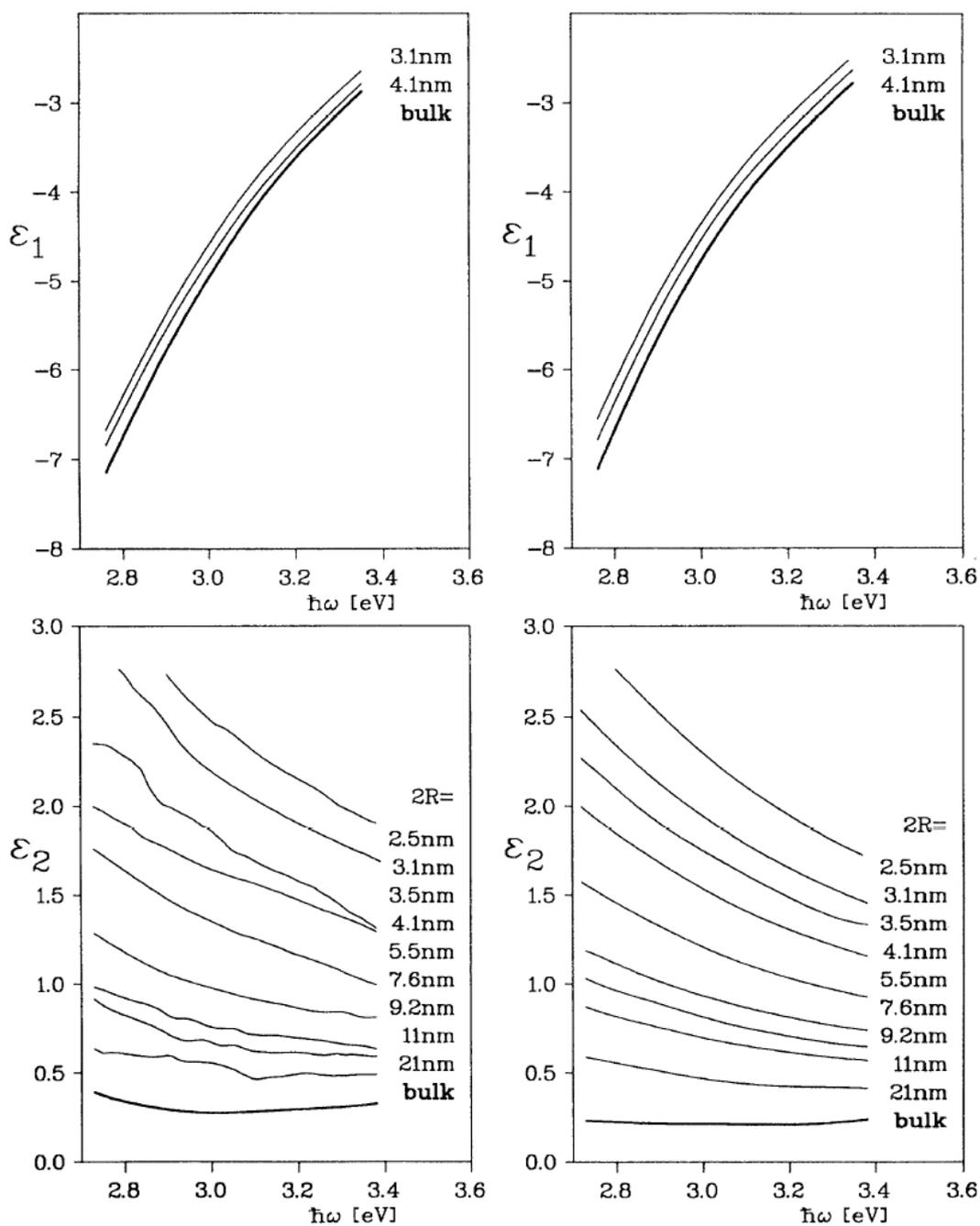


FIG. 5.1: Partie réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique de particules d'argent en matrice de verre : à gauche les mesures expérimentales et à droite les valeurs calculées à partir de l'équation (5.6) avec $g_s = 1$ [37].

5.2 Les plasmons de surface

L'effet de confinement sur les propriétés optiques des métaux ne se réduit pas à la modification de la constante diélectrique. L'introduction d'une limite physique au matériau impose de nouvelles conditions aux limites pour le champ électromagnétique et donc de nouveaux états : les plasmons de surface.

5.2.1 Évidence expérimentale

Les métaux nobles ont la particularité de présenter des résonances extrêmement fortes et larges dans le domaine du visible lorsqu'ils se trouvent sous forme de particules nanométriques. Ces résonances, attribuées à des plasmons de surface particuliers, peuvent être mises en évidence par différentes techniques. La figure 5.2 présente les résultats obtenus au laboratoire par réflectivité et réflectivité modulée. Les particules étudiées ont été produites par dépôt laser d'argent [31] à l'Instituto de Optica (CSIC Madrid). Ceci sera discuté plus en détail dans le chapitre 7.

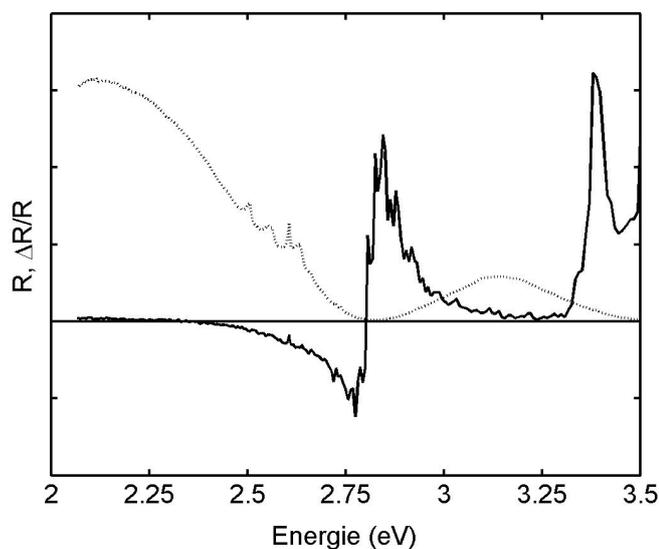


FIG. 5.2: *Spectres de réflectivité (en pointillés) et de réflectivité modulée (en traits pleins) de nano-particules d'argent en matrice obtenues par dépôt laser [31].*

Le spectre de réflectivité (pointillés) correspond directement à l'intensité réfléchi sur l'échantillon et n'a donc pas été divisé par une quelconque référence (spectre de la lampe ou de réflectivité du substrat). Il présente un minimum

très marqué (l'intensité est pratiquement nulle) autour de 2.8 eV, correspondant à ce que l'on appelle la résonance plasmon. Cette résonance est encore plus nette sur le spectre de réflectivité modulée (trait plein). La modulation est obtenue à l'aide d'un hacheur interceptant un faisceau laser UV (3.4 eV). Le spectre obtenu présente un profil caractéristique autour de 2.8 eV permettant de repérer précisément la fréquence de résonance (Le pic étroit à 3.4 eV est associé au laser utilisé pour la modulation). Le signal modulé a montré une forte dépendance en fonction de la polarisation du faisceau incident et du faisceau réalisant la modulation. Lorsque celles-ci sont parallèles, le signal est maximal. Il s'annule pour des polarisations orthogonales. La modulation n'est donc pas due à un effet thermique (proportionnel au carré du champ électromagnétique) mais bien à une modulation directe de la densité électronique par le champ électromagnétique.

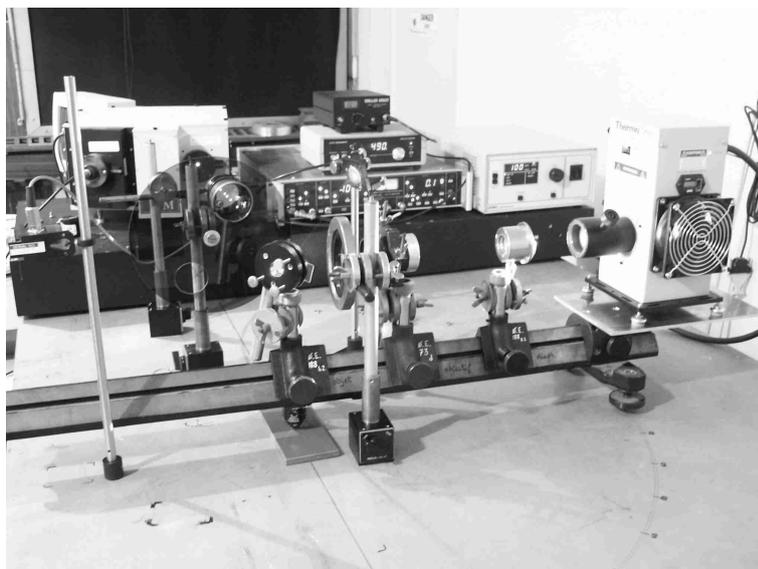


FIG. 5.3: *Dispositif expérimental de réflectivité et réflectivité modulée.*

Pour obtenir ces spectres, il a fallu modifier profondément le montage de réflectivité pour supprimer l'ensemble des miroirs (métalliques) du dispositif, ces derniers introduisant leur propre réponse dans le spectre de réflectivité et perturbant fortement les mesures en fonction de la polarisation. Le dispositif mis en place avec l'aide d'A. Zwick et R. Etcheverry (cf. figure 5.3) permet par ailleurs de faire des mesures en fonction de l'angle d'incidence grâce à un bras articulé supportant, de droite à gauche, la lampe, le diaphragme, l'objectif de focalisation et l'échantillon.

5.2.2 Modèle de confinement diélectrique

Habituellement, les effets du confinement sont particulièrement sensibles lorsque la longueur d'onde associée à une excitation est comparable à la taille du puits de potentiel. C'est le cas, dans la section précédente, pour les électrons de conduction. Mais qu'en est-il pour le champ électromagnétique ? La longueur d'onde dans le visible (≈ 500 nm) étant bien supérieure à la dimension des particules étudiées (\approx quelques nm), peut-on encore parler de confinement ?

La variété des particules métalliques synthétisées en laboratoire est très grande : particules sphériques ou ellipsoïdale, pyramides, bâtonnets, agrégats, etc. Pour faciliter l'étude théorique et la compréhension de la physique sous-jacente, nous nous restreindrons toutefois au cas "simple" de particules sphériques de taille nanométrique. Il est alors judicieux de résoudre l'équation d'onde 4.15 (page 92) en utilisant les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) . Les solutions sont bien connues [3] et se mettent sous la forme :

$$\mathbf{grad}[z_L(qr)Y_{LM}(\theta, \phi)] = \frac{1}{r} \begin{vmatrix} Y_{LM}(\theta, \phi)r \frac{\partial}{\partial r} z_L(qr) \\ \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{LM}(\theta, \phi) z_L(qr) \\ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{LM}(\theta, \phi) z_L(qr) \end{vmatrix} \quad (5.7)$$

$$\mathbf{rot}[z_L(qr)Y_{LM}(\theta, \phi)\mathbf{r}] = \begin{vmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{LM}(\theta, \phi) z_L(qr) \\ - \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{LM}(\theta, \phi) z_L(qr) \end{vmatrix} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{rotrot}[z_L(qr)Y_{LM}(\theta, \phi)\mathbf{r}] = \frac{1}{r} \begin{vmatrix} Y_{LM}(\theta, \phi)L(L+1)z_L(qr) \\ \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{LM}(\theta, \phi)[qrz_L(qr)]' \\ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{LM}(\theta, \phi)[qrz_L(qr)]' \end{vmatrix} \quad (5.9)$$

z_L est une combinaison des fonctions de Bessel sphériques j_L et n_L [2], qui satisfont la même équation $[qrj_L(qr)]' = \partial/\partial(qr)[qrj_L(qr)] = [(L+1)j_L(qr) - qrj_{L+1}(qr)]$. Nous dénommerons dorénavant ces solutions par "grad", "rot" et "rotrot" conformément à leurs expressions. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, seule la partie transverse du champ électromagnétique est à prendre en compte en l'absence de charge étrangère. Nous ne retiendrons donc dans l'étude qui suit que les solutions *rot* et *rotrot*.

L'interface entre la particule métallique et la matrice (milieu extérieur), introduit de nouvelles conditions aux limites dans la mesure où les deux milieux ne présentent pas les mêmes propriétés diélectriques. Commençons par traiter les solutions *rotrot* pour une particule de rayon R placée en $r = 0$. Étant donnée la forme des fonctions de Bessel sphérique au voisinage de l'origine ($j_L(qr) \sim r^L$ et $n_L(qr) \sim 1/r^{L+1}$), seule la fonction j_L conduit à des solutions physiquement acceptables à l'intérieur de la particule alors que les deux fonctions j_L et n_L doivent être prises en compte dans la matrice. Ainsi, la fonction z_L est donnée par

$$z_L = \begin{cases} a_L j_L(q_{ex}r) + c_L n_L(q_{ex}r) & \text{si } r > R \\ b_L j_L(q_{in}r) & \text{si } r < R. \end{cases} \quad (5.10)$$

Les coefficients a_L , b_L et c_L dépendent, comme nous allons le voir, de la pulsation du champ électromagnétique et du rayon de la particule. Cependant, pour ne pas alourdir les expressions, ces dépendances ne sont pas indiquées de manière explicite.

La continuité de la composante normale du champ \mathbf{D} et de la composante tangentielle de \mathbf{E} à l'interface particule/matrice s'écrivent respectivement, cf. équations (5.9) et (5.10),

$$\begin{aligned} a_L \varepsilon_{ex}(\omega) j_L(q_{ex}r) + c_L \varepsilon_{ex}(\omega) n_L(q_{ex}r) &= b_L \varepsilon_{in}(\omega) j_L(q_{in}r) \\ a_L [q_{ex}r j_L(q_{ex}r)]' + c_L [q_{ex}r n_L(q_{ex}r)]' &= b_L [q_{in}r j_L(q_{in}r)]' \end{aligned} \quad (5.11)$$

Ce système d'équations est indéterminé. Néanmoins, il est possible d'exprimer les coefficients b_L et c_L en fonction de a_L , c'est à dire de déterminer la structure du champ électromagnétique. Nous obtenons ainsi

$$\begin{aligned} c_L &= \frac{-\varepsilon_{in}(\omega) j_L(q_{in}r) [q_{ex}r j_L(q_{ex}r)]' + \varepsilon_{ex}(\omega) j_L(q_{ex}r) [q_{in}r j_L(q_{in}r)]'}{\Delta_L} a_L \\ b_L &= \frac{\varepsilon_{ex}(\omega) j_L(q_{ex}r) [q_{ex}r n_L(q_{ex}r)]' - \varepsilon_{ex}(\omega) n_L(q_{ex}r) [q_{ex}r j_L(q_{ex}r)]'}{\Delta_L} a_L \end{aligned} \quad (5.12)$$

avec

$$\Delta_L = \varepsilon_{in}(\omega) j_L(q_{in}r) [q_{ex}r n_L(q_{in}r)]' - \varepsilon_{ex}(\omega) n_L(q_{ex}r) [q_{in}r j_L(q_{in}r)]' \quad (5.13)$$

Le résultat est présenté dans la figure 5.4 pour des particules d'argent de 5 nm ($\lambda \gg R$) et 500 nm ($\lambda \approx R$) de rayon placées dans le vide ($\varepsilon_{ex} = 1$) et pour une énergie $\hbar\omega = 3$ eV. Dans la gamme des fréquences que nous allons étudier (excitation dans le visible), la partie réelle de la constante diélectrique des métaux nobles est négative (cf. figure 5.1 page 98). Les ondes

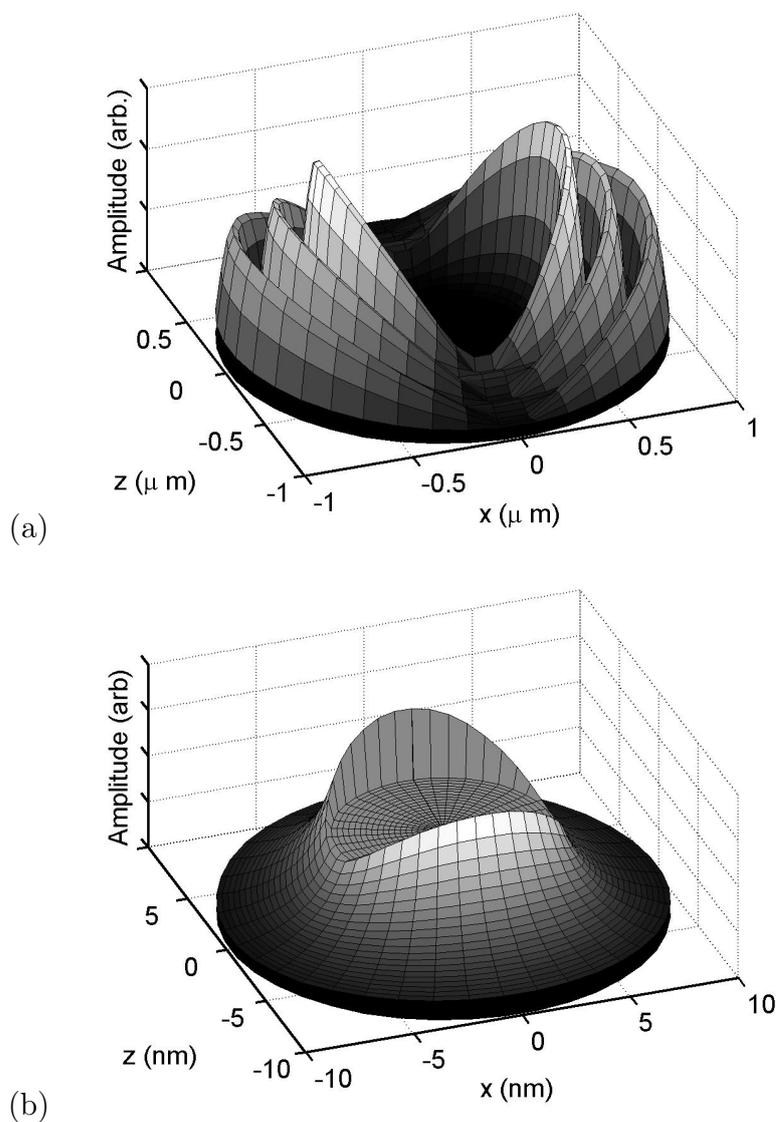


FIG. 5.4: Distribution de l'amplitude du champ électrique au voisinage d'une particule d'argent isolée (sans matrice). Les simulations ont été effectuées à partir des équations (5.12) et (5.13) pour des plasmons dipolaires ($L = 1$ et $M = 0$) d'énergie $\hbar\omega = 3$ eV. Le rayon des particules est de (a) 500 nm et (b) 5 nm.

électromagnétiques dans le matériau sont donc évanescentes et à ce titre ont tendance à être "expulsées" du milieu métallique, comme le montre la figure 5.4a. Cependant, dans le cas de systèmes nanométriques, l'épaisseur du métal est très inférieure à la longueur caractéristique de décroissance du champ électromagnétique. L'onde évanescence peut donc avoir une amplitude importante dans l'ensemble de la particule (cf. figure 5.4b).

Ces résultats peuvent être transcrits aux cas des solutions *rot*. La résolution des équations de passage du champ électromagnétique est tout à fait analogue à celle menée ci-dessus et ne sera donc pas développée. Il faut toutefois noter une différence importante entre ces deux types de modes. En effet, dans le cas des solutions *rot*, le potentiel vecteur A et donc les champs E et D n'ont pas de composante selon \mathbf{r} . Ces champs ne présentent donc pas de discontinuité au niveau de l'interface. De fait, ils seront beaucoup moins sensibles à la différence de constante diélectrique entre les deux milieux et donc à l'effet de confinement diélectrique.

5.2.3 Normalisation et densité d'états

Jusqu'à présent, nous n'avons discuté que de la structure du champ électromagnétique, c'est à dire en quelque sorte des amplitudes relatives en fonction de la position. Pour pouvoir calculer les sections efficaces de diffusion et comparer la contribution de différents modes du champ électromagnétique, il est indispensable de déterminer l'amplitude absolue du champ ainsi que la densité d'états de plasmons de surface. Pour ce faire, nous avons introduit une cavité macroscopique sphérique de rayon R_c (pour respecter la symétrie du problème) aux parois parfaitement réfléchissantes.

Le comportement des fonctions de Bessel sphérique à grande distance ($j_L(qr) \sim 1/qr. \sin(qr - L\pi/2)$ et $n_L(qr) \sim -1/qr. \cos(qr - L\pi/2)$) montre clairement que les ondes obtenues sont stationnaires, en $1/r$ et que les champs sont orthogonaux à \mathbf{r} à grande distance (cf. équations 5.8 et 5.9 page 101). L'un des effets de la cavité est donc simplement de discrétiser la densité d'état, n'autorisant que les pulsations telles que le champ électromagnétique s'annule à la surface de la cavité. Ceci se produit, pour les solutions *rotrot*, lorsque

$$a_L \sin[q_{ex}R_c - (L + 1)\pi/2] - c_L \cos[q_{ex}R_c - (L + 1)\pi/2] = 0$$

On déduit de cette équation que les pulsations permises sont telles que $q_{ex} = cte + n\pi/R_c$ donnant une densité d'état

$$g(\omega) = \frac{R_c \sqrt{\varepsilon_{ex}}}{\pi c}. \quad (5.14)$$

Ainsi, plus la cavité est grande et plus la densité est importante, comme nous pouvions nous y attendre. En revanche, il est à noter que cette densité diffère fortement de celle établie dans le cas d'ondes planes (cf. équation 3.10 page 64). Tout d'abord, elle est associée aux seuls modes ayant une valeur de L donnée. Ensuite, cette densité d'état est à rapprocher d'une densité 1D constante et proportionnelle à la taille de la particule (ici son rayon) et non à son volume. Enfin, elle n'est valide que pour des valeurs de L suffisamment petites ($L(L+1)/2 \ll q_{ex}R_c$) pour que la forme asymptotique des fonctions de Bessel soit valable [2].

La procédure de seconde quantification permettant d'obtenir l'amplitude des modes propres du champ électromagnétique est un peu technique (en partie à cause de l'utilisation des harmoniques sphériques et des fonctions de Bessel). Je n'en exposerai donc que les grandes lignes. Le potentiel vecteur et le champ électrique peuvent se décomposer sur la base de modes normaux $\mathbf{a}_{\omega L-M}$, construits à partir des solutions *rot* et *rotrot* pour satisfaire la condition de normalisation

$$\int_{cavite} \mathbf{a}_{\omega L-M} \mathbf{a}_{\omega LM} d\mathcal{V} = 1 \quad (5.15)$$

Ainsi, pour une fréquence ω donnée

$$\mathbf{A}_\omega = \sum_{L,M} q_{\omega LM} \mathbf{a}_{\omega LM} \quad \text{et} \quad \mathbf{E}_\omega = \sum_{L,M} \frac{p_{\omega LM}}{\varepsilon_0 \langle \varepsilon \rangle_{\omega L}} \mathbf{a}_{\omega LM}, \quad (5.16)$$

où $q_{\omega LM}$ et $p_{\omega LM}$ sont les coordonnées généralisées satisfaisant les relations de commutation position-quantité de mouvement. $\langle \varepsilon \rangle_{\omega L}$ est une constante diélectrique moyenne entre celle de la particule et celle de la matrice :

$$\langle \varepsilon \rangle_{\omega L} = \varepsilon_{in} X_{\omega L} + \varepsilon_{ex} (1 - X_{\omega L}) \quad \text{avec} \quad X_{\omega L} = \int_{particule} \mathbf{a}_{\omega L-M} \mathbf{a}_{\omega LM} d\mathcal{V} \quad (5.17)$$

Le hamiltonien associé au champ électromagnétique peut alors s'exprimer sous une forme canonique

$$H_\omega = \int_{cavite} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}_\omega^2}{2} + \frac{\mathbf{B}_\omega^2}{2\mu_0} d\mathcal{V} = \sum_{L,M} \frac{p_{\omega L-M} p_{\omega LM}}{2\varepsilon_0 \langle \varepsilon \rangle_{\omega L}} + \frac{\varepsilon_0 \langle \varepsilon \rangle_{\omega L} \omega^2}{2} q_{\omega L-M} q_{\omega LM}. \quad (5.18)$$

tout à fait semblable à celle du hamiltonien d'un oscillateur harmonique de "masse" $\varepsilon_0 \langle \varepsilon \rangle_{\omega L}$. Si $\langle \varepsilon \rangle_{\omega L} > 0$, les opérateurs de création et d'annihilation

peuvent être introduits de sorte que

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_{\omega LM} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\varepsilon_0 \langle \varepsilon \rangle_{\omega L}}} (\mathbf{a}_{\omega LM} b_{\omega LM} + \mathbf{a}_{\omega L-M} b_{\omega LM}^+) \\ \mathbf{E}_{\omega LM} &= i \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 \langle \varepsilon \rangle_{\omega L}}} (\mathbf{a}_{\omega LM} b_{\omega LM} - \mathbf{a}_{\omega L-M} b_{\omega LM}^+).\end{aligned}\tag{5.19}$$

Je souhaiterais attirer l'attention sur une difficulté que l'on rencontre avec les métaux nobles dans le visible et plus généralement dans tout système présentant une constante diélectrique négative. En effet, l'énergie électromagnétique peut être dans ce cas soit positive, soit négative selon le signe de la constante diélectrique moyenne $\langle \varepsilon \rangle_{\omega L}$, ce qui est préjudiciable pour la définition d'un quantum d'excitation.

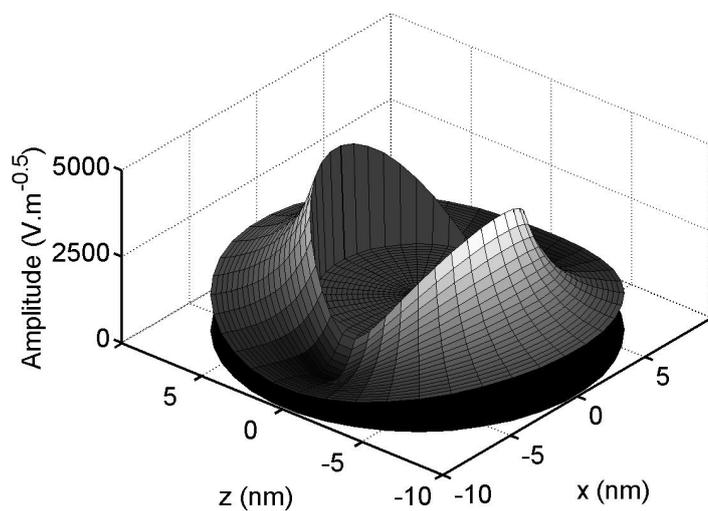
Lorsque la cavité est suffisamment grande, la majeure partie du champ et donc de l'énergie électromagnétique est contenue dans le champ lointain variant en $a_L/r \cdot \sin(qr - (L+1)\pi/2)$ et $c_L/r \cdot \cos(qr - (L+1)\pi/2)$ pour les solutions *rotrot*. la constante diélectrique moyenne est alors pratiquement égale à ε_{ex} ($X_{\omega L} \approx 0$), ce qui assure une énergie électromagnétique positive, si la constante diélectrique de la matrice est positive. Les modes normaux correspondant sont alors donnés par

$$\mathbf{a}_{\omega LM} = \sqrt{\frac{2}{R_c}} \mathbf{rotrot} \left[\frac{z_L(qr)}{\sqrt{a_L^2 + c_L^2}} \frac{Y_{LM}(\theta, \phi)}{\sqrt{L(L+1)}} \mathbf{r} \right]\tag{5.20}$$

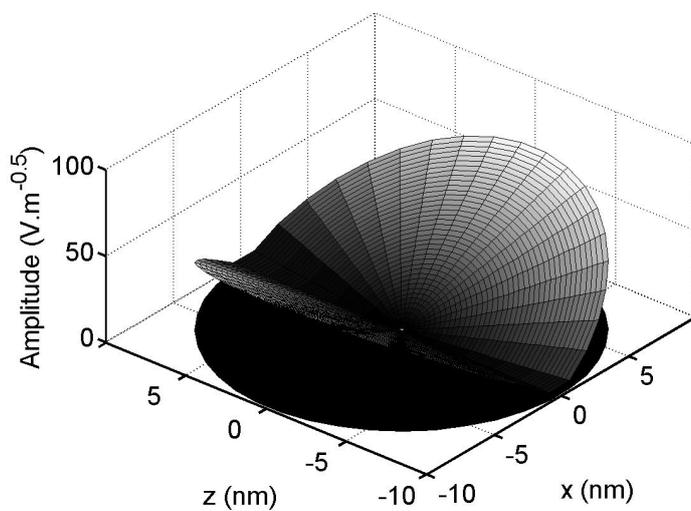
Dans le cas des solutions *rot*, la seule différence vient du facteur q_{ex} :

$$\mathbf{a}_{\omega LM} = \sqrt{\frac{2}{R_c}} q_{ex} \mathbf{rot} \left[\frac{z_L(qr)}{\sqrt{a_L^2 + c_L^2}} \frac{Y_{LM}(\theta, \phi)}{\sqrt{L(L+1)}} \mathbf{r} \right]\tag{5.21}$$

et des coefficients a_L , c_L et b_L qui ne sont pas ceux donnés par l'équation (5.12). L'amplitude des modes propres du champ électromagnétique est donc inversement proportionnelle à $\sqrt{R_c}$. Plus la cavité est grande est plus l'amplitude est faible. Ainsi, pour une cavité suffisamment grande, le produit de la densité d'état (equation 5.14) par le carré de l'amplitude des modes, intervenant dans les relations de fermeture, est indépendant de la taille de la cavité. Ceci permet de faire tendre le rayon de la cavité vers l'infini et d'obtenir un quasi-continuum d'état. Notons cependant qu'il est alors difficile de parler de l'amplitude d'un mode, qui en pratique est nulle, ou de la densité d'état qui elle est infinie. Afin de conserver la "notion" d'amplitude, nous supprimerons la dépendance en R_c dans les deux cas (ce qui permet de conserver les mêmes relations de fermeture), de sorte que le champ électromagnétique sera exprimé en $V.m^{-1/2}$.



(a)



(b)

FIG. 5.5: *Distribution de l'amplitude du champ électrique au voisinage d'une particule d'argent isolée (sans matrice) de 5 nm de rayon. Les simulations ont été effectuées pour une énergie $\hbar\omega$ de 3 eV avec les solutions (a) rotrot et (b) rot.*

Finalement, la densité d'état et l'amplitude des excitations sont directement pilotées par la partie champ lointain qui ne peut être négligée même à très grande distance à cause de sa décroissance en $1/r$. C'est pour cela que l'on insiste généralement sur la notion de plasmon-polariton afin de souligner l'importance de la composante photon à l'extérieur de la particule.

La figure 5.5 présente les résultats obtenus avec les deux types de solutions (*rot* et *rotrot*) pour des particules de 5 nm de rayon. L'énergie des plasmons de surface est de 3 eV dans les 2 cas. Cette figure montre ainsi clairement les différences de structure du champ électromagnétique avec une forte discontinuité pour les modes *rotrot* et l'absence de discontinuité pour les modes *rot*. Plus intéressant pour nous, elle met en évidence un rapport d'amplitude de près de deux ordres de grandeur (à 3 eV) entre ces solutions. Ceci est caractéristique des particules nanométriques et nous permettra par la suite de négliger la contribution des modes *rot* à la diffusion de la lumière. En revanche, les choses sont bien différentes pour des particules plus grandes. Les deux types de plasmons de surface sont alors très semblables tant au niveau de la structure qu'au niveau de l'amplitude. Dans ce cas, les deux types de solutions sont à prendre en compte dans l'analyse des propriétés optiques.

5.2.4 Effets de localisation et "résonance" plasmon

Comme nous l'avons vu précédemment (figure 5.4 page 103), les ondes électromagnétiques ont tendance à être expulsées de la particule ($\varepsilon_{1,in} < 0$). Il ne peut donc pas y avoir d'effet de confinement dans des particules métalliques. En revanche, nous pouvons nous attendre à des phénomènes de localisation du champ électromagnétique au voisinage de la particule. La figure 5.6 illustre cet effet pour les plasmons dipolaires ($L=1$).

Ainsi, l'amplitude du champ électromagnétique présente un maximum extrêmement marqué autour de l'énergie $\hbar\omega_L$ connu sous le nom de "résonance plasmon" ou encore de résonance de Mie [54]. Cette résonance intervient lorsque

$$\Delta_L = 0 \quad \text{et} \quad a_L = 0 \quad (5.22)$$

cf. équations (5.12) et (5.13) page 102 [3]. Les coefficients c_L et d_L se déduisent alors directement de la première équation du système (5.11). Pour des particules très petites devant la longueur d'onde du champ électromagnétique, les effets de retard sont négligeables et l'équation $\Delta_L = 0$ se met sous une forme très simple :

$$\varepsilon_{in} = -\varepsilon_{ex} \frac{L+1}{L} \quad (5.23)$$

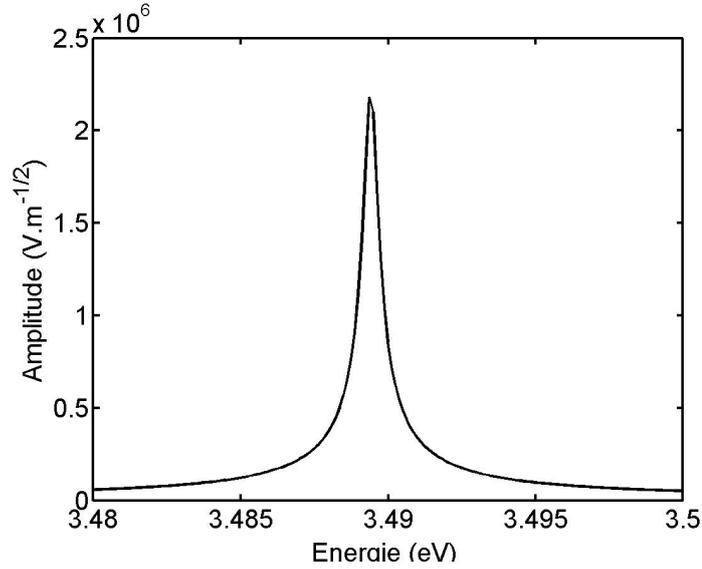


FIG. 5.6: Évolution de l'amplitude du champ électrique associée aux plasmons dipolaires ($L=1$) à l'intérieur d'une particule de 5 nm de rayon.

La figure 5.7 montre les résultats obtenus à partir de l'équation $\Delta_L = 0$ pour les plasmons dipolaires ($L=1$) et quadripolaires ($L=2$) de particules d'argent. La dépendance en R de la constante diélectrique a été prise en compte pour les courbes en traits pleins et négligée pour celles en pointillés. Ces dernières permettent d'estimer les plages de rayon pour lesquelles les effets de retards peuvent être négligés (énergie de résonance indépendante du rayon). Pour des particules dont le rayon est inférieur à 10 nm, l'équation (5.23) peut ainsi être utilisée. Elle met clairement en évidence l'effet de la matrice extérieure sur la fréquence de résonance. Ainsi, en utilisant la figure 4.3 page 87 donnant la constante diélectrique de l'argent, nous pouvons facilement retrouver la résonance dipolaire $\hbar\omega_{L=1}$ autour de 3.5 eV (cf. figure 5.7) pour une particule dans le vide et à environ 3 eV pour $\varepsilon_{ex} = 2$. De la même manière l'équation (5.23) permet de comprendre l'évolution de la résonance plasmon lorsque la dépendance en taille de la constante diélectrique est prise en compte pour les faibles rayons. En effet, en choisissant par exemple $\varepsilon_{in} = -4$, l'augmentation de la constante diélectrique avec la taille de la particule (cf. figure 5.1 page 98) se traduit par un décalage vers les basses fréquences de la résonance plasmon [37]. Il faut cependant garder en mémoire que d'autres effets sont à prendre en compte dans le cas de particules de très faibles tailles : l'étalement des fonctions d'ondes des électrons de conduction en dehors de la particule ("spillout effect") conduit à une di-

minution de l'effet d'écrantage sur les électrons de valence et par suite à un décalage cette fois vers les hautes fréquences de la résonance plasmon [47]. Une description plus complète est ainsi nécessaire pour rendre compte des propriétés optiques des particules de très faibles tailles.

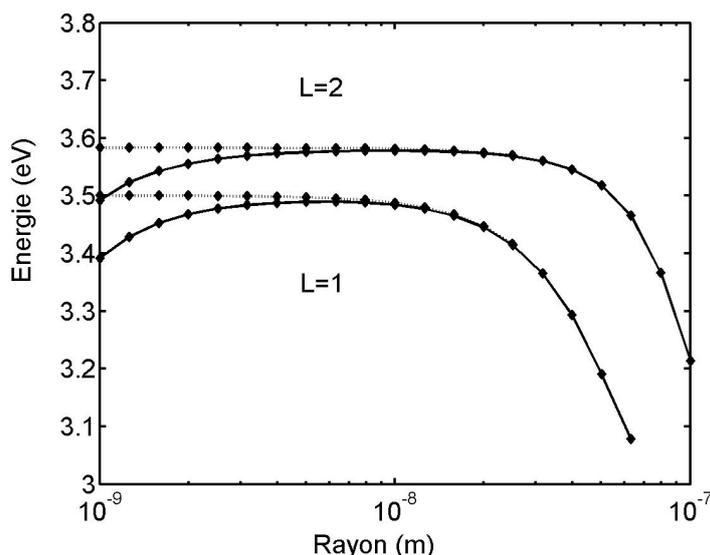


FIG. 5.7: Résonances de plasmon de surface obtenus à partir de l'équation $\Delta_L = 0$ pour les plasmons dipolaires ($L=1$) et quadrupolaires ($L=2$) avec (traits pleins) et sans (pointillés) dépendance en R de la constante diélectrique.

La condition de résonance ne se réduit pas à $\Delta_L = 0$. Elle inclut également que le coefficient a_L soit nul. Dans ce cas, seule la fonction n_L subsiste à l'extérieur de la particule (cf. équation 5.10 page 102). C'est le comportement de cette fonction à l'origine ($n_L(qr) \sim 1/(qr)^{L+1}$) qui fait que le champ acquiert une très forte amplitude au voisinage de la particule et par suite à l'intérieur de la particule (conditions de continuité des champs). L'exaltation du champ électromagnétique est donc bien due à un phénomène de localisation et non de confinement. Plus précisément, on montre à partir de l'expression (5.9) page 101 que le champ électromagnétique est proportionnel à $n_L(q_{ex}R)/R$, c'est à dire à $1/(q_{ex}R)^{L+2}$ pour des particules petites devant la longueur d'onde du champ (figure 5.8). Ainsi, le champ électromagnétique associé au plasmon dipolaire est moins intense que celui du plasmon quadrupolaire d'un facteur $q_{ex}R$, soit de plus de deux ordres de grandeurs dans le visible. La résonance est donc bien plus forte pour le plasmon quadrupolaire que pour le plasmon dipolaire. Notons que le rapport d'amplitude est inversé pour des plasmons loin de la résonance. L'amplitude est alors gouvernée par

la fonction j_L ($c_L \rightarrow 0$) et proportionnelle à $(q_{ex}R)^{L-1}$. Ainsi, pour le plasmon dipolaire hors résonance, elle est pratiquement indépendante de la taille de la particule.

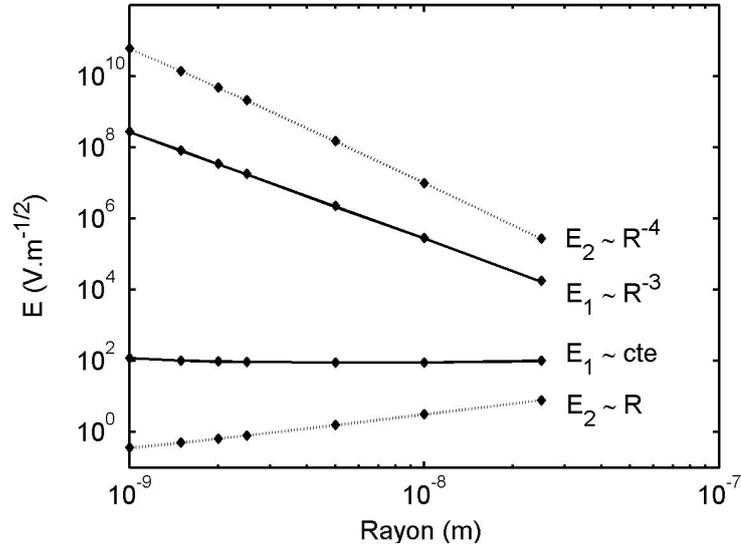


FIG. 5.8: Amplitude maximale à l'intérieur de la nano-particule du champ électromagnétique associé aux plasmons dipolaires (traits pleins) et quadripolaires (pointillés). Les courbes correspondant aux plasmons résonants et non-résonants (d'énergie 2 eV) occupent respectivement la partie haute et basse de la figure.

Il reste un point à discuter concernant la résonance plasmon : la largeur de résonance associée au modèle de confinement diélectrique. Celle-ci est tracée dans la figure 5.9 pour les plasmons dipolaires et quadripolaires en fonction de la taille de la particule. Ainsi, plus le champ électromagnétique est intense et plus la largeur de la résonance est étroite. La dépendance en R^3 et R^5 permet en fait de montrer que le produit (carré de l'amplitude) \times (largeur de résonance) \times (volume) intervenant dans le calcul de l'énergie électromagnétique est indépendant de la taille de la particule. La résonance plasmon n'est donc rien d'autre qu'une redistribution spectrale et spatiale de l'énergie électromagnétique en fonction de la taille de la particule.

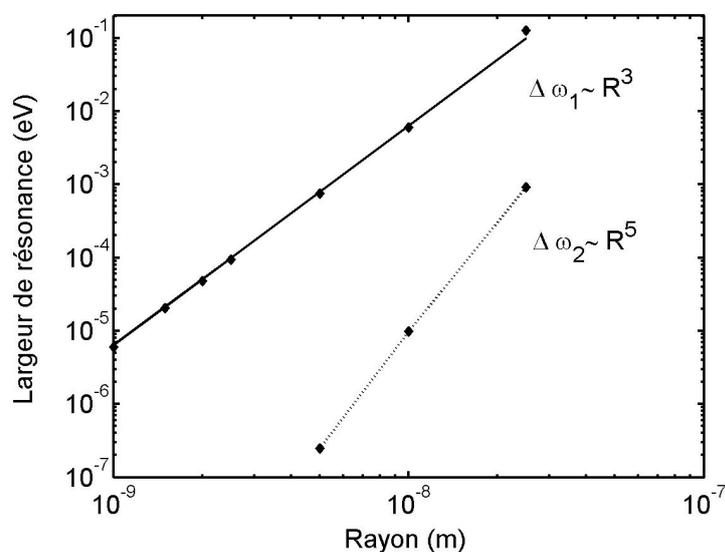


FIG. 5.9: Évolution de la largeur de la résonance plasmon en fonction de la taille de la particule dans le modèle de confinement diélectrique. la courbe en traits pleins est associée aux plasmons dipolaires, celle en pointillés aux plasmons quadripolaires.

5.2.5 Plasmon, plasmon-polariton, plasmon de volume, plasmon de surface : qui est qui ?

Le but de cette section est de clarifier différentes dénominations couramment employées dans la littérature concernant les plasmons. La distinction plasmon, plasmon-polariton a déjà été discutée : la qualification de polariton est là pour expliciter le fait que le plasmon, associé à la partie transverse du champ électromagnétique, possède nécessairement une composante photon à l'extérieur de la particule métallique. Cependant, ne traitant que des plasmon-polaritons dans ce manuscrit, nous omettrons d'ajouter systématiquement la dénomination de polariton pour ne pas alourdir le texte.

Il existe en fait deux types de plasmons, correspondant à deux types d'excitations particulières. Les plasmons excités optiquement sont associés au champ électromagnétique transverse dont nous avons discuté dans ce chapitre. Dans ce cas, la polarisation associée à ces modes

$$\mathbf{P} = -\varepsilon_0 \chi \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \quad (5.24)$$

ne correspond à aucune charge volumique ($\rho_m = -\text{div} \mathbf{P} = 0$), mais au contraire à une distribution de charges surfaciques ($\sigma_m = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$), ce qui justifie l'appellation de plasmon de surface. Inversement, les plasmons excités par

spectroscopie de perte d'énergie d'électron (HEELS) sont caractérisés par un champ électrique longitudinal donné par

$$\Delta V = -\frac{\rho_{etr}}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (5.25)$$

où ρ_{etr} traduit les charges étrangères au milieu, c'est à dire le jet d'électrons utilisé dans cette technique. Ce champ électrique présente ainsi une divergence non nulle et de fait des charges de polarisation distribuées dans le volume. Il se trouve que dans ce cas, les résonances sont également données par l'équation (5.23) page 108 [3]. Ceci explique que pour de faibles rayons les deux types de modes résonants (surface et volume) aient la même énergie (cf. figure 5.10).

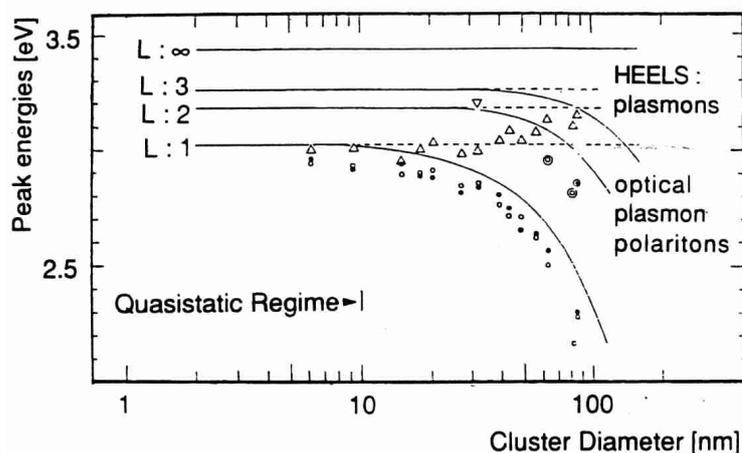


FIG. 5.10: Évolution en fonction de la taille de la fréquence des résonances plasmons de surface (cercles) et de volume (triangles) dans des particules d'argent en matrice [3].

5.2.6 Durée de vie, "Landau damping"

Le plasmon étant une oscillation collective des électrons, sa durée de vie peut être limitée principalement par deux effets : (i) la durée de vie des états électroniques eux-mêmes, associée à l'amortissement de Drude c'est-à-dire aux collisions avec les défauts du cristal, les impuretés et les phonons, (ii) la perte de cohérence de l'oscillation collective par la désexcitation en une paire électron-trou (excitation individuelle). Ce mécanisme est connu sous le nom de Landau damping.

En utilisant la règle d'or de Fermi, l'amortissement du plasmon se met sous la forme [58]

$$\Gamma_{\omega L}(R) = \Gamma_0 + 2\pi \sum_{e,e'} |\langle e' | H_{\omega L} | e \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + \epsilon_e - \epsilon_{e'}), \quad (5.26)$$

ou e and e' sont des états électroniques individuels et $H_{\omega L}$ leur hamiltonien de couplage avec les états de plasmon ω, L . Comme discuté par Hovel *et col.* [37], Γ_0 correspond à l'amortissement de Drude γ_0 dans le cas d'électrons libres. D'après la référence [58], l'amortissement (5.26) des plasmons dipolaires résonants s'écrit

$$\Gamma_1(R) = \Gamma_0 + \frac{3}{4} \hbar \frac{v_F}{R}. \quad (5.27)$$

Ainsi, en prenant $\Gamma_0 \approx \gamma_0 = 0.14$ eV [42], nous obtenons un amortissement de 0.83 eV pour une particule d'argent de 2 nm de diamètre.

Le hamiltonien $H_{\omega, L}$ (équation 5.26) est proportionnel au champ électrique associé au plasmon [58]. Comme nous l'avons vu dans la section 5.2.4, ce champ évolue comme $1/(q_{ex}R)^{L+2}$ pour les modes résonants dans les particules nanométriques ($q_{ex}R \ll 1$). Ainsi, les modes multipolaires ($L > 1$) seront extrêmement amortis comparés aux modes dipolaires. Au contraire, les modes non résonants, variant en $(q_{ex}R)^{L-1}$, verront leur amortissement dû au Landau damping réduit d'un facteur $[(q_{ex}R)^{2+L}]^2$.

5.3 Dynamique de vibration

Les oscillations libres (sans matrice extérieure) d'une sphère homogène et isotrope ont été étudiées très tôt par Lamb [49] en utilisant la théorie de l'élasticité (voir chapitre 1). Cette approche approxime le cristal constituant la particule par un milieu homogène, isotrope et de taille finie. Elle n'est donc valide que pour des particules dont la taille est bien supérieure à la distance inter-atomique et pour des modes de vibration de "vecteur d'onde" petit à l'échelle de la zone de Brillouin.

5.3.1 Contrainte et relation de passage

Comme pour les modes du champ électromagnétique, l'équation d'onde vibrationnelle (1.9 page 29) doit être résolue en coordonnées sphériques avant d'appliquer des conditions aux limites. Les solutions sont tout à fait semblables à celles obtenues pour les plasmons (cf. équations 5.7-5.9 page 101),

et se mettent sous la forme générale

$$A_l \mathbf{grad}[j_l(Q_l r) Y_{lm}(\theta, \phi)] + B_l \mathbf{rot}[j_l(Q_t r) Y_{lm}(\theta, \phi) \mathbf{r}] + C_l \mathbf{rotrot}[j_l(Q_t r) Y_{lm}(\theta, \phi) \mathbf{r}] \quad (5.28)$$

où Q_l et Q_t sont définis en fonction des vitesses longitudinales et transverses (cf. equation 1.10 page 29) par

$$Q_l = \frac{\Omega}{v_l} \quad \text{et} \quad Q_t = \frac{\Omega}{v_t} \quad (5.29)$$

En coordonnées sphériques, les forces surfaciques (données par l'équation 1.6 page 29) s'écrivent sous forme vectorielle [49]

$$\mathbf{F} = \left[\lambda \mathit{div} \mathbf{U} + \mu \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{e}_r}{r} \right] \mathbf{e}_r + \mu \mathbf{grad}(\mathbf{U} \cdot \mathbf{e}_r) + \mu \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial r} - \mu \frac{\mathbf{U}}{r} \quad (5.30)$$

où \mathbf{e}_r est le vecteur unitaire selon \mathbf{r} .

Les composantes des forces surfaciques, dans la base sphérique, sont quelque peu indigestes et données, en regroupant les termes de même symétrie angulaire, sous la forme compacte

$$\mathbf{F} = \mu \begin{cases} \left[\frac{A_l}{r^2} a_l(r) + \frac{C_l}{r^2} b_l(r) \right] Y_{lm}(\theta, \phi) \\ \left[\frac{A_l}{r^2} c_l(r) + \frac{C_l}{r^2} d_l(r) \right] \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{lm}(\theta, \phi) + \frac{B_l}{r} p_l(r) \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) \\ \left[\frac{A_l}{r^2} c_l(r) + \frac{C_l}{r^2} d_l(r) \right] \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) - \frac{B_l}{r} p_l(r) \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{lm}(\theta, \phi) \end{cases} \quad (5.31)$$

où

$$a_l(r) = [-Q_t^2 r^2 + 2l(l-1)] j_l(Q_l r) + 4Q_l r \cdot j_{l+1}(Q_l r) \quad (5.32a)$$

$$b_l(r) = 2(l-1)l(l+1) j_l(Q_t r) - 2l(l+1) Q_t r \cdot j_{l+1}(Q_t r) \quad (5.32b)$$

$$c_l(r) = 2(l-1) j_l(Q_l r) - 2Q_l r \cdot j_{l+1}(Q_l r) \quad (5.32c)$$

$$d_l(r) = [2(l-1)(l+1) - Q_t^2 r^2] j_l(Q_t r) + 2Q_t r \cdot j_{l+1}(Q_t r) \quad (5.32d)$$

$$p_l(r) = (l-1) j_l(Q_t r) - Q_t r j_{l+1}(Q_t r) \quad (5.32e)$$

Dans le cas d'oscillations libres (pas de matrice extérieure), les forces appliquées à la surface de la particule sont nulles. Les conditions aux limites se réduisent simplement à $\mathbf{F}(R\mathbf{e}_r) = \mathbf{0}$ (la continuité du déplacement n'a pas lieu d'être puisqu'il n'y a pas de matière à l'extérieur de la particule). L'équation (5.31) met alors en évidence deux types de modes : (i) les modes

torsionnels, purement transverses associés aux solutions *rot* (coefficient B_l) et (ii) les modes sphéroïdaux correspondant au couplage des solutions longitudinales *grad* et transverses *rotrot* (coefficients A_l et C_l) présentant en effet la même dépendance angulaire (cf. équations 5.7 et 5.9 page 101). Comme nous le verrons au chapitre suivant, les modes torsionnels (donnés par $p_L(R) = 0$) ne participent pas à la diffusion Raman. Aussi, ces solutions ne seront pas étudiées plus en détails.

5.3.2 Modes de vibration

La structure et les énergies des modes propres sont obtenues en résolvant l'équation $\mathbf{F}(R\mathbf{e}_r) = \mathbf{0}$, conduisant au système

$$\begin{aligned} a_l(R)A_l + b_l(R)C_l &= 0 \\ c_l(R)A_l + d_l(R)C_l &= 0 \end{aligned} \quad (5.33)$$

Ce dernier admet des solutions si le déterminant $a_l d_l - c_l b_l = 0$. Il faut cependant être vigilant pour le cas $l = 0$ correspondant à des modes de vibration radiaux (cf. équations 5.7 et 5.9 page 101). En effet, comme le montre l'équation (5.32b), le coefficient b_0 est identiquement nul. Les modes radiaux sont donc purement longitudinaux (solution *grad*) et le système à résoudre se réduit à $a_0 = 0$ (cf. équation 5.31) et non $a_0 d_0 = 0$. Cette erreur est très souvent commise dans la littérature et conduit à des modes de vibration supplémentaires ($d_l = 0$) qui n'existent pas.

Pour obtenir les fréquences propres des modes de vibration, nous avons tenu compte de la non-linéarité des relations de dispersions pour les grands vecteurs d'onde (cf. figure 4.5 page 94) en écrivant les relations de dispersions (5.29) page 115 sous la forme

$$Q_l = \frac{\Omega_{l,max}}{v_l} a \sin\left(\frac{\Omega}{\Omega_{l,max}}\right) \quad \text{et} \quad Q_t = \frac{\Omega_{t,max}}{v_t} a \sin\left(\frac{\Omega}{\Omega_{t,max}}\right) \quad (5.34)$$

où $\Omega_{l,max} = 180 \text{ cm}^{-1}$ et $\Omega_{t,max} = 120 \text{ cm}^{-1}$ sont des fréquences caractérisant les bord de zone des phonons longitudinaux et transverses de l'argent (cf. figure 4.5 page 94). Ainsi, aux basses fréquences, nous obtenons bien des relations de dispersions linéaires conformes aux relations (5.29) page 115, et à hautes fréquences des relations $\Omega(Q)$ sous forme de sinus. Cette prise en compte de la structure atomique du milieu matériel est rarement faite dans la littérature. Les résultats correspondants et ceux obtenus en négligeant la courbure des relations de dispersion sont donnés dans la table 5.1. Il est à noter que, contrairement aux états de plasmon, les modes de vibration sont parfaitement confinés dans la nano-particule, conduisant à une discrétisation de la densité d'état de vibration.

	$n=1$	$n=2$	$n=3$
$l=0$	21.8 (21.9)	47.1 (47.6)	70.4 (72.3)
$l=1$	12.8 (12.9)	25.6 (25.8)	32.9 (33.1)
$l=2$	9.3 (9.3)	18.2 (18.3)	30.4 (30.7)

TAB. 5.1: Fréquences $\Omega_{n,l}$ en cm^{-1} calculées pour les trois premiers modes ($n = 1, 2, 3$) radiaux ($l = 0$), dipolaires ($l = 1$) et quadripolaires ($l = 2$) pour une particule de rayon $R = 2.5$ nm. Les chiffres sans et entre parenthèses correspondent respectivement aux résultats obtenus avec et sans prise en compte de la courbure des relations de dispersion.

L'effet de la courbure des relations de dispersion est donc simplement de diminuer les énergies des harmoniques les plus élevées. Notons qu'une telle description est bien sûr loin de représenter fidèlement la réalité, dans la mesure où, comme nous l'avons discuté, nous ne pouvons pas rendre compte de l'anisotropie du milieu et donc du fait que pour certaines valeurs de Ω seuls les modes transverses correspondant à des directions particulières de la zone de Brillouin existent (cf. figure 4.5 page 94). Il faut donc garder en mémoire que l'approximation du milieu homogène et isotrope n'est valable que pour les basses fréquences.

La démarche de normalisation et de seconde quantification est analogue à celle employée pour les plasmons à ceci près que les modes normaux u_{nlm} sont obtenus en intégrant uniquement sur le volume de la particule :

$$\int_{particule} \mathbf{u}_{nl-m} \mathbf{u}_{nlm} d\mathcal{V} = 1 \quad (5.35)$$

Les modes propres de vibrations sont alors donnés par

$$\mathbf{U}_{nlm} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_{nl}}} (\mathbf{u}_{nlm} b_{nlm} + \mathbf{u}_{nl-m} b_{nlm}^+) \quad (5.36)$$

et présentés dans la figure 5.11. L'amplitude "moyenne" des modes de vibration est principalement donnée par le facteur $\sqrt{\hbar/(2\rho\Omega_{nl})}$, ce qui explique que les modes fondamentaux radiaux, dipolaires et quadripolaires aient des amplitudes comparables.

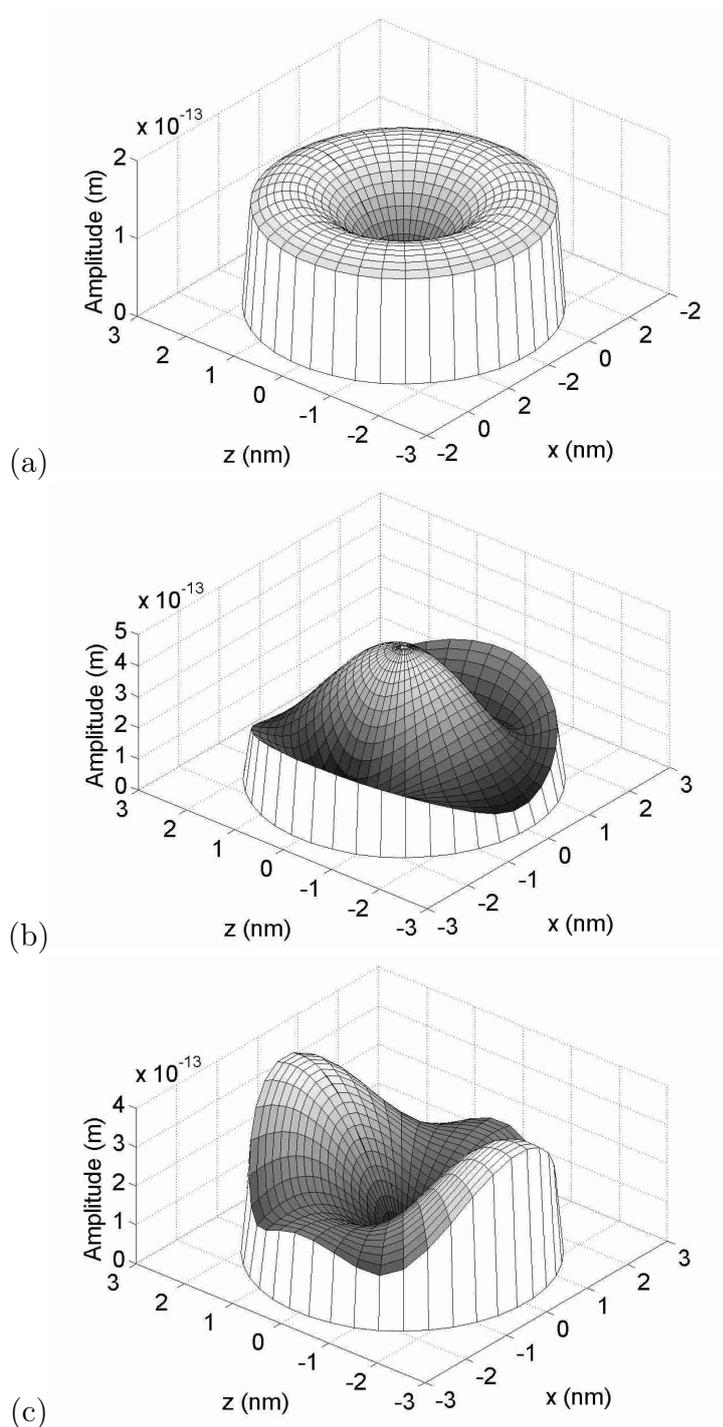


FIG. 5.11: Amplitudes de déplacement des modes fondamentaux ($n = 1$) de vibration (a) radiale, (b) dipolaire et (c) quadripolaire.

5.3.3 Effet de matrice et durée de vie

Le modèle développé ici est relativement simple dans la mesure où il ne tient pas compte de la présence d'une matrice entourant la particule. Ce travail a été réalisé récemment par D.B. Murray et L. Saviot [60] et publié pendant la rédaction de ce manuscrit. Le principal effet pour des particules d'argent en matrice est un élargissement dont l'origine est conceptuellement identique à celui des modes plasmons, c'est à dire un élargissement "radiatif" dû au couplage entre les modes des particules et ceux de la matrice. Cet effet a été pris en compte dans notre approche par l'introduction d'une durée de vie "radiative" conduisant à un amortissement

$$\Gamma_{nl}(R) = \hbar \frac{2\pi v_l}{\tau_{nl} R}. \quad (5.37)$$

Dans cette expression, τ_{nl} est une mesure du temps de relaxation de la vibration dû à la dissipation de l'énergie mécanique vers la matrice. La dépendance en $1/R$ de l'amortissement s'explique alors simplement par le rapport entre l'énergie cédée à la matrice au niveau de la surface et celle contenue dans la particule [24], c'est à dire grossièrement par le rapport surface sur volume. Notons que dans une description des modes de vibration prenant en compte la matrice, il n'y a plus à proprement parler de durée de vie (il n'y a pas de dissipation de la particule vers la matrice), mais des effets de localisation/délocalisation spatiale comme c'est le cas pour les états de plasmon-polariton.

La prise en compte de la matrice fait également apparaître de nouveaux modes résonants [60] correspondant (i) aux modes localisés qui existeraient dans la matrice autour d'une cavité sphérique, et (ii) à l'oscillation du centre de gravité de la nano-particule et à la rotation de celle-ci par rapport à une position moyenne (la conservation de la quantité de mouvement et du moment cinétique étant réalisés par la matrice).

Chapitre 6

Diffusion Raman dans les particules métalliques sphériques

Nous avons vu dans la première partie de ce manuscrit que la diffusion Raman permet d'extraire des informations tant sur la structure des matériaux que sur leurs propriétés électroniques. Cependant, pour transformer une technique spectrométrique en un véritable outil de caractérisation, il est indispensable de comprendre et de décrire les mécanismes régissant l'émission et l'absorption des phonons. Quelle est leur origine ? Quelles sont les règles de sélection ? Comment varie l'intensité en fonction de la longueur d'onde d'excitation ou en fonction de la taille des particules ? Autant de questions auxquelles nous essayerons d'apporter des réponses au cours de ce chapitre.

Dans les années 80 Gersten et col. ont montré que l'excitation optique d'une surface d'argent rugueuse en résonance avec les plasmons de surface localisés pouvait conduire à une forte diffusion de la lumière par les modes de vibrations des rugosités [30]. De nombreux travaux expérimentaux, et en particulier ceux de Duval et col, ont montré par la suite que les modes quadripolaires de vibration ($n = 1, l = 2$) confinés dans des nano-particules de cuivre, d'argent et d'or ressortaient de manière importante dans les spectres Raman [30, 29, 66, 26]. Au contraire, les modes radiaux ($l = 0$) semblent difficiles à observer et ne furent finalement révélés que récemment [69, 19] avec des particules présentant une faible dispersion de taille. Chose surprenante, les mesures de transmission résolues en temps mettant en jeu les mêmes excitations élémentaires ont montré des oscillations périodiques de l'intensité associées aux seuls modes radiaux ($l = 0$) [21]. Pourquoi la diffusion Raman est-elle dominée par les vibrations quadripolaires et la transmission résolue en temps par les modes radiaux ?

6.1 Analogies et différences avec les semi-conducteurs

La figure 6.1 présente un spectre Raman basse-fréquence obtenu avec des particules d'argent de 3 nm de rayon [19]. Ces particules ont été synthétisées par une technique de micelle inverse permettant d'obtenir une faible dispersion de taille (<10 %). Une fois déposées, ces particules s'auto-organisent à la surface du substrat sous forme d'un réseau 2D. Les chaînes organiques (thiols) entourant les particules assurent la cohésion du réseau et se comportent comme des amortisseurs, de sorte que les particules peuvent être considérées comme mécaniquement indépendantes. Les modes de vibration sont donc confinés à l'intérieur des particules donnant lieu à une densité d'états discrète.

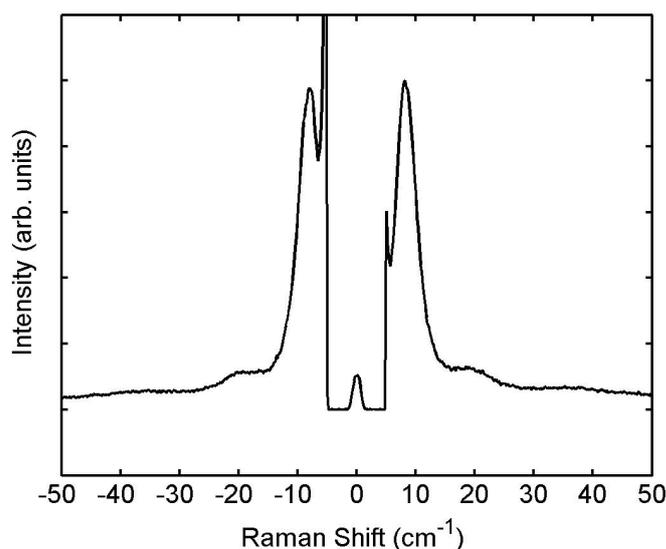
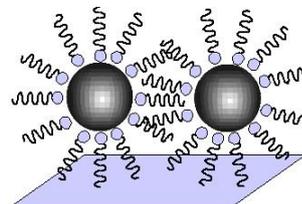


FIG. 6.1: *Spectre Raman basses fréquences obtenu avec des particules d'argent de 3 nm de rayon excitées optiquement à 488 nm, proche de la résonance plasmon [19].*

La discrétisation de la densité d'état de vibration se traduit sur la diffusion Raman par l'apparition de trois bandes successives (côté Stokes et Anti-Stokes) autour de $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$, $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ et $\pm 36 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à l'émission et à l'absorption de différents modes de vibration. Notons que contrairement aux expériences menées avec les semi-conducteurs, il n'y a pas d'effet d'interférence Raman dans la mesure où les modes de vibrations ne

peuvent pas se propager d'une particule à une autre. Les seuls effets collectifs possibles proviennent du couplage électromagnétique entre particules. Ceci sera discuté au cours de ce chapitre.

Une première étape dans la compréhension des raies de diffusion Raman revient à comparer les fréquences propres de vibration, calculées pour des particules sans matrice, aux bandes observées expérimentalement [29, 25, 69]. C'est ce qui est représenté dans la figure 6.2. Les traits pleins correspondent aux modes quadripolaires et les pointillés aux modes radiaux. Ainsi, si l'attribution du premier pic au mode quadripolaire fondamental ($n = 1, l = 2$) ne fait aucun doute (il n'y a pas d'autres modes autour du pic expérimental), l'origine des autres bandes est nettement moins évidente.

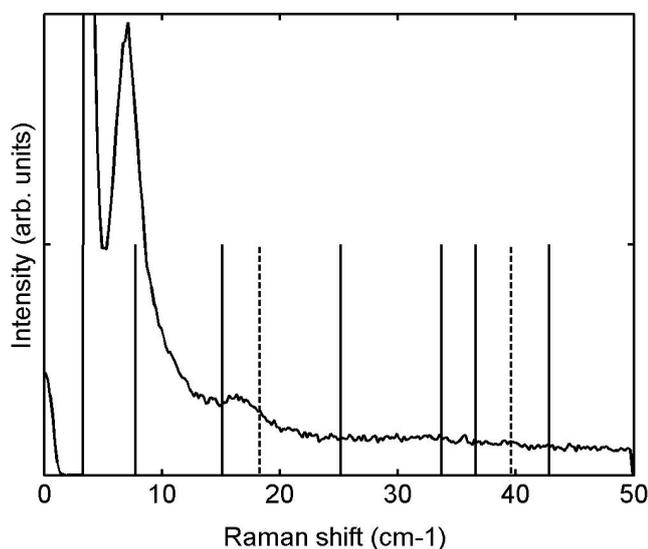


FIG. 6.2: Comparaison des fréquences propres de vibration, calculées sans effets de matrice, au spectre expérimental présenté dans la figure 6.1.

Pour aller plus loin dans la compréhension des spectres expérimentaux (nature des modes excités, intensités relatives et largeurs des bandes) il est nécessaire, comme pour les semi-conducteurs, de calculer la section efficace de diffusion. La diffusion Raman résonante du premier ordre (émission ou absorption d'un phonon) dans des particules métalliques est régie par un processus à trois étapes mettant en jeu trois types d'excitations élémentaires : les photons, les électrons et les phonons. La probabilité de transition est donc formellement analogue à celle utilisée pour les semi-conducteurs (cf. équation 1.3 page 24). La principale différence entre métaux et semi-conducteurs vient de

la nature des états électroniques mis en jeu. Dans le cadre du modèle de confinement diélectrique, l'oscillation plasmon est décrite par le champ électromagnétique et le vecteur polarisation (cf. chapitre précédent). L'état électronique associée à cette oscillation collective est ainsi déterminé par les nombres d'occupations $N_{\omega LM}$ des modes (ωLM) . La première étape du processus traduit l'excitation d'un plasmon ($N_{\omega LM} \rightarrow N_{\omega LM} + 1$), la deuxième consiste en la transition $(\omega LM) \rightarrow (\omega' L' M')$ assistée par l'émission ou l'absorption d'une vibration (nlm) et la dernière correspond à la désexcitation du mode $(\omega' L' M')$ associée à l'émission du photon diffusé ($N_{\omega' L' M'+1} \rightarrow N_{\omega' L' M'}$). La probabilité de transition devient alors

$$\mathcal{P}(\mathbf{q}_i, nlm, \mathbf{q}_d) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\hbar\omega_d + \hbar\Omega_{nl} - \hbar\omega_i) \times \left| \sum_{\omega LM, \omega' L' M'} \langle N_{\omega' L' M'} | H_{pl-ph} | N_{\omega' L' M'} + 1 \rangle \times \frac{\langle N_{\omega' L' M'} + 1, N_{\omega LM} | H_{pl-vib} | N_{\omega' L' M'}, N_{\omega LM} + 1 \rangle \langle N_{\omega LM} + 1 | H_{pl-ph} | N_{\omega LM} \rangle}{[\hbar\omega_d - \hbar\omega' + i\Gamma_{\omega' L'}][\hbar\omega_i - \hbar\omega + i\Gamma_{\omega L}]} \right|^2. \quad (6.1)$$

H_{pl-ph} et H_{pl-vib} représentent respectivement le hamiltonien de couplage photon-plasmon et plasmon-vibration.

Nous pouvons d'ores et déjà déduire certaines règles de sélections dues à la symétrie sphérique des particules : lors de l'interaction plasmon-vibration, l'invariance par rotation impose la conservation du moment cinétique

$$|L - L'| \leq l \leq L + L', \quad (6.2a)$$

$$L + L' + l \text{ pair}, \quad (6.2b)$$

$$M' - M = \pm m. \quad (6.2c)$$

A ce stade, tous les modes de vibrations (nlm) peuvent être émis ou absorbés. La condition (6.2b) montre simplement que les modes correspondant à des valeurs l paires et impaires ne participent pas aux mêmes transitions. Notons également qu'il n'y a aucune restriction sur les valeurs de L et L' dans la mesure où l'invariance par rotation est rompue à l'étape d'absorption et d'émission des photons. Pour connaître l'importance relative des différentes excitations élémentaires (plasmon et vibration), il est nécessaire de calculer la probabilité de transition (6.1) et donc de décrire les hamiltoniens de couplage H_{pl-ph} et H_{pl-vib} .

6.2 Couplage photon-plasmon

Nous avons décrit le couplage photon-plasmon dans le cadre de l'interaction dipolaire donnée par

$$H_{pl-ph} = - \int_{particule} \mathbf{P}_{\omega LM} \cdot \mathbf{E}_{i,d} dV \quad (6.3)$$

où $\mathbf{E}_{i,d}$ est le champ associé au photon incident ou diffusé et $\mathbf{P}_{\omega LM}$ est le vecteur polarisation associé au mode de plasmon (ωLM). Dans le cas d'une particule isolée et sans matrice, cette intégrale implique le seul volume de la particule.

Considérons pour simplifier une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{q} se propageant selon l'axe z . Le champ électromagnétique associé est proportionnel à [55]

$$\sum_{L=1}^{\infty} i^L \sqrt{4\pi(2L+1)} \times \left(\mathbf{qrot} \left[j_L(qr) \frac{Y_{L,\pm 1}(\theta, \phi)}{\sqrt{L(L+1)}} \mathbf{r} \right] \pm \mathbf{rotrot} \left[j_L(qr) \frac{Y_{L,\pm 1}(\theta, \phi)}{\sqrt{L(L+1)}} \mathbf{r} \right] \right) \quad (6.4)$$

Ainsi, l'onde plane se décompose sur l'ensemble des solutions *rot* et *rotrot* avec pour seule restriction les valeurs de M limitées à ± 1 . L'ensemble des états de plasmon de même symétrie peuvent donc être excités. Cependant, dans le cas particulier des nano-particules métalliques, seuls les plasmons associés aux solutions *rotrot* ont une amplitude importante à l'intérieur de la particule que ce soit en ou hors résonance (cf. figure 5.5 page 107). L'onde plane incidente ne va donc exciter de manière efficace que les modes plasmons en *rotrot* étudiés en détail au chapitre précédent. Aussi nous nous limiterons par la suite à ce type de solution.

L'amplitude de la composante " L " de l'onde plane est associée à la fonction $j_L(qr) \sim (qr)^L$ avec $(qr) \ll 1$. Ainsi, dans le cas d'une nano-particule placée à l'origine ($r = 0$), l'onde plane est dominée par sa composante dipolaire.¹ Les effets de retard, associés aux valeurs L plus élevées, sont négligeables. On ne peut cependant pas conclure directement que seuls les plasmons dipolaires contribuent à la diffusion de la lumière par des particules métalliques nanométriques. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre précédent (cf. figure 5.6 page 109), l'amplitude des modes de plasmon résonants est proportionnelle à $1/(q_{ex}R)^{L+2}$, de sorte que les effets de localisation du champ électromagnétique compensent ceux liés au retard. Le hamiltonien de

¹Notons que ce ne serait pas le cas pour une particule loin de l'origine ($qr \gg 1$).

couplage (6.3) entre les photons incidents ou diffusés et les états de plasmon résonants ne dépend donc que peu de la valeur de L .

Deux aspects supplémentaires sont à prendre en compte pour le calcul des probabilités de transition : (i) la largeur de résonance associée au modèle de confinement diélectrique (cf. figure 5.9 page 112), c'est à dire le nombre d'états de plasmons dont l'amplitude est importante à l'intérieur de la particule ; (ii) l'élargissement homogène (i.e. la durée de vie) des états de plasmons qui est proportionnel au carré du champ électromagnétique dans la particule (cf. figure 5.6 page 109). Ces deux contributions font que le plasmon dipolaire domine largement les propriétés optiques des nano-particules métalliques sphériques.²

La limitation des états de plasmons mis en jeu dans les processus de diffusion de la lumière aux seuls plasmons dipolaires ($L = L' = 1$) introduit de nouvelles règles de sélections vis à vis des modes de vibrations. Ainsi, la condition (6.2b) page 124 montre que seules les valeurs de l paires sont permises. En combinant ce résultat avec les inégalités (6.2a), on vérifie aisément que seuls les modes radiaux ($l = 0$) et quadripolaires ($l = 2$) peuvent être émis ou absorbés lors d'un processus Raman du premier ordre dans des particules métalliques nanométriques. Les règles de sélections sont les mêmes que celles obtenues très tôt par E. Duval, pour la diffusion Raman non-résonante, en se basant sur les propriétés de symétrie des groupes de rotation [25].

6.3 Couplage plasmon-vibration

6.3.1 État de l'art

Les premiers travaux sont réalisés par Gersten *et col.* [30] dans les années 80. Leur modèle se fonde sur l'interaction entre les plasmons dipolaires et les modes de vibration quadripolaires. Le couplage provient de la modulation, par les vibrations de la particule, de la constante diélectrique intrabande et plus précisément de la densité électronique intervenant dans la fréquence plasma ω_p (cf. équation 4.7 page 89). Les modes de vibration radiaux, non observés à l'époque, étaient supposés ne pas produire une modulation suffisante, ce qui est apparemment en accord avec les résultats expérimentaux actuels [69, 19].

²En tenant compte de la dépendance en $1/R^3$ du champ électromagnétique associé aux plasmons dipolaires résonants (cf. figure 5.6 page 109), le hamiltonien de couplage (6.3) est indépendant du volume. La probabilité de transition associée à la diffusion élastique de la lumière (que l'on déduit aisément de l'équation 6.1 en supprimant le couplage plasmon-vibration) varie alors comme le carré de la largeur radiative, c'est à dire le carré du volume de la particule (cf. figure 5.9 page 112). Ceci est tout à fait consistant avec les résultats obtenus par la théorie de Mie [54] et vérifiable expérimentalement [20].

Dans ce mécanisme de couplage, la dilatation locale du matériau joue un rôle important. Elle est présentée dans la figure 6.3 et s'obtient simplement en calculant la divergence des déplacements discutés dans le chapitre précédent. Cette dilatation est dix fois plus importante pour le mode radial que pour le mode quadripolaire. Ceci vient du fait que le mode radial est un mode purement longitudinal (solution *grad*), tandis que le mode fondamental quadripolaire a principalement une nature transverse (pour le montrer, il suffit de calculer et de comparer les coefficients A_l et C_l donnés par les équations 5.28 et 5.33 pages 115 et suivantes). L'argument selon lequel les modes radiaux dilateraient peu le matériau est donc discutable.

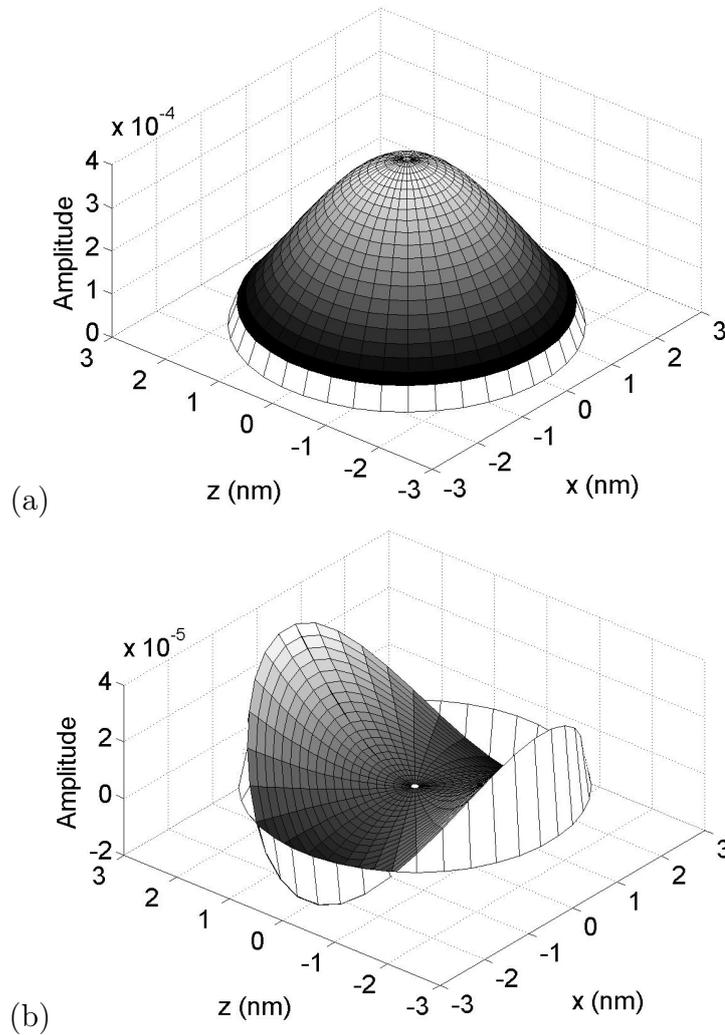


FIG. 6.3: Divergence du déplacement des modes fondamentaux ($n = 1$) de vibration (a) radiale et (b) quadripolaire.

D'autre part, le déplacement de la surface étant petit devant le rayon de la particule, la variation totale de volume est donnée par (cf. équations 5.7 et 5.9 page 101)

$$\int_{surface} (\mathbf{U}_{nlm} \cdot \mathbf{e}_r) d\mathcal{S} \sim \int Y_{l,m}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi. \quad (6.5)$$

Ainsi, seuls les modes radiaux ($l=0$) modifient le volume de la particule ; les modes quadripolaires ne font que le déformer, laissant la densité électronique globalement inchangée. Le modèle proposé par Gersten *et col.* [30] ne permet donc pas d'expliquer l'origine des modes quadripolaires dans les spectres de diffusion Raman. D'autres mécanismes de couplage sont à envisager.

Montagna *et col.* [59] ont proposé un modèle pour la diffusion Raman par les modes de vibrations de particules semi-conductrices. La diffusion de la lumière était décrite par un modèle de polarisabilité des liaisons et d'interaction dipôle-dipôle induit. Ce modèle est licite pour la diffusion non-résonante dans les matériaux diélectriques, mais ne peut pas s'appliquer à la diffusion résonante de la lumière dans les métaux.

Des expériences pompe-sonde, réalisées par Del Fatti *et col.* [21], ont mis en évidence une modulation temporelle de la transmission optique dans des échantillons contenant des particules d'argent (cf. figure 6.4). La comparaison de la période des oscillations observées aux fréquences propres des modes de vibration montre que la modulation est due au mode fondamental de vibration ($l=0$). Ce dernier est émis de manière impulsionnelle par le transfert rapide de l'énergie des électrons, excités par le laser de pompe, vers le réseau cristallin. Des harmoniques supérieures ($n > 1, l=0$) ont été révélées récemment [63], dans des particules d'argent de très faible dispersion en taille (quelques pourcents). Les modes quadripolaires demeurent, à ce jour, non observés via cette technique.

Pour déterminer l'origine de la modulation des propriétés optiques, Del Fatti *et col.* ont utilisé, pour le faisceau de sonde, différentes longueurs d'onde autour de la résonance plasmon [21]. Ils ont ainsi montré que la modulation de la transmission est due à une modification de la fréquence de résonance plasmon par les modes de vibration. A ce stade, deux mécanismes étaient envisagés. Ils peuvent se comprendre à partir de l'expression (4.11) page 91 valable dans le matériau massif : la modulation de la résonance plasmon peut provenir de la pulsation plasma (cf. modèle de Gersten *et col.* [30]) et/ou de la constante diélectrique interbande.

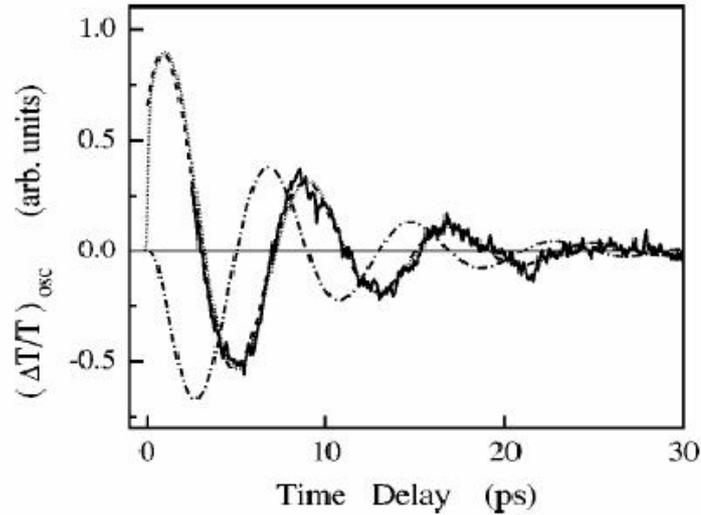


FIG. 6.4: *Partie oscillante des variations relatives de transmission en fonction du retard pompe sonde [21] pour des particules d'argent de 13 nm de rayon. Les simulations correspondent à des cosinus amortis de différentes phases à l'origine.*

Les modes de vibration radiaux n'ont été observé que récemment par spectrométrie Raman sur des particules d'argent [69, 19, 63] et d'or [69]. Il est particulièrement instructif de constater que le rapport d'intensité entre la bande due aux modes de vibration quadripolaire et celles, à plus hautes fréquences, attribuées aux modes radiaux dépend (i) de la nature du métal et (ii) de la longueur d'onde d'excitation [69]. Ceci prouve que les modes radiaux et quadripolaires ne sont pas émis via le même mécanisme de couplage phonon-plasmons.

La figure 6.5 présente les spectres Raman basses fréquences obtenus par Portales *et col.* sur des particules d'or pour différentes longueurs d'onde d'excitation [69]. L'intensité importante des bandes attribuées aux modes radiaux (comparée à la figure 6.1 page 122 obtenue avec des particules d'argent) ainsi que son évolution autour du seuil des transitions interbandes (cf. table 4.2 page 89) semble indiquer que le mécanisme mis en jeu fait intervenir directement la constante diélectrique interbande. Ainsi, les auteurs de la référence [69] ont attribué l'émission et l'absorption des modes de vibration radiaux à la modulation de la constante diélectrique interbande via le mécanisme de potentiel de déformation. L'activation des modes quadripolaires fut quant à elle associée au mécanisme de couplage par modulation de la densité électronique (cf. modèle de Gersten *et col.* [30] discuté précédemment).

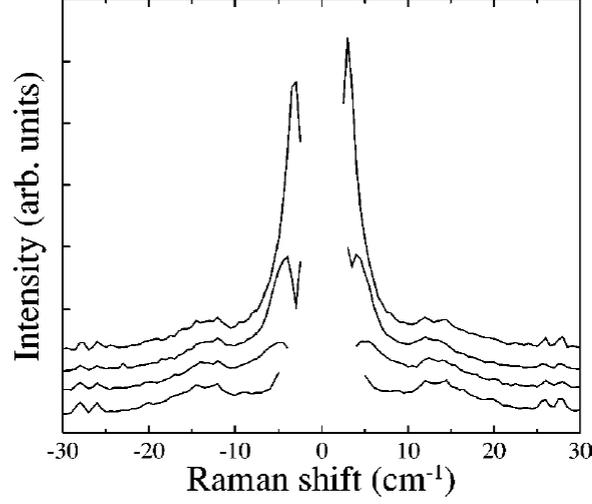


FIG. 6.5: Spectres Raman basses fréquences obtenus par Portales et col. avec des particules d'or en matrice [69]. De bas en haut, les longueurs d'onde d'excitation sont 488.0 nm, 514.5 nm, 568.2 nm et 647.1 nm. Les spectres ont été déplacés verticalement et normalisés par rapport à la bande située à 12 cm^{-1} .

6.3.2 Mécanismes de volume et mécanismes de surface

Les modes de vibration ont principalement deux effets sur les nanoparticules : (i) ils modifient localement le réseau cristallin et (ii) déforment la surface de la particule. Le premier effet, déjà présent dans le matériau massif, revient à moduler les propriétés optiques intrinsèques du matériau. Aussi nous l'avons classé dans la catégorie des mécanismes de volume. Inversement, la présence même de la surface et sa modulation par les vibrations des nano-particules sont une conséquence directe du confinement à l'échelle nanométrique. Elles participent donc à ce que nous avons appelé les mécanismes de surface [4].

Quelque soit le type de mécanisme mis en jeu, la polarisation associée aux oscillations plasmon est modulée par les vibrations de la particule. L'interaction dipolaire entre états de plasmons, interdite en l'absence de vibration, est alors permise et s'écrit

$$H_{pl-vib} = - \int_{particule} \delta_{nlm} \mathbf{P}_{\omega LM} \cdot \mathbf{E}_{\omega' L' M'} d\mathcal{V} \quad (6.6)$$

où $\delta_{nlm} \mathbf{P}_{\omega LM}$ représente la modulation par le mode de vibration (n, l, m) de la polarisation $\mathbf{P}_{\omega LM} = \varepsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}_{\omega LM}$ associée au plasmon (ω, L, M) . Toute

la difficulté réside alors dans la description de cette modulation. Elle peut se mettre sous la forme

$$\delta_{nlm}\mathbf{P}_{\omega LM} = \varepsilon_0\delta_{nlm}\chi(\omega).\mathbf{E}_{\omega LM} + \varepsilon_0\chi(\omega).\delta_{nlm}\mathbf{E}_{\omega LM} \quad (6.7)$$

faisant clairement apparaître deux origines : la modification de la susceptibilité diélectrique et celle du champ électromagnétique lui-même, induites toutes deux par les vibrations des nano-particules.

6.3.3 Modulation de la constante diélectrique : Mécanisme de Potentiel de Déformation

La constante diélectrique peut, à priori, être modulée via ses composantes intrabandes et interbandes. La prise en compte de la taille finie des nano-particules dans le calcul de la constante diélectrique intrabande fait apparaître une dépendance explicite en fonction du rayon de la particule (cf. équations 5.4 et 5.5 page 96). Cette dépendance provient de l'amortissement de Drude, dû à la diffusion des électrons sur la surface, et non à la modification de la pulsation plasma que l'on pourrait attribuer à la discrétisation de la densité d'états électroniques. La présence de la surface, et à plus forte raison sa modulation par les vibrations, ne modifient donc pas la pulsation plasma ω_p , comme supposé dans le modèle de Gersten *et col.* [30].

La modification de la constante diélectrique par le terme v_F/R (introduit dans l'amortissement de Drude pour tenir compte du confinement 3D des états électroniques, cf. équation 5.5 page 96) est présentée dans la figure 5.1 page 98.³ Seule la partie imaginaire semble fortement modifiée. Cependant, la modification du module $\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$ de la constante diélectrique reste faible (à peine plus de 1%) pour une énergie de 3 eV et un rayon de 3 nm et n'est que de 10% pour une particule de 1 nm de diamètre. Le terme v_F/R ne permet donc pas de moduler efficacement la constante diélectrique, ce qui nous autorise à négliger ce mécanisme de surface.

Comme proposé par les auteurs des références [21, 69], la modification de l'énergie des états électroniques par le potentiel de déformation peut moduler la constante diélectrique. Les transitions intrabandes se situant dans l'infrarouge lointain, l'effet de la modulation des transitions individuelles sur les propriétés optiques dans le visible sont faibles. En d'autres termes, la pulsation plasma ω_p n'est pas affectée par les vibrations du réseau cristallin. Au contraire, les transitions interbandes, se situant dans le domaine UV

³La constante diélectrique interbande ne dépendant pas de la taille de la particule, cf. chapitre précédent, la dépendance en taille de la constante diélectrique se réduit à celle de la contribution intrabande.

pour l'argent et visible pour l'or (cf. table 4.2 page 89), modifient profondément la pulsation plasmon dans le massif, passant pour l'argent de 9 eV à 3.8 eV (écranage). Nous avons donc étudié l'effet des vibrations sur la constante diélectrique interbande. Celle-ci ne dépendant pas du volume des particules [37], nous raisonnerons sur l'expression (4.9) page 4.9 donnée pour les matériaux massifs.

En considérant que le réseau cristallin est uniformément déformé, les énergies des états électroniques mis en jeu dans les transitions interbandes sont modifiées par le potentiel de déformation de bande [44]. L'énergie de l'état électronique $|n, \mathbf{k}\rangle$ est donc localement modifiée de $V_{n, \mathbf{k}} \text{div} \mathbf{U}_{nlm}$ où $V_{n, \mathbf{k}}$ représente le potentiel de déformation associé à cet état $|n, \mathbf{k}\rangle$. La modulation locale du dénominateur intervenant dans la susceptibilité interbande (4.9) page 4.9 se met donc sous la forme :

$$\begin{aligned} \delta_{nlm} & \left[\frac{1}{\epsilon_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right] \\ & \approx \frac{1}{\epsilon_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \left[- \frac{(V_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - V_{n, \mathbf{k}}) \text{div} \mathbf{U}_{nlm}}{\epsilon_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right] \end{aligned} \quad (6.8)$$

Notons que dans le cas des transitions intra-bandes ($n = n'$), les états électroniques mis en jeu sont très proches du niveau de Fermi (cf. page 89). Les potentiel de déformation $V_{n, \mathbf{k}+\mathbf{q}}$ et $V_{n, \mathbf{k}}$ peuvent être considérés comme identiques de sorte que la modulation des énergies de transition par les vibrations est nulle.

Pour obtenir la modulation totale de la constante diélectrique interbande, il faudrait sommer sur l'ensemble de la densité d'états électroniques. En limitant cette somme au seuil des transitions interbandes, la modulation de la constante diélectrique s'écrit

$$\delta_{nlm} \chi^{inter} = \chi^{inter}(\omega) \frac{\langle V_{e-vib} \rangle}{\hbar\omega^{ib} - \hbar\omega} \text{div} \mathbf{U}_{nlm} \quad (6.9)$$

où $\langle V_{e-vib} \rangle$ est un potentiel moyen que l'on ajustera. L'intervention de l'opérateur divergence fait que les modes de vibrations torsionnels (cf. équation 5.31 page 115), purement transverses, ne sont pas actifs via ce mécanisme. Notons d'autre part que les effets de confinement des phonons n'apparaissent de manière explicite que dans le déplacement \mathbf{U}_{nlm} , de sorte que l'expression (6.9) peut être appliquée au matériau massif. Ce mécanisme de couplage se classe donc dans les mécanismes de volume.

L'un des mécanismes proposé par Del Fatti *et col.* [21], pour expliquer les oscillations temporelles de la transmission (cf. figure 6.4 page 129), a pour origine la modulation de la susceptibilité diélectrique interbande par les vibrations. Comme montré dans la figure 6.3 page 127, la dilatation associée au mode fondamental quadripolaire est un ordre de grandeur plus faible que celle associée au mode radial. Les modes quadripolaires modulent donc peu la susceptibilité diélectrique interbande, ce qui est en accord avec le fait que seuls les modes radiaux sont observés dans les expériences résolues en temps [21].

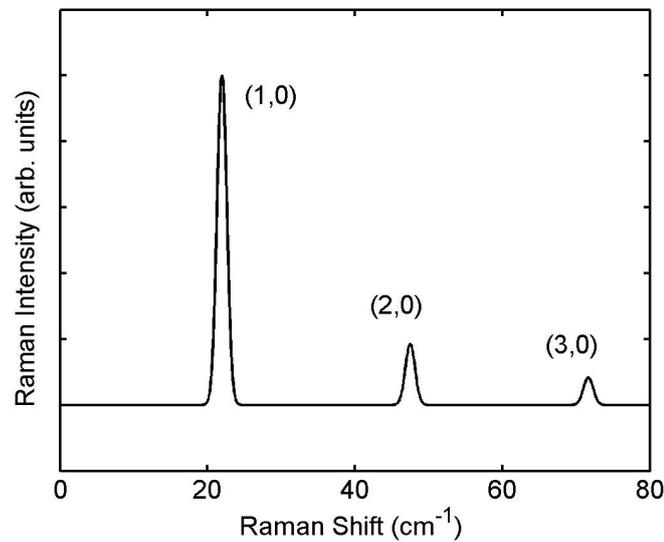


FIG. 6.6: *Spectre Raman calculé avec le mécanisme de potentiel de déformation pour une particule d'argent de 2.5 nm de rayon et une excitation résonante de l'état de plasmon dipolaire à 2.5 eV. La largeur des pics résulte de la convolution par une gaussienne.*

Portales *et col.* ont suggéré que la même modulation est à l'origine de la diffusion Raman par les modes de vibration radiaux [69]. Ceci est en accord avec nos simulations. En introduisant l'équation (6.9) dans l'expression (6.7) donnant la modulation $\delta_{nlm}\mathbf{P}_{\omega LM}$ du vecteur polarisation, nous pouvons calculer le hamiltonien (6.6) de couplage plasmon-vibration et donc la probabilité de transition (6.1). Le résultat est présenté dans la figure 6.6. Ainsi, seuls les modes radiaux contribuent de manière importante au mécanisme de potentiel de déformation. Les modes quadripolaires ne sont pas interdits puisqu'ils satisfont aux lois de conservation (6.2a), (6.2b) et (6.2c) page (124). Cependant, leur efficacité est plusieurs ordres de grandeurs plus faible que celle des modes de vibration radiaux (cf. annexe A). Notons enfin que le rapport d'intensité entre les modes radiaux de différents ordres (n),

présentés dans la figure 6.6, ne dépend pas de l'énergie d'excitation. En effet, dans les particules nanométriques, les effets de retard associés aux états de plasmons sont négligeables, de sorte que l'amplitude du champ électromagnétique est uniforme à l'intérieur de la particule quelque soit l'énergie du plasmon dipolaire considéré.

6.3.4 Modulation du champ électromagnétique et Mécanisme d'Orientation de Surface

Dans cette section, nous nous intéressons à la modulation de la polarisation due au champ électromagnétique. La constante diélectrique étant supposée ne pas être affectée par les vibrations (cf. équation 6.7 page 131), le seul moyen de modifier le champ électromagnétique est de modifier les conditions aux limites (mécanismes de surface). Ici encore, plusieurs mécanismes sont envisageables.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (cf. figure 5.6 page 109), le champ électromagnétique associé aux plasmons dipolaires résonants dépend fortement du rayon de la particule ($\sim R^{-3}$), bien que les effets de retard soient négligeables et donc que la fréquence de résonance plasmon soit indépendante de la taille des particules.⁴ La largeur de la résonance plasmon (donnée par le modèle de confinement diélectrique) est quant à elle proportionnelle au volume de la particule, de sorte que l'énergie électromagnétique ne dépend pas de la taille de celle-ci (cf. discussion page 111). Ce mécanisme ne va donc pas contribuer de manière importante à la diffusion inélastique de la lumière dans des particules nanométriques. Notons que ce mécanisme est l'équivalent pour les particules métalliques du mécanisme proposé par Knipp *et col.* [45] pour décrire l'effet du déplacement de la surface sur les fonctions d'onde des états électroniques confinés dans des particules semi-conductrice ("ripple mechanism" ou mécanisme d'ondulation).

Tous les mécanismes envisagés jusqu'à présent mettent en jeu principalement les modes de vibrations radiaux et ne peuvent donc pas rendre compte du pic intense à basse fréquence associé au mode fondamental quadripolaire (cf. figure 6.2 page 123). C'est pourquoi nous avons proposé un nouveau mécanisme basé sur la déformation de la surface des particules par les vibrations. En effet, la déformation de la surface rompt l'invariance par rotation associée à la symétrie sphérique des particules. Les modes dipolaires, quadripolaires, etc..., jusque là indépendants, vont se mélanger. Comme nous l'avons vu, les propriétés de ces modes sont très différentes (fréquences de résonance, ampli-

⁴si l'on ne tient pas compte de la dépendance en taille de la constante diélectrique, cf. figure 5.7 page 110.

tude, dépendance en taille...), de sorte que nous pouvons nous attendre à des modifications importantes des propriétés électromagnétiques. C'est ce que nous avons appelé le mécanisme d'orientation de surface. Notons que nous pouvons d'ores et déjà déduire de nouvelles règles de sélection concernant ce mécanisme. En effet, le déplacement des modes de vibrations ($l = 0$) est purement radial et ne présente pas de dépendance angulaire (cf. solution *grad* page 101). La particule reste donc parfaitement sphérique et ne contribue pas, de fait, à la diffusion de la lumière via ce mécanisme. Ce n'est pas le cas des modes quadripolaires qui, eux, déforment la particule.

Considérons l'état de plasmon (ω, L, M) . Son vecteur polarisation est associé à une distribution de charge surfacique $\sigma_{\omega LM} = \mathbf{P}_{\omega LM} \cdot \mathbf{n}$ où \mathbf{n} est la normale à la surface. Lorsque la particule vibre, l'orientation de la surface varie de $\delta_{nlm} \mathbf{n}$, de sorte que la répartition spatiale des charges surfaciques se trouve modifiée de $\delta_{nlm} \sigma_{\omega LM} = \mathbf{P}_{\omega LM} \cdot \delta_{nlm} \mathbf{n}$. Pour estimer le mélange entre les différents modes de plasmon, nous avons décomposé cette modulation sur la base des charges surfaciques associées à la particule sphérique (en l'absence de vibration) :

$$\delta_{nlm} \sigma_{\omega LM} = \sum_{L', M'} \frac{\int \sigma_{\omega L' M'} \delta_{nlm} \sigma_{\omega LM} \cdot d\mathcal{S}}{\int \sigma_{\omega L' M'}^2 \cdot d\mathcal{S}} \sigma_{\omega L' M'}. \quad (6.10)$$

En remplaçant $\sigma_{\omega L' M'}$ par $\mathbf{P}_{\omega L' M'} \cdot \mathbf{n}$ dans l'équation 6.10, la modulation des charges surfaciques associées au plasmon (ω, L, M) peut se mettre sous la forme $\delta_{nlm} \sigma_{\omega LM} = \delta_{nlm} \mathbf{P}_{\omega LM} \cdot \mathbf{n}$ avec

$$\begin{aligned} \delta_{nlm} \mathbf{P}_{\omega LM} &= \sum_{L', M'} \frac{\int \sigma_{\omega L' M'} \delta_{nlm} \sigma_{\omega LM} \cdot d\mathcal{S}}{\int \sigma_{\omega L' M'}^2 \cdot d\mathcal{S}} \mathbf{P}_{\omega L' M'} \\ &= \varepsilon_0 \chi(\omega) \sum_{L', M'} \frac{\int \sigma_{\omega L' M'} \delta_{nlm} \sigma_{\omega LM} \cdot d\mathcal{S}}{\int \sigma_{\omega L' M'}^2 \cdot d\mathcal{S}} \mathbf{E}_{\omega L' M'}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Dans cette dernière expression, la somme n'est rien d'autre que la modification du champ électromagnétique $\delta_{nlm} \mathbf{E}_{\omega LM}$.

A partir de cette dernière équation et de l'expression de la modulation $\delta_{nlm} \mathbf{n}$ donnée en annexe (cf. équation B.19 page 158), nous pouvons calculer les probabilités de transition associées à ce mécanisme de diffusion. Le résultat est présenté dans la figure 6.7. Il montre que, dans ce processus de diffusion mettant en jeu la modulation de la surface, l'intensité du mode fondamental quadripolaire est très importante comparée à celle de ses harmoniques. Nous obtenons en particulier un rapport d'intensité de 20 avec l'harmonique ($n = 5$). Ceci peut expliquer pourquoi seul le mode de vibration fondamental quadripolaire est observé expérimentalement [29, 66, 26].

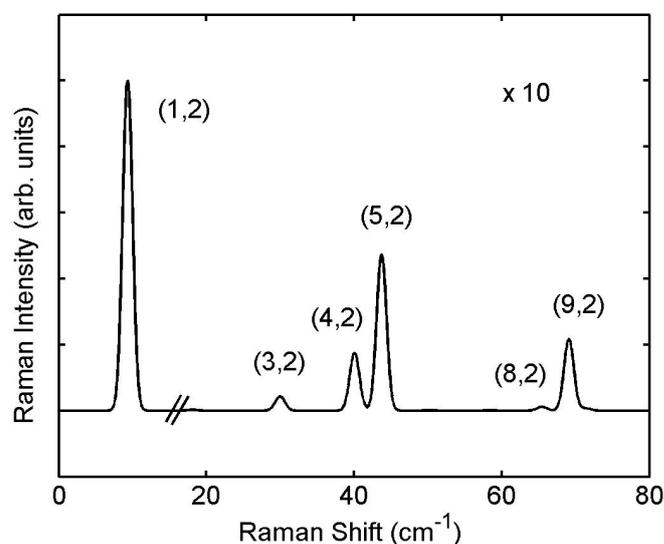


FIG. 6.7: Spectre Raman calculé avec le mécanisme d'orientation de surface pour une particule d'argent de 2.5 nm de rayon et une excitation résonante de l'état de plasmon dipolaire à 2.5 eV. La largeur des pics résulte de la convolution par une gaussienne. L'intensité a été multipliée par 10 dans la gamme des fréquences 16-80 cm^{-1} .

Les harmoniques $n = 2, 6$ et 7 n'apparaissent pas sur le spectre calculé (cf. figure 6.7) tandis que les modes $n = 1, 5$ et 9 ressortent de manière importante. Un tel comportement n'était pas présent avec les modes radiaux émis via le mécanisme de potentiel de déformation (cf. figure 6.6 page 133). Ceci provient de la nature du couplage par orientation de surface ne faisant intervenir que le déplacement au niveau de la surface et non la dilatation dans l'ensemble de la particule. Pour s'en rendre compte, la figure 6.8 présente la composante radiale du déplacement \mathbf{U}_{nlm} pour le mode quadripolaire fondamental ($n = 1$) et les harmoniques ($n = 2, 3$ et 5). Ainsi, si le mode fondamental quadripolaire présente un déplacement radial très important au niveau de la surface, ce n'est pas le cas pour les harmoniques ($n = 2$ et 3). En fait, les deux lobes positifs, au niveau de la surface pour le mode fondamental quadripolaire, se déplacent progressivement à l'intérieur de la particule quand n augmente (ceci vient des propriétés des fonctions de Bessel [2]). Pour $n = 5$, la surface se trouve sur les lobes suivants, négatifs, de sorte que le déplacement présente de nouveau une amplitude importante.

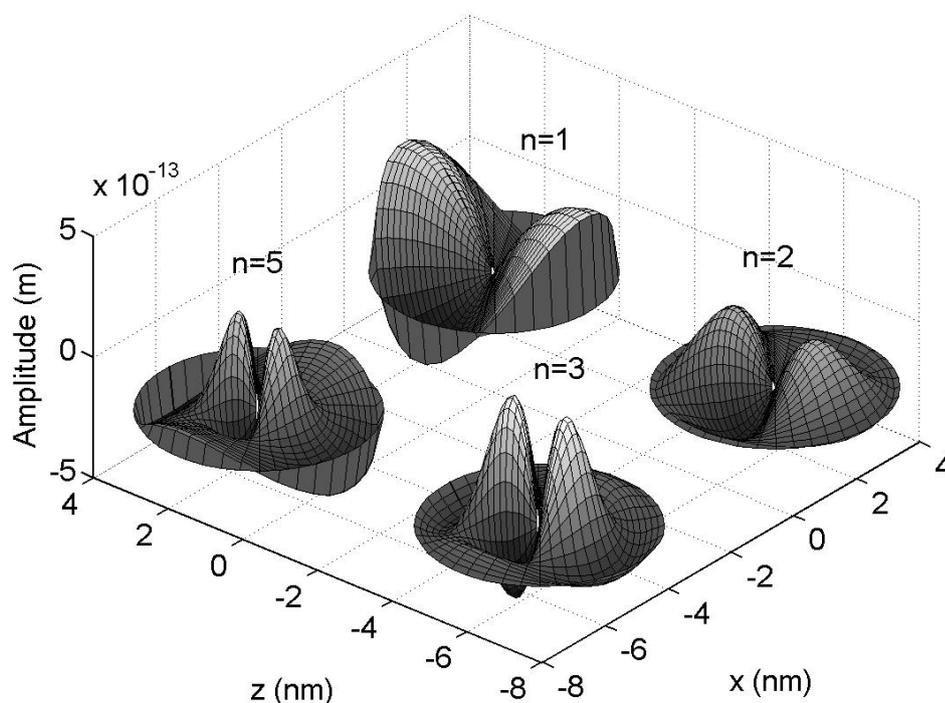


FIG. 6.8: Évolution du déplacement selon \mathbf{e}_r pour les modes quadripolaires. Les graphes correspondent au mode fondamental ($n = 1$) et aux harmoniques ($n = 2, 3$ et 5).

6.4 De l'étude fondamentale à l'outil de caractérisation

6.4.1 Origine des raies Raman

La figure 6.9 présente un spectre Raman calculé en tenant compte des deux mécanismes, potentiel de déformation et orientation de surface. Dans la mesure où ces mécanismes ne mettent pas en jeu les mêmes modes de vibration, il ne peut y avoir d'effet d'interférences entre les processus de diffusion. Nous avons donc sommé les intensités obtenues via ces deux mécanismes. Le spectre reproduit dans la figure 6.9 a été calculé pour un état de plasmon à 2.5 eV, proche de la résonance plasmon observée dans la référence [19]. La largeur des bandes provient de la prise en compte de la durée de vie finie des modes de vibrations confinés dans les nano-particules (cf. équation 5.37

page 119). Nous obtenons un accord raisonnable entre les spectres mesurés (cf. figure 6.2 page 123) et calculés en fixant $\tau_{nl} = 10$ pour l'ensemble des modes de vibration.

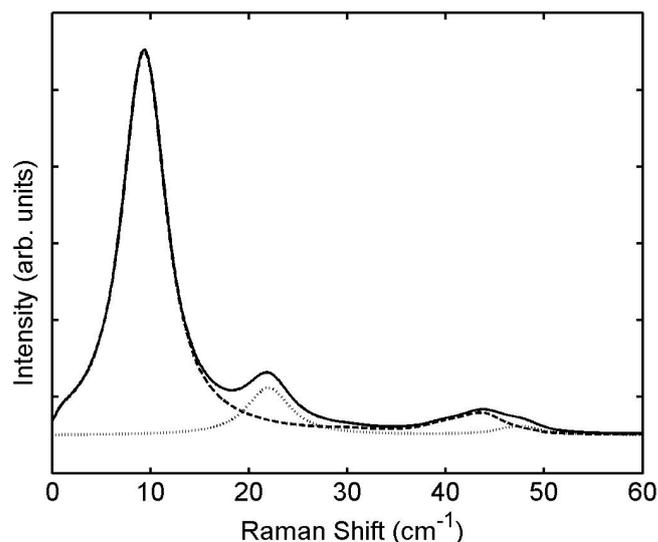


FIG. 6.9: Comparaisons des spectres obtenus avec les mécanismes de Potentiel de Déformation (pointillés) et d'Orientation de Surface (tirets). Le spectre en trait plein correspond à la somme des deux contributions. La largeur des bandes est due à la prise en compte de la durée de vie des vibration (cf. section 5.3.3 page 119).

Seules trois bandes apparaissent ainsi dans le spectre de la figure 6.9. Le premier pic, à 9.3 cm^{-1} , est dû à la diffusion de la lumière par le mode de vibration fondamental quadripolaire ($n = 1, l = 2$) émis via le mécanisme d'orientation de surface. La deuxième bande, autour de 22 cm^{-1} , provient du couplage par potentiel déformation du mode radial fondamental ($n = 1, l = 0$) avec les plasmons dipolaires. La troisième structure a pour sa part plusieurs contributions venant des harmoniques ($n = 4$ et 5) des modes quadripolaires et de l'harmonique ($n = 2$) du mode radial. Nous obtenons un bon accord avec les spectres expérimentaux de la référence [19], en particulier au niveau des rapports d'intensité pour un potentiel moyen $\langle V_{e-vib} \rangle = -1.5 \text{ eV}$.

Nous souhaiterions insister sur le fait que les intensités calculées découlent directement des équations (6.9) et (6.11). Seuls deux paramètres peuvent être considérés comme des paramètres ajustables : le potentiel de déformation moyen $\langle V_{e-vib} \rangle$ et les paramètres τ_{nl} relatifs aux durées de vie des vibrations. Nous avons utilisé le même paramètre τ_{nl} pour l'ensemble des vibrations de sorte que les intensités relatives ne sont pas modifiées. Nous avons obtenu un bon accord avec les spectres de la référence [19] pour $\tau_{nl} = 10$. Cette valeur est trois fois plus grande que celle obtenue par Del Fatti *et col.* avec des particules en matrice [21]. Ceci est la conséquence d'un couplage plus faible entre les modes de vibration confinés et le milieu extérieur, dû aux chaînes organiques entourant les nano-particules. D'autre part, la valeur $\tau_{nl} = 10$ est en bon accord avec celle obtenue par Voisin *et col.* sur des particules d'argent en suspension colloïdale [84]. Concernant le potentiel de déformation moyen $\langle V_{e-vib} \rangle$, sa valeur devrait être calculée en tenant compte de l'ensemble de la densité d'états électroniques dans des nano-particules métalliques (i.e. avec effet de confinement). Ceci dépasse le cadre de notre étude.

Un résultat important de notre étude est que les différentes bandes de diffusion Raman observées expérimentalement ne sont pas associées au même mécanisme de couplage, confirmant ainsi les observations de Portales *et col.* [69]. Cependant, elles peuvent être reproduites sans invoquer de distorsion ellipsoïdale de la forme des particules, bien que celle-ci puisse jouer un rôle important comme souligné par Portales *et col.* [69].

La dépendance de la diffusion Raman vis à vis de la polarisation du photon incident et diffusé peut être utilisée pour confirmer l'origine des bandes expérimentale : la diffusion par les modes radiaux ($l = 0$) étant totalement polarisée, la bande autour de 22 cm^{-1} devrait disparaître en configuration croisée, tandis que la bande à 45 cm^{-1} est supposée se décaler vers les basses fréquences à cause de l'extinction de l'harmonique ($n=2, l=0$). Le pic autour de 9.3 cm^{-1} provenant uniquement du mode fondamental quadripolaire est simplement partiellement polarisé. C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement, comme le montre la figure 6.10 obtenue avec des particules d'argent supportées et auto-organisées (cf. référence [19]). Cependant, nous n'iront pas plus avant dans la comparaison simulation-expérience avec ce type d'échantillon dans la mesure où les effets de substrat [9, 72] et les effets d'interactions électromagnétiques entre particules [81] jouent un rôle important dans ces systèmes.

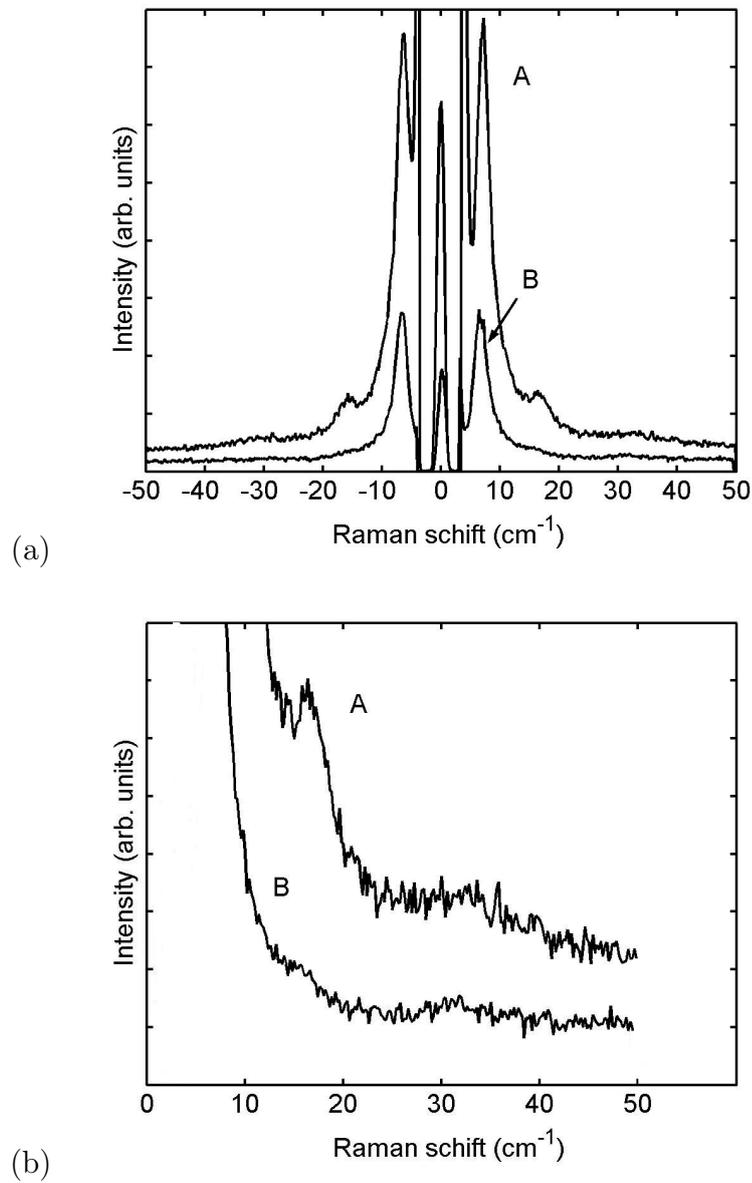


FIG. 6.10: Spectres Raman polarisés (A) et dépolarisés (B) de particules d'argent supportées et auto-organisées (cf. référence [19]) excitées à 488 nm. La figure (b) correspond à un agrandissement de la gamme de fréquence 10-50 cm^{-1} de la figure (a).

La nature différente des mécanismes de potentiel de déformation et d'orientation de surface est responsable d'un comportement différent de l'efficacité Raman vis à vis de l'énergie d'excitation. En fait, comme le montre l'équation 6.9 page 132, le mécanisme de potentiel de déformation met en jeu uniquement la susceptibilité diélectrique interbande. Au contraire, la modulation du vecteur polarisation via le mécanisme d'orientation de surface est proportionnelle à la susceptibilité diélectrique totale (cf. équation 6.11 page 135). La contribution relative des deux mécanismes dépend donc de la longueur d'onde d'excitation. Aux grandes longueurs d'onde, la susceptibilité interbande est faible comparée à la susceptibilité diélectrique totale (cf. figure 4.4 page 90). Ainsi, seuls les modes de vibration quadripolaires contribuent au spectre de diffusion Raman. Au contraire, pour de plus courtes longueurs d'onde, la diffusion de la lumière par les modes de vibration radiaux devient plus importante. Le même comportement est attendu en changeant de métal, i.e. en modifiant pour une longueur d'onde donnée le rapport $\chi^{inter}(\omega)/\chi(\omega)$. Le seuil des transitions interbandes se situant dans le visible dans le cas de l'or (516 nm), la diffusion de la lumière par les modes radiaux est beaucoup plus intense que celle observées pour des particules d'argent, pour qui le seuil se trouve dans l'UV (3.9 eV cf. table 4.2 page 89). Ces deux effets sont tout à fait en accord avec les observations expérimentales [69].

L'étude des mécanismes de couplage nous permet finalement de résoudre le problème des règles de sélection qui diffèrent entre diffusion Raman et transmission résolue en temps. La diffusion Raman est sensible à une modulation de la polarisation et donc aux deux mécanismes, potentiel de déformation et orientation de la surface, discutés précédemment. Au contraire, la transmission résolue en temps met essentiellement en jeu une modulation de l'indice optique, ici via la constante diélectrique interbande [21]. Ceci explique que seuls les modes radiaux soient observés dans les expériences résolues en temps alors que les modes radiaux *et* quadripolaires sont révélés en spectro-métrie Raman. Notons qu'il existe d'autres différences fondamentales entre ces deux techniques. Le potentiel moyen $\langle V_{e-vib} \rangle$, intervenant dans la modulation de la susceptibilité interbande, peut se factoriser dans la probabilité de transition 6.1 page 124. Cette dernière est donc proportionnelle à $|\langle V_{e-vib} \rangle|^2$, de sorte que la diffusion Raman n'est pas sensible au signe de $\langle V_{e-vib} \rangle$. Au contraire, les expériences de transmission résolues en temps mettent en évidence des oscillations temporelles de la constante diélectrique que l'on peut corrélérer aux phases de compression et de dilatation de la particule [21]. Cette technique est donc particulièrement sensible au signe de $\langle V_{e-vib} \rangle$.

6.4.2 Effet d'interaction entre particules

Pour pouvoir comparer efficacement les simulations avec les expériences, il faut se rapprocher autant que possibles des hypothèses faites dans le modèle de diffusion et en particuliers aux possibles effets de substrat ou d'interaction entre particules. Pour cela, les systèmes synthétisés à l'Instituto de Optica de Madrid sont particulièrement intéressants. La technique de déposition par laser pulsé permet d'obtenir des plans de particules en matrice [7], par dépôts successifs de métal et d'alumine (Al_2O_3). Un exemple d'une telle structure est présenté dans la figure 6.11.

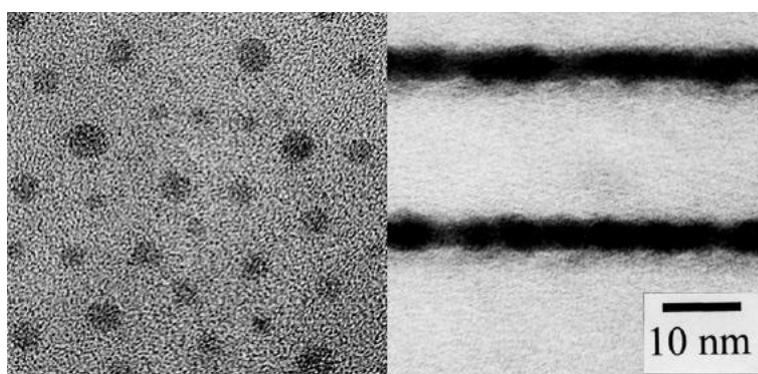


FIG. 6.11: Images TEM d'une structure à bases de plans de particules d'argent (vue de dessus et par la tranche) réalisée à l'Instituto de Optica de Madrid [7].

Dans ces structures, la distance moyenne entre particules voisines d'un même plan est sensiblement constante et de l'ordre de 5 nm (de surface à surface). En faisant varier la distance entre les plans de particules, il est possible de contrôler les effets d'interaction. Le résultat sur les spectres d'absorption [31] est présenté dans la figure 6.12. La distance entre plans (i.e. la distance entre le centre des particules) varie de 8 à 33 nm, de sorte que la distance entre particules (de surface à surface) passe de 4.6 à 29.4 nm. Comme le montre ces spectres, la résonance plasmon demeure pratiquement inchangée. Ceci indique que les effets d'interactions sont très faibles et peuvent donc être négligés par la suite.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé le modèle de Schmeits *et col.* [75], pour calculer les variations de la fréquence de résonance plasmon en fonction du paramètre de taille R/D (cf. figure 6.13). Ce modèle a été développé pour étudier la diffusion inélastique d'électron. Aussi met-il en jeu les plasmons longitudinaux (solution *grad*) et non transverse (solution *rotrot*) comme c'est le cas dans notre étude (cf. page 112). Cependant, tant que les

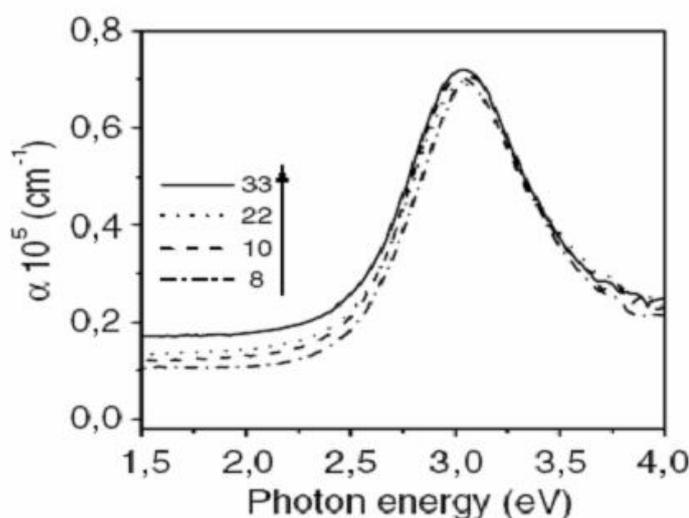


FIG. 6.12: Spectre d'Absorptions réalisés par Gonzalo et col. [31] sur des structures analogues à celle présentée dans la figure 6.11. Les particules ont un diamètre moyen de 3.4 nm et sont séparées dans le plan d'environ 5nm (de surface à surface). La distance entre plans de particules (de centre à centre) varie de 8 à 33 nm comme indiqué sur la figure.

effets de retard sont négligeables, ces deux types de plasmon ont le même champ électromagnétique au voisinage de la particule (cf. équations 5.7 et 5.9 page 101). Ceci explique que l'on obtienne les mêmes fréquences de résonances (cf. figure 5.10 page 113) pour des particules nanométriques. Ainsi, tant que la taille des particules et la distance entre particules sont faibles, nous pouvons utiliser le modèle de Schmeits *et col.* [75] pour calculer les fréquences des états couplés de plasmons transverses.

Le résultat est présenté dans la figure 6.13. Pour les faibles paramètres de taille (grande distance), nous retrouvons les modes de plasmon dipolaires et quadripolaires correspondant à une particule isolée en matrice. Lorsque la distance entre particules diminue (R/D augmente), les effets d'interaction deviennent importants, conduisant à une levée de dégénérescence partielle des états de plasmons : l'axe z correspondant à l'axe de symétrie du système, les états associés aux valeurs $+M$ et $-M$ restent dégénérés. Ainsi, pour les plasmons dipolaires nous obtenons quatre états couplés.

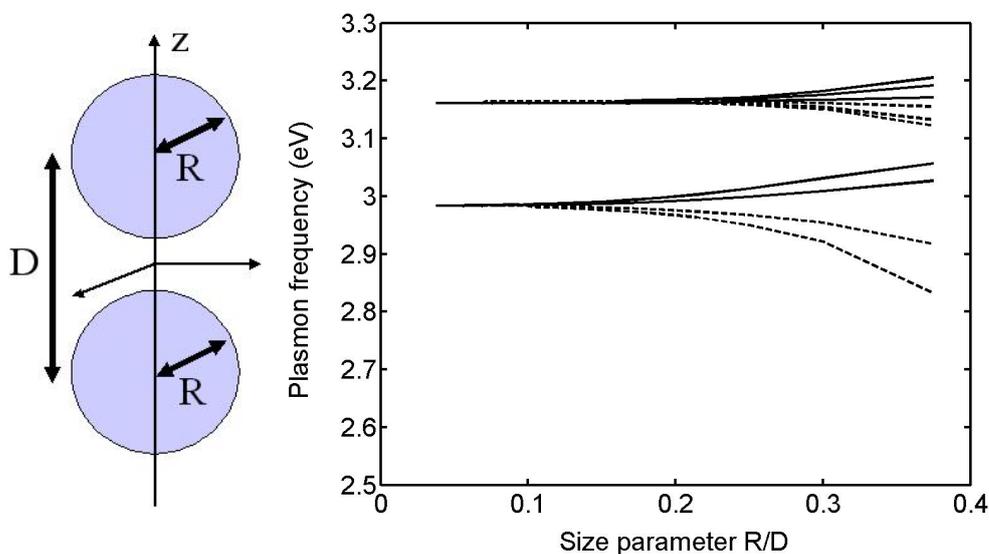


FIG. 6.13: *Modèle d'interaction, développé par Schmeits et col. [75], entre deux particules d'argent de rayon R dont les centres sont distants de D . Le graphe met en évidence la levée de dégénérescence des états de plasmons, $L = 1$ autour de 3 eV et $L = 2$ autour de 3.15 eV , en fonction du paramètre de taille R/D . La constante diélectrique de la matrice utilisée pour les simulations est de 2.7 .*

Dans les structures réalisées à l'instituto de Optica [31], le paramètre de taille n'excède pas 0.2 . Le couplage entre états de plasmons est donc relativement faible comme observé expérimentalement (cf. figure 6.12). Nous pouvons donc considérer que les particules sont indépendantes du point de vue électromagnétique, bien que la distance les séparant est bien plus faible que la longueur d'onde du champ. Notons que cette hypothèse n'était pas vérifiée dans les particules déposées et auto-organisées, synthétisées par Courty *et col* [19]. En effet, le paramètre de taille R/D dépasse dans ce cas les 30% , induisant un fort couplage électromagnétique [81].

Il reste à vérifier que les particules peuvent également être considéré comme indépendantes du point de vue de la dynamique de vibration. La figure 6.14 présente les spectres Raman correspondant à des distances entre plans de 8 et 33 nm . Aucune différence notable n'est observée. Aussi pouvons nous appliquer le modèle de diffusion ne tenant pas compte des effets d'interaction entre particules aux structures réalisées à l'Instituto de Optica. L'étude de systèmes présentant une distance entre plans plus faible est actuellement en cours. Les effets d'interaction électromagnétique et vibrationnelle entre particules ont clairement été mis en évidence sur ces systèmes.

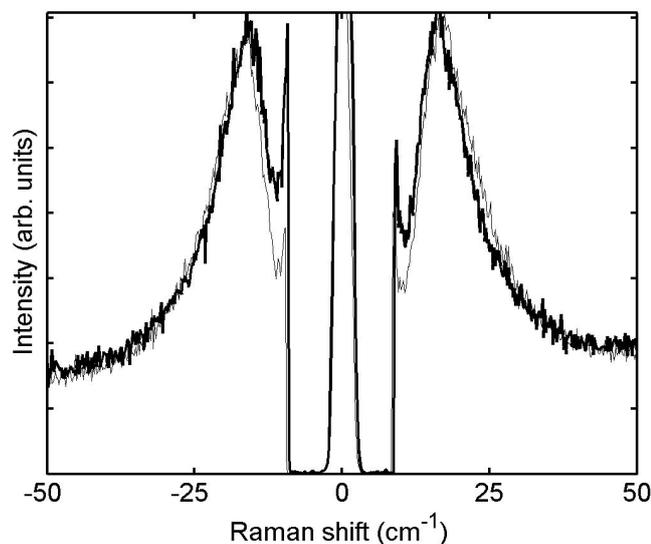


FIG. 6.14: Spectre Raman de plans de particules d'argent excité à la résonance plasmon (cf. figure 6.12). La distance entre plans (de centre à centre) est de 8 nm (noir) et 33 nm (gris) pour un diamètre moyen de particules de 3.4 nm.

6.4.3 Effet de taille et de distribution de taille

La dépendance en $1/R$ des fréquences de vibration dans des particules nanométriques est bien connue [66]. La distribution en taille des particules se traduit donc par une distribution en fréquence des modes vibration excités, permettant ainsi d'envisager la technique de diffusion Raman comme un outil de caractérisation des tailles. Cependant, si la fréquence du photon émis est directement liée à la fréquence de la vibration excitée (cf. règle de conservation), l'efficacité du processus lui ayant donné naissance dépend à la fois des propriétés vibrationnelles et électromagnétiques des nano-particules. La relation entre intensité diffusée et distribution de taille n'est donc pas directe.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les états de plasmons présentent une dépendance en taille différente en fonction de leur énergie (cf. figure 5.8 page 111). Ainsi, le champ électromagnétique associé aux plasmons dipolaires résonants varie comme $1/R^3$ tandis que celui dû aux modes non-résonant est pratiquement indépendant du rayon des particules. La dépendance en R de la section efficace de diffusion n'est donc pas la même dans les deux cas. Pour une excitation à la résonance plasmon, nous trouvons une probabilité de transition proportionnelle au volume \mathcal{V} (cf. annexe C). Elle varie en \mathcal{V}^5 hors résonance plasmon. Aussi, nous pouvons nous attendre à

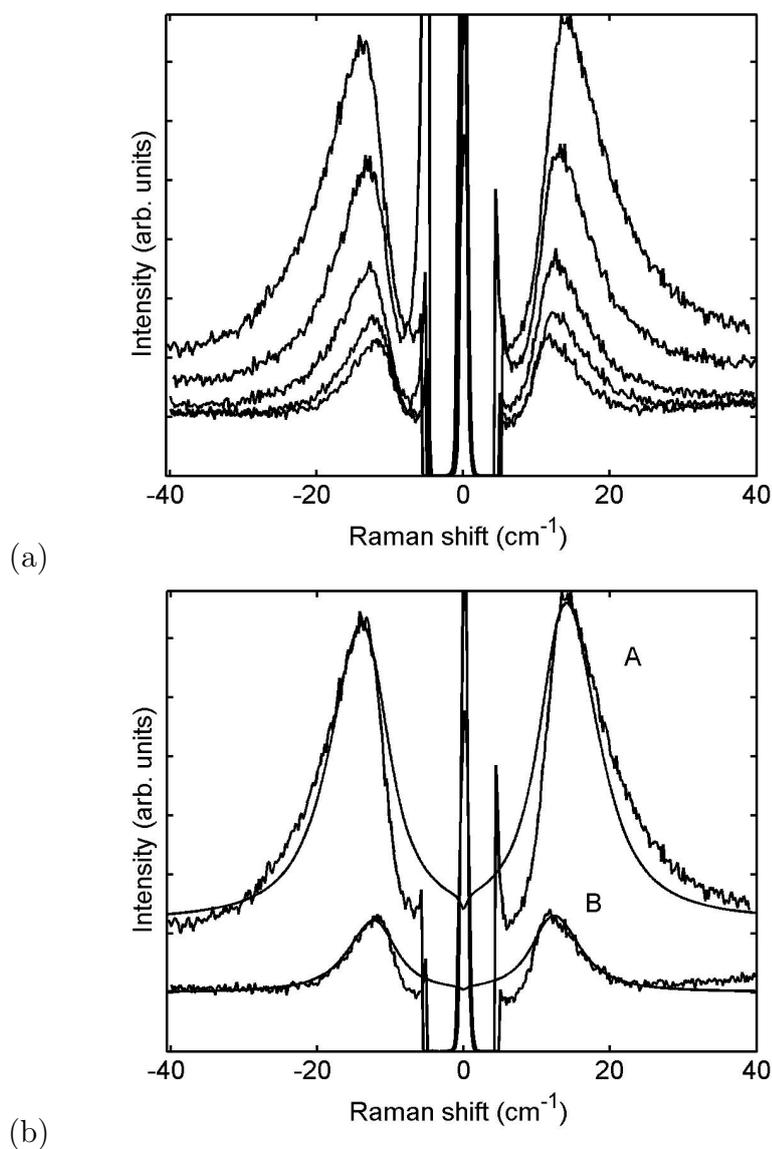


FIG. 6.15: (a) Spectres Raman des particules d'argent de 2.8 nm de rayon en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Du spectre le plus intense (résonance plasmon) au spectre hors résonance, les longueurs d'ondes utilisées sont 413 nm, 458 nm, 476 nm, 488 nm et 514 nm. (b) Comparaison simulation/expérience pour les excitations à 413 nm et 514 nm. La taille moyenne et la dispersion des tailles des particules d'argent utilisées dans les simulations sont respectivement de 2.8 nm et 15%.

un déplacement des bandes Raman (i.e. des maxima d'intensité diffusée) en fonction de la raie excitatrice dans des échantillons présentant une large dispersion en taille.

Cet effet a déjà été observé expérimentalement par Palpant *et col* et Portales *et col* [66, 69]. Il est présenté ici (figure 6.15a) pour un échantillon de particules d'argent de 2.8 nm de rayon. Le spectre le plus intense correspond à une excitation à la résonance plasmon, les autres à des énergies d'excitation décroissantes. Ainsi, en plus de la décroissance de l'intensité (profil de résonance), nous observons un décalage des bandes vers les basses fréquences et une réduction de la largeur à mi-hauteur. Ces deux effets sont bien reproduits par les simulations (figure 6.15b). La comparaison entre simulation et expérience permet alors d'extraire sans ambiguïté la taille et la distribution de taille des spectres expérimentaux : le diamètre moyen (2.8 nm) et l'écart type (15%) sont en parfait accord avec les mesures réalisées par TEM. Nous avons ainsi développé un outil rapide et non destructif de caractérisation des nano-particules métalliques.

6.4.4 Effet de forme et de coalescence

Le but de cette section est d'identifier les limites de notre modèle et d'examiner comment les effets de formes des nano-particules modifient la répartition spectrale de la lumière diffusée. Pour cela, nous avons étudié en collaboration avec l'Instituto de Optica de Madrid les structures présentées dans la figure 6.16. Elles sont obtenues en augmentant la quantité d'argent déposée [7], de sorte que les particules voisines s'allongent puis coalescent.

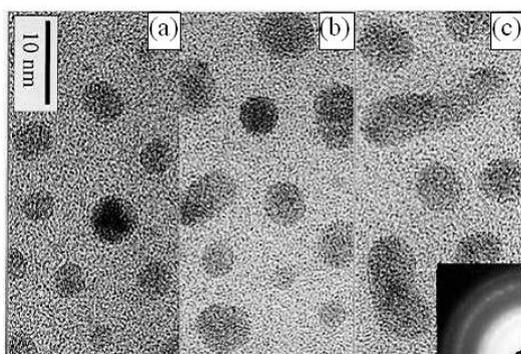
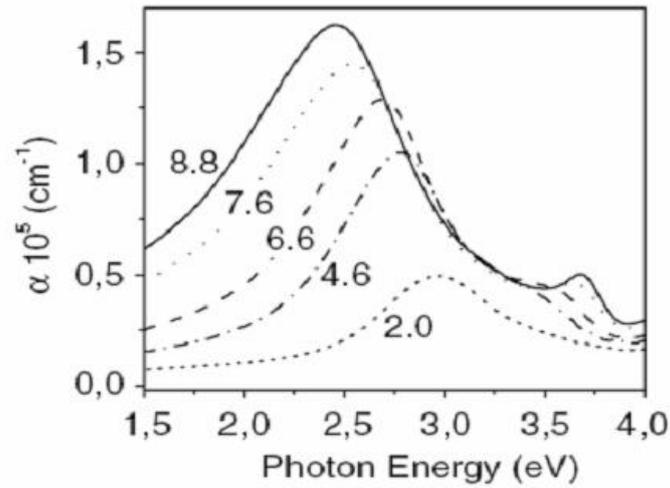
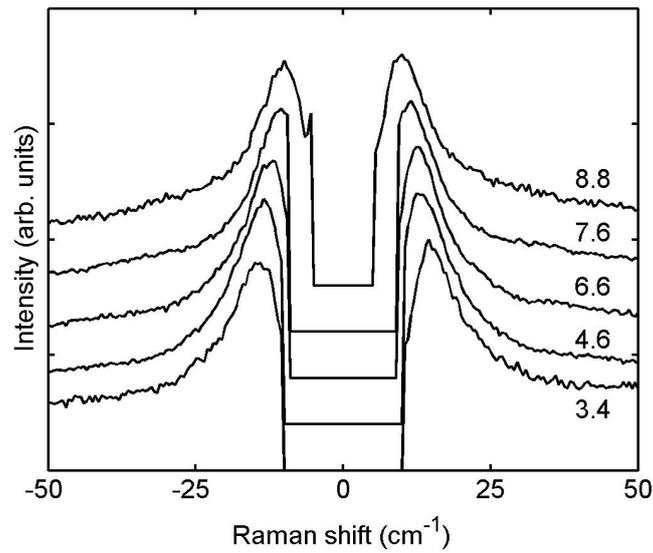


FIG. 6.16: Images TEM des structures obtenues en augmentant la quantité d'argent déposée [7] : de particules sphériques (a) à des structures allongées (c) provenant de la coalescence de particules voisines.



(a)



(b)

FIG. 6.17: Effets de forme et de coalescence (a) sur les spectres d'absorption réalisés par Gonzalo et col. [31], (b) sur les spectres Raman excités à la résonance plasmon. dans ce cas, les spectres sont normalisés et déplacés verticalement. Les chiffres indiquent les tailles moyennes en nm (déduites par diffusion de rayons X) dans le plan des couches.

les effets de formes et de coalescence sur les spectres d'absorption et les spectres Raman sont reportés dans la figure 6.17. Les tailles moyennes dans le plan des couches sont mesurées par diffusion de rayons X [31] et indiquées sur la figure en nm. Ainsi, si l'écart au modèle de la particule sphérique se voit clairement sur les spectres d'absorption (figure 6.17a) avec un décalage prononcé de la résonance plasmon vers les basses énergies et l'apparition d'une résonance à plus haute fréquence (levée de dégénérescence du mode plasmon dipolaire?), les conséquences sur les spectres Raman ne sont pas évidentes. Du moins, il n'est a priori pas facile de les différencier d'un simple effet de taille (cf. figure 6.17b).

Si l'on essaie d'extraire une taille moyenne et une distribution de taille pour l'échantillon présentant les particules les plus allongées (cf. figure 6.18 spectre A), nous obtenons un diamètre moyen de 4.2 nm et un écart type de 30%. Ces résultats sont en fort désaccord avec ceux des rayons X, qui donnent un diamètre dans le plan de 8.8 nm. Comment distinguer alors les cas où le modèle que nous avons développé est valide et permet de caractériser les nano-particules, de ceux où les dimensions extraites sont aberrantes ?

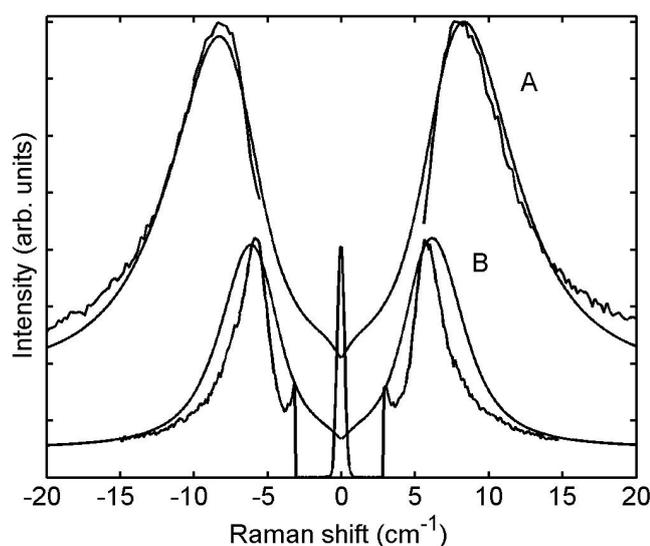


FIG. 6.18: Comparaison simulation/expérience de l'effet de résonance plasmon dans le cas de particules d'argent allongées (taille moyenne dans le plan 8 nm). Les simulations sont réalisées avec des particules sphériques. La taille et la dispersion de taille extraites des simulation pour l'excitation résonante (spectre A) à 514 nm sont respectivement de 4.2 nm et 30%. Les spectres B correspondent à une excitation non résonante.

La réponse est donnée par les effets de résonances mis en évidence précédemment avec les particules sphériques (figure 6.15 page 146). Comme le montre la figure 6.18, nous observons le même comportement global avec les particules allongées (décalage vers les basses fréquences et réduction de la largeur à mi hauteur). Cependant, dans ce cas, les simulations sont incapables de reproduire à la fois le spectre obtenu en résonance et celui excité hors résonance plasmon avec la même distribution de taille. Autrement dit, la comparaison expérience/simulation dans différentes conditions d'excitation permet de tester plus finement la validité des hypothèses du modèle (sphéricité, interaction entre particules) et par là même de juger de la validité des paramètres extraits de cette comparaison (taille moyenne et largeur de distribution).

Conclusion partielle

Comme pour les semi-conducteurs, l'étude de la section efficace de diffusion s'est révélée être une étape indispensable pour une bonne compréhension des propriétés optiques des nanostructures métalliques. Elle nous a conduit à envisager plusieurs mécanismes de couplage entre les états de plasmon et les modes de vibration. La comparaison quantitative de leurs efficacités respectives nous a permis de déterminer les mécanismes responsables de la diffusion Raman basses fréquences mais aussi de comprendre les différences entre cette technique spectrométrique et les expériences de transmission résolues en temps. Ainsi, un pas important dans la compréhension des propriétés optiques des nano-particules métalliques a été franchi avec la proposition d'un nouveau mécanisme de diffusion (orientation de surface) actif en Raman et muet dans les expériences résolues en temps.

La simulation des spectres de diffusion de la lumière nous a permis de mettre en évidence les effets de tailles sur la diffusion Raman (en et hors résonance). Nous avons ainsi transformé l'étude fondamentale sur les mécanismes de couplages en un outil de caractérisation capable de fournir une information quantitative sur la distribution de taille des nano-particules. Comme nous l'avons montré, l'influence de la forme des particules sur les propriétés optiques est déterminant. La prise en compte de particules ellipsoïdales constitueront un développement important des travaux réalisés au cours de cette thèse.

La présence dans les spectres de diffusion Raman des modes de vibration radiaux et quadripolaires n'est pas spécifique aux nano-particules de métaux nobles. Ceux-ci sont également observés dans des systèmes tels que CdS_xSe_{1-x} [83] ou $PbSe$ [40]. L'application de notre approche au cas des nano-particules semi-conductrices est donc une voie prometteuse pour l'interprétation de la diffusion Raman résonante dans ces particules.

Troisième partie

ANNEXES

Annexe A

Contribution des modes de vibration radiaux et quadripolaires dans le mécanisme de potentiel de déformation

Considérons que le photon incident est polarisé selon \mathbf{e}_z . Seul le plasmon dipolaire ($L = 1, M = 0$) est excité (il n'y a pas de dépendance en ϕ si l'on néglige les effets de retard). En utilisant l'expression (6.9) de la modulation de la susceptibilité diélectrique interbande (page 132), le hamiltonien de couplage (6.6), page 130, entre les plasmons et les modes de vibration est proportionnel à

$$I = \int_{particule} \mathbf{rotrot}[j_1(q_{in}r)Y_{1,-m}(\theta, \phi)\mathbf{r}] \cdot \mathbf{rotrot}[j_1(q_{in}r)Y_{1,0}(\theta, \phi)\mathbf{r}] \times \\ \times j_l(Q_l r)Y_{l,m}(\theta, \phi)d\mathcal{V} \quad (\text{A.12})$$

La composante selon \mathbf{e}_ϕ de $\mathbf{rotrot}[j_1(q_{in}r)Y_{1,0}(\theta, \phi)\mathbf{r}]$ étant nulle, cette intégrale peut se mettre sous la forme $I_r J_r + I_\theta J_\theta$ avec

$$\begin{aligned} I_r &= \int j_l(Q_l r)[2j_1(q_{in}r)]^2 r^2 dr \\ I_\theta &= \int j_l(Q_l r)[2j_1(q_{in}r) + q_{in}r j_2(q_{in}r)]^2 r^2 dr \\ J_r &= \int Y_{l,m} Y_{1,-m} Y_{1,0} \sin(\theta) d\theta \\ J_\theta &= \int Y_{l,m} \frac{\partial Y_{1,-m}}{\partial \theta} \frac{\partial Y_{1,0}}{\partial \theta} \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Dans le cadre de l'approximation des grandes longueurs d'onde, $q_{in}r j_2(q_{in}r) \ll j_1(q_{in}r)$, les intégrales I_r et I_θ sont égales, de sorte que

$$I \sim J_1 + J_2 = \int Y_{l,m} \left[Y_{1,0} Y_{1,-m} + \frac{\partial Y_{1,0}}{\partial \theta} \frac{\partial Y_{1,-m}}{\partial \theta} \right] \sin(\theta) d\theta \quad (\text{A.14})$$

Pour $m=0$,

$$J_1 + J_2 \sim \int Y_{l,0} [\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)] \sin(\theta) d\theta \sim \delta_{l,0} \quad (\text{A.15})$$

et pour $m=1$,

$$J_1 + J_2 \sim \int Y_{l,0} [\cos(\theta)\sin(\theta) - \sin(\theta)\cos(\theta)] \sin(\theta) d\theta = 0 \quad (\text{A.16})$$

Ainsi, à cet ordre d'approximation ($I_r = I_\theta$), seul les modes radiaux sont actif via le mécanisme de potentiel de déformation. Les modes quadripolaires ne sont pas interdits, mais sont liées aux effets de retards associés aux modes de plasmons et plus précisément à la différence $I_r - I_\theta$. Sachant que $j_l(q_{in}r) \sim (q_{in}r)^l$ pour $q_{in}r \ll 1$, cette différence est proportionnelle à $(q_{in}r)^2$. le rapport d'intensité entre les modes radiaux et quadripolaires varient donc en $(q_{in}r)^4$, ce qui explique que l'émission des modes de vibration quadripolaires soit négligeable dans les particules nanométriques.

Annexe B

Modulation de la normale à la surface par les vibrations

Pour décrire la modification de la surface par les vibrations, nous allons nous appuyer sur la figure B.1.

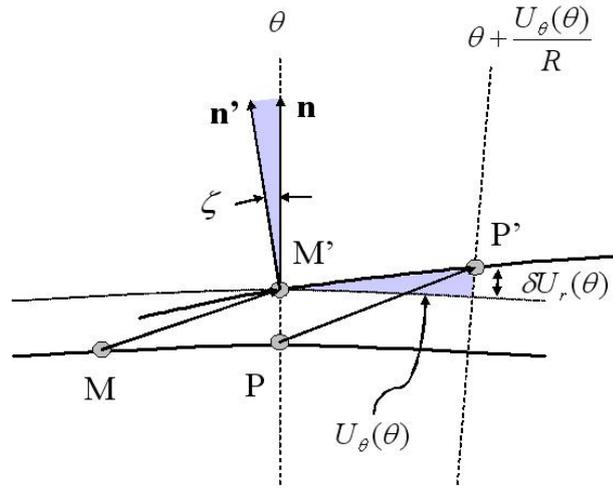


FIG. B.1: Schéma présentant la modification de la normale à la surface, dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$, due aux vibrations.

Cette figure présente une coupe de la surface de la particule (centrée sur l'origine) dans un plan contenant l'axe z ($\phi = cte$). Les points M et P , pris sur la sphère au repos, se déplacent respectivement en M' et P' lorsque la particule vibre. Le point P est choisi tel que le vecteur \mathbf{PM}' soit parallèle à $\mathbf{e}_r(\theta)$. Ainsi, dans la direction $\mathbf{e}_r(\theta)$, la normale à la surface passe de $\mathbf{n} = \mathbf{e}_r(\theta)$ pour la sphère au repos à \mathbf{n}' lorsque la particule est déformée. Pour caractériser la modulation $\delta_{nlm}\mathbf{n}$, il suffit donc de calculer l'angle ζ formé par \mathbf{n} et \mathbf{n}' .

Traçons pour cela la surface de la sphère passant par M' et centrée, comme la particule, sur l'origine. L'angle formé entre cette surface et $M'P'$, en gris sur la figure, est le même que celui entre \mathbf{n} et \mathbf{n}' . Ce dernier est donc donné par

$$\tan \zeta = -\frac{\delta U_r(\theta)}{U_\theta(\theta)} \quad (\text{B.17})$$

où $\delta U_r(\theta)$ représente la différence de déplacement selon \mathbf{e}_r entre les points M' et P' et $U_\theta(\theta)$ la composante du déplacement selon \mathbf{e}_θ . L'angle repérant le point P' étant donné par $\theta + U_\theta(\theta)/R$, avec $U_\theta(\theta)/R \ll 1$, la quantité $\delta U_r(\theta)$ est donnée par $(\partial U_r / \partial \theta) \cdot U_\theta(\theta)/R$, de sorte que

$$\tan \zeta = -\frac{1}{R} \frac{\partial U_r}{\partial \theta} \quad (\text{B.18})$$

La démarche à suivre pour calculer la variation de la normale à la surface dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\phi)$ est tout à fait analogue à celle présentée ici. Nous ne la développerons donc pas. Finalement, la modulation $\delta_{nlm} \mathbf{n}$ de la normale à la surface s'écrit

$$\delta_{nlm} \mathbf{n} = - \begin{vmatrix} 0 \\ \frac{1}{R} \frac{\partial U_r}{\partial \theta} \\ \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial U_r}{\partial \phi} \end{vmatrix} \quad (\text{B.19})$$

Annexe C

Dépendance en taille de la section efficace de diffusion Raman dans les particules métalliques

Pour simplifier, nous allons négliger ici la dépendance en taille de la durée de vie des plasmons. La largeur radiative associée au modèle de confinement diélectrique (cf. figure 5.9 page 112) étant bien plus faible celle due à l'amortissement $\Gamma_0 = 0.14$ eV dans le massif [42], les dénominateurs de la section efficaces de diffusion (6.1), page 124, sont constants au voisinage de la résonance plasmon.

Le champ électromagnétique des plasmons dipolaires résonants variant en $1/R^3$, le hamiltonien de couplage photon-plasmon (équation 6.3 page 125) est indépendant du volume. Les hamiltoniens d'interaction plasmon-vibration (potentiel de déformation et orientation de surface) font intervenir la divergence du déplacement où la modulation de la surface, évoluant tous deux en $1/\sqrt{\Omega\mathcal{V}} \times 1/R \sim 1/R^2$ (ces dépendances proviennent respectivement de la normalisation et de la dérivation par rapport à r). Ainsi, pour les modes de plasmons résonants, ces hamiltoniens varient comme $1/R^3 \times 1/R^2 \times 1/R^3 \times R^3 = 1/R^5$. En tenant compte de la largeur radiative proportionnelle à R^3 (sommations sur les états de plasmon), l'amplitude de probabilité de transition évolue comme $R^3 \times 1/R^5 \times R^3 = R$.

Pour les plasmons dipolaires non-résonants, le champ électromagnétique est pratiquement indépendant du volume. Les Hamiltoniens de couplage photon-plasmon et plasmon-vibration varient donc respectivement comme le volume de la particule et $1/R^2 \times R^3 = R$. Dans ce cas, l'amplitude de probabilité de transition évolue comme $R^3 \times R \times R^3 = \mathcal{V}^2 \times R$.

En tenant compte du facteur de population des modes de vibration ($N(\Omega) \sim R$), la probabilité de transition varie comme le volume \mathcal{V} pour les plasmons résonants et comme \mathcal{V}^5 pour les plasmons non résonants.

Quatrième partie

L'HEURE DU BILAN

Conclusion générale

L'originalité de la diffusion Raman basses fréquences réside dans le fait qu'elle met en jeu des excitations (les phonons) dont la longueur d'onde est de l'ordre de quelques nanomètres voire quelques dizaines de nanomètres. Cette technique spectroscopique devient ainsi une sonde privilégiée des propriétés électroniques, acoustiques et optiques à l'échelle nanométrique. Pourtant, l'interprétation des spectres de diffusion Raman n'est généralement pas immédiate et la diffusion Raman apparaît souvent comme une technique réservée aux spécialistes.

Nous avons vu tout au long de ce manuscrit comment il était possible d'extraire des informations sur la structure (position et nature des interfaces), sur les propriétés acoustiques (vitesse du son) ou les états électroniques (localisation et corrélation spatiale, mélanges) à partir de modèles simples basés généralement sur l'approximation des milieux continus. La comparaison simulations expériences permet ainsi de développer de véritables outils de caractérisation, avec, par exemple, la détermination des tailles et distributions de tailles de nano-particules métalliques.

Cette approche, bien qu'extrêmement fructueuse, commence aujourd'hui à trouver ses limites. La relaxation de la position des atomes, la distorsion des liaisons due aux contraintes, la nature imparfaite des interfaces (interdiffusion, rugosité, défaut de collage) sont autant de facteurs qui ne peuvent pas être pris en compte de manière satisfaisante dans le cadre des milieux continus. D'autre part, la nature même des mécanismes de couplage mettant en jeu les propriétés des interfaces (mécanisme d'orientation de surface) pose ainsi le problème de la description "macroscopique" des propriétés acoustiques et électroniques des nano-structures. L'orientation vers une modélisation à l'échelle atomique devient donc nécessaire et constituerait un développement majeur des techniques de simulation utilisées à ce jour au Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse.

La spectrométrie Raman n'est pas la seule technique mettant à profit des vibrations acoustiques. Comme nous l'avons vu, les mesures de transmission résolues en temps révèlent elles aussi les modes de vibrations des nano-structures. Cependant, l'acoustique picoseconde et l'acoustique térahertz, bien qu'étant les deux faces d'un même phénomène, ne donnent pas nécessairement les mêmes renseignements sur le couplage entre les électrons et les modes de vibration du réseau. Le développement conjoint des aspects temporels et fréquentiels est, à mon sens, un point clé vers une meilleure compréhension de la physique à l'échelle nanométrique et constituera le fil conducteur de mes études post-doctorales à Madrid, dans l'Instituto de Optica.

Remerciements

Mes tous premiers remerciements vont à Adnen Mlayah, mon directeur de thèse pour le temps qu'il a su me consacrer malgré ses responsabilités de directeur du Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse, pour son soutien, ses encouragements et sa confiance maintes fois renouvelés tout au long de cette thèse et particulièrement dans les moments de doutes qui ont jalonné ces trois années. Son esprit de synthèse, son approche très esthétique de la physique et son ouverture d'esprit ont permis à ce travail d'être ce qu'il est aujourd'hui.

Je remercie tout particulièrement Jesse Groenen, Jean-Roch Huntzinger, Maximilien Cazayous et Fanny Poinsotte pour leurs contributions passées, présentes et futures à cette thématique originale et novatrice dans laquelle je suis tombé en entrant dans ce laboratoire et qui lie harmonieusement expériences et simulations, lasers Argon et excitations élémentaires.

Je tiens également à remercier Antoine Zwick, pour son rôle déterminant dans le volet expérimental du laboratoire et le temps qu'il sait donner généreusement pour le travail des autres, ainsi que Richard Etcheverry pour sa contribution dans les développements du microscope à champ sombre et de la réflectivité modulée.

Mes remerciements vont aussi à Pascal Bassoua pour ses compétences en informatique, sa disponibilité et parfois même son abnégation face à mon ignorance dans le domaine...

Je voudrais enfin adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire pour la place importante et la reconnaissance attribuées aux doctorants. Je leur souhaite de franchir avec succès les difficultés à venir.

Tout ce travail n'aurait pu exister sans la contribution de nombreuses collaborations. Je tiens ainsi à remercier :

Pietro Gucciardi qui m'a accueilli à l'Istituto per i Processi Chimico-Fisici en Sicile pendant trois mois. Ce séjour m'a permis de prendre beaucoup de recul tant sur le plan scientifique que personnel et restera pour moi une expérience exceptionnelle et inoubliable.

Hélène Carrère et Elena Bedel-Pereira du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes de Toulouse pour la réalisation des structures à base de *GaAsN*; André Rocher et Anne Ponchet du Centre d'Élaboration des Matériaux et des Études Structurales pour leur caractérisation par TEM. La collaboration des trois laboratoires a été décisive dans la compréhension des propriétés optiques et électroniques de ces matériaux.

Arnaud Devos de l'Institut d'Électronique et de Microélectronique du Nord pour l'étude en court des propriétés acoustiques picosecondes des nanostructures à base de *GaAsN*. Ce travail devrait permettre d'éclaircir les questions relatives à la dynamique de vibration de *GaAsN*.

N. Bertru, C. Paranthoen et O. Dehaese du Laboratoire de Physique des Solides de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes pour les échantillons de boîtes quantiques InAs/InP qui ont fait progresser la compréhension des effets structuraux sur la diffusion Raman par les vibrations acoustiques.

José Gonzalo, Carmen Alfonso et Javier Solis de l'Instituto de Optica de Madrid pour cette collaboration naissante et fructueuse autour des particules métalliques nanométriques mais surtout pour l'opportunité qu'ils m'offrent de découvrir le domaine des spectrométries résolues en temps, à Madrid, dans un cadre idéal.

Mes derniers remerciements reviennent à Laureline Rousson pour sa patience, son réconfort, ses encouragements et tant d'autres choses qui font qu'aujourd'hui nous portons le même nom...

Liste des Publications et des Communications

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture :

Resonant Raman Scattering in GaAsN : mixing, localization and impurity-band formation,

G. Bachelier, A. Mlayah, M. Cazayous, J. Groenen, A. Zwick H. Carrère, E. BedelPereira, A. Arnoult, A. Rocher et A. Ponchet, Phys. Rev. B **67**, 205325 (2003).

Electron-acoustic phonon interaction in a single quantum dots layer : acoustic mirror and cavity effects,

M. Cazayous, J. Groenen, J.R. Huntzinger, **G. Bachelier**, A. Zwick, A. Mlayah, E. Bedel-Pereira, F. Negri, H. Carrère, N. Bertru, C. Paranthoen et O. Dehaese, Phys. Rev. B **69**, 125323 (2004).

Surface Plasmon mediated Raman Scattering in metal nanoparticles,

G. Bachelier et A. Mlayah, Phys. Rev. B **69**, 205408 (2004).

Interferometric measurement of the tip oscillation amplitude in apertureless near-field optical microscopy,

P. Gucciardi, **G. Bachelier**, A. Mlayah et M. Allegrini soumis à Appl. Phys. Lett.

Publications dans des revues ou ouvrages (avec comité de lecture) à la suite de conférences internationales :

Confinement of electronic states in ultimately narrow GaAs/GaP quantum Wells,

A. Mlayah, J.R. Huntzinger, **G. Bachelier**, R. Carles et A. Zwick,
International Conference on Superlattices Nano-structures and Nano-devices,
ICSNN, Toulouse, 22 - 26 juillet 2002 - Physica E **17**, 204-205 (2003).

Resonant Raman scattering in GaAsN : N-induced Γ -L mixing and localization of electronic states around the $E+$ level,

G. Bachelier, A. Mlayah, R. Carles, A. Zwick, M. Cazayous, J. Groenen,
P. Puech, H.Carrère, A. Arnoult and E. Bedel-Pereira,
26th International Conference on the Physics of Semiconductors, ICPS, Edinburgh, Ecosse, 29 juillet - 2 août 2002 - Proc.

Communications à des écoles ou des conférences internationales :

Resonant Raman scattering in silver nanoparticles,

G. Bachelier, A. Mlayah, R. Carles et A. Zwick,
International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna, Italie, 25 juin - 5 juillet 2002 - poster.

Surface plasmon mediated resonant Raman scattering in self organized silver nano-particles,

G. Bachelier et Mlayah,
International Conference on Superlattices Nano-structures and Nano-devices,
ICSNN, Toulouse, 21 - 26 juillet 2002 - oral.

Resonant Raman scattering in GaAs_{1-x}N_x : evidence for a strong N-induced Γ -L coupling of the electronic states at the $E+$ level,

G. Bachelier, A. Mlayah, R. Carles, A. Zwick, J. Groenen, H. Carrère et E. Bedel-Pereira,
26th International Conference on the Physics of Semiconductors, ICPS, Edinburgh, Ecosse, 29 juillet - 2 août 2002 - oral.

Raman interferometry : scattering of light by sound on a nanoscale,
A. Mlayah, J. Groenen, **G. Bachelier**, F. Poinsothe, E. Bedel, A. Arnoult,
O. G. Schmidt, N. Bertru, C. Paranthoen et O. Dehaese,
Photonics Europe 2004, Strasbourg, 27 - 29 Avril 2004 - oral.

Electron - acoustic phonon interaction in self-assembled quantum dotstructures : interference and acoustic cavity effects,
J. Groenen, F. Poinsothe, A. Zwick, M. Cazayous, **G. Bachelier** et A. Mlayah,
International Conference on Superlattices Nano-structures and Nano-devices,
ICSNN, Cacun, Mexique, 19 - 13 juillet 2004 - oral.

Surface plasmons mediated Raman scattering in metal nanoparticles,
G. Bachelier, A. Mlayah, A. Zwick, J. Gonzalo, J. Solis et C.N. Afonso,
Phonons2004, St Petersburg, 25 - 30 juillet 2004 - oral.

Evidence of background signals at higher harmonics ($n = 1$) induced by the tip-modulation in Apertureless Near-Field Optical Microscopy,
G. Bachelier, P. G. Gucciardi et M. Allegrini,
Near-Field Optics 8, Séoul, 5 - 9 septembre 2004 - oral.

Communications à des conférences nationales :

Diffusion Raman par des nano-particules d'argent supportées et auto-organisées,
G. Bachelier et A. Mlayah,
3ème Journée de spectroscopies de vibration, Toulouse, 26 avril 2002 - poster.

Diffusion Raman par des nano-particules d'argent supportées et auto-organisées,
G. Bachelier et A. Mlayah,
VIIIème Journées de la Matière Condensée, SFP, Marseille, 27 - 30 août 2002
- oral.

Localisation, corrélation spatiales et mélange d'états électroniques dans GaAsN,
G. Bachelier, A. Mlayah, M. Cazayous, A. Zwick, R. Carles, J. Groenen et
P. Puech,
9èmes Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique, JNMO
2000, Saint-Aygulf, 29 septembre - 2 octobre 2002 - poster.

Diffusion Raman dans les particules métalliques nanométriques,

G. Bachelier et A. Mlayah,

IXème Journées de la Matière Condensée, SFP, Nancy, 30 aout - 3 septembre 2004 - poster.

L'interférométrie Raman : des phonons acoustiques pour sonder des nano-structures auto-organisées,

F. Poinssotte, J. Groenen, M. Cazayous, A. Zwick, **G. Bachelier** et A. Mlayah,

IXème Journées de la Matière Condensée, SFP, Nancy, 30 aout - 3 septembre 2004 - oral.

Séminaires :

Raman Scattering as a probe of confinement and localization at a nanometric scale,

G. Bachelier,

Institut des Techniques de Spectroscopies, Via La Farina 237, 98123 Messine, Italy, 10 mai 2003.

Electrons, phonons and their interactions in semiconductor and metal nano-structures,

G. Bachelier,

Institut d'optique, Serrano 121, 28006 Madrid, Espagne, 9 février 2004.

Cinquième partie

RÉFÉRENCES

Bibliographie

- [1] *Chronological Scientific Tables*,
Maruzen, Tokyo, 1991. 4.3
- [2] G.B. Arfken and H.J. Weber,
Mathematical Methods for Physicists,
Academic Press, San Diego, 2001. 5.1.1, 5.2.2, 5.2.3, 6.3.4
- [3] K. Arya and R. Zeyher,
Light Scattering in Solids IV,
Springer-Verlag, Berlin, 1984. 5.2.2, 5.2.4, 5.2.5, 5.10
- [4] G. Bachelier and A. Mlayah,
Surface Plasmon mediated Raman Scattering in metal nanoparticles,
Phys. Rev. B. **69** (2004), 205408. 6.3.2
- [5] G. Bachelier, A. Mlayah, M. Cazayous, J. Groenen, A. Zwick, H. Carrière, E. BedelPereira, A. Arnoult, A. Rocher, and A. Ponchet,
Resonant Raman Scattering in GaAsN : mixing, localization and impurity-band formation,
Phys. Rev. B. **67** (2003), 205325. 5
- [6] J. Bardeen and W. Shockley,
Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals,
Phys. Rev. **80** (1950), 72. 1.5
- [7] J.-P. Barnes, A. K. Petford-Long, R. C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suárez-García, C. N. Afonso, and D. Hole,
Structural studies of Ag nanocrystals embedded in amorphous Al₂O₃ grown by pulsed laser deposition ,
Nanotechnology **13** (2002), 465. 6.4.2, 6.11, 6.4.4, 6.16
- [8] H. Blitz and W. Kreiss,
Phonon Dispersion Relations in Insulators,
Springer, Berlin, 1979. 2.2.1
- [9] P.A. Bobbert and J. Vlieger,
Light scattering by a sphere on a substrate,
Phys. A **137** (1986), 209. 6.4.1

- [10] S. Bose,
Planck's Law and the Hypothesis of Light Quanta,
Z. Phys. **26** (1924), 178. 1.5
- [11] H. Carrère,
Conception, élaboration et caractérisation de structures à puits quantiques GaInAsN/GaAs pour des composants optoélectroniques émettant à 1,3 μm , Ph.D. thesis,
Université Paul Sabatier (France), 2002. 2.1, 2.1.1
- [12] M. Cazayous,
Interférences Raman et nanostructures, Ph.D. thesis,
Université Paul Sabatier (France), 2002. (document), 3.2.3
- [13] M. Cazayous, J. Groenen, J. R. Huntzinger, G. Bachelier, A. Zwick, A. Mlayah, E. Bedel-Pereira, F. Negri, H. Carrère, N. Bertru, C. Paranthoen, and O. Dehaese,
Electron-acoustic phonon interaction in a single quantum dots layer : Acoustic mirror and cavity effects,
Phys. Rev. B **69** (2004), 125323. 3.2.3
- [14] M. Cazayous, J. Groenen, J. R. Huntzinger, A. Mlayah, and O. G. Schmidt,
Spatial correlations and Raman scattering interferences in self-assembled quantum dot multilayers,
Phys. Rev. B **64** (2001), 33306. 2, 2.2.1, 2.2.2, 3.2.2, 3.2.2, 3.2.3
- [15] M. Cazayous, J. Groenen, A. Zwick, A. Mlayah, R. Carles, J. L. Bischoff, and D. Dentel,
Resonant Raman scattering by acoustic phonons in self-assembled quantum-dot multilayers : From a few layers to superlattices,
Phys. Rev. B **66** (2002), 195320. 2.2.2, 3.1
- [16] M. Cazayous, J. R. Huntzinger, J. Groenen, A. Mlayah, S. Christiansen, H. P. Strunk, O. G. Schmidt, and K. Eberl,
Resonant Raman scattering by acoustical phonons in Ge/Si self-assembled quantum dots : Interferences and ordering effects,
Phys. Rev. B **62** (2000), 7243. 2, 2.2.1, 2.2.2, 3.2.2
- [17] H. M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas, and J. F. Geisz,
Nitrogen-induced levels in GaAs_{1-x}N_x studied with resonant Raman scattering,
Phys. Rev. B **61** (2000), 13687. 2.1.3
- [18] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg,
Processus d'interaction entre photon et atomes,
InterEditions/Editions du CNRS, Paris, 1988. 1.2

- [19] A. Courty, I. Lisiecki, and M. P. Pileni,
Vibration of self-organized silver nanocrystals,
J. Chem. Phys. **116** (2002), 8074. II, 6, 6.1, 6.1, 6.3.1, 6.3.1, 6.4.1, 6.4.1,
6.10, 6.4.2
- [20] A.J. Cox, A.J. DeWeerd, and J. Linden,
An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections,
Am. J. Phys **70** (2002), 620. 2
- [21] N. del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis,
Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles,
J. Chem. Phys. **110** (1999), 11484. 6, 6.3.1, 6.3.1, 6.4, 6.3.3, 6.3.3, 6.4.1,
6.4.1
- [22] G. Dolling,
Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids,
IAEA, Vienna, 1963. 1.4
- [23] W. Drexel,
First-principles calculation of the thermal properties of silver,
Z. Phys. **255** (1972), 281. 4.5
- [24] V.A. Dubrovskiy and V.S. Morozhnik,
Phys. Solid Earth **17** (1981), 494. 5.3.3
- [25] E. Duval,
Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere : Selection rules,
Phys. Rev. B **46** (1992), 5795. II, 6.1, 6.2
- [26] E. Duval, H. Portales, L. Saviot, M. Fujii, K. Sumitomo, and S. Hayashi,
Spatial coherence effect on the low-frequency Raman scattering from metallic nanoclusters,
Phys. Rev. B **63** (2001), 75405. 6, 6.3.4
- [27] A. Einstein,
Quantentheorie des einatomigen idealen Gases,
Sitzber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. **1924** (1924), 261. 1.5
- [28] H. Frölich,
Proc. Roy. Soc. A **160** (1937), 230. 1.5
- [29] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, and K. Yamamoto,
Low-frequency Raman scattering from small silver particles embedded in SiO₂ thin films,
Phys. Rev. B **44** (1991), 6243. II, 6, 6.1, 6.3.4

- [30] J. I. Gersten, D. A. Weitz, T. J. Gramila, and A. Z. Genack,
Inelastic Mie scattering from rough metal surfaces : Theory and experiment,
Phys. Rev. B **22** (1980), 4562. II, 6, 6.3.1, 6.3.1, 6.3.1, 6.3.3
- [31] J. Gonzalo, R. Serna, J. Solís, D. Babonneau, and C. N. Afonso,
Morphological and interaction effects on the surface plasmon resonance of metal nanoparticles,
J. Phys. **15** (2003), 3001. 5.2.1, 5.2, 6.4.2, 6.12, 6.4.2, 6.17, 6.4.4
- [32] J. Groenen, A. Mlayah, R. Carles, A. Ponchet, A. Le Corre, and S. Sallaün,
Strain in InAs islands grown on InP(001) analysed by Raman spectroscopy,
Appl. Phys. Lett. **69** (1996), 943. 3.2.3
- [33] F. Hache, D. Richard, and C. Flytzanis,
Optical nonlinearities of small metal particles : surface mediated resonance and quantum size effects,
Journ. Opt. Soc. Am. B **3** (1986), 1647. 5.1.1, 5.1.1, 5.1.1
- [34] S. Hla, L. Bartels, G. Meyer, and K. Rieder,
Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip : Towards Single Molecule Engineering,
Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 2777. (document)
- [35] M. Holt, Z. Wu, H. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen, and T.-C. Chiang,
Determination of Phonon Dispersions from X-Ray Transmission Scattering : The Example of Silicon,
Phys. Rev. Lett. **83** (1999), 3317. 1.4, 1.4
- [36] R. Hooke,
De Potentia restitutiva,
London, 1678. 1.4
- [37] H. Hovel, S. Fritz, A. Hilgerand U. Kreibig, and M. Vollmer,
Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping,
Phys. Rev. B **48** (1993), 18178. 5.1.2, 5.1.2, 5.1, 5.2.4, 5.2.6, 6.3.3
- [38] J.-R. Huntzinger,
Interactions électrons-phonons dans les puits et boites quantiques de semiconducteurs. Une étude par spectrométries optiques, Ph.D. thesis,
Université Paul Sabatier (France), 2000. (document)
- [39] J. R. Huntzinger, J. Groenen, M. Cazayous, A. Mlayah, N. Bertru, C. Paranthoen, O. Dehaese, H. Carrère, E. Bedel, and G. Armelles,

- Acoustic-phonon Raman scattering in InAs/InP self-assembled quantum dots*,
Phys. Rev. B **61** (2000), 10547. 3.1
- [40] M. Ikezawa, T. Okuno, Y. Masumoto, and A. A. Lipovskii,
Complementary detection of confined acoustic phonons in quantum dots by coherent phonon measurement and Raman scattering,
Phys. Rev. B **64** (2001), 201315. 6.4.4
- [41] O. Jepsen, D. Glötzel, and A.R. Mackintosh,
Potentials, band structures and Fermi surfaces in the noble metals,
Phys. Rev. B. **23** (1981), 2684. 4.1, 4.1, 4.2
- [42] P.B. Johnson and R.W. Christy,
Optical constants of the noble metals,
Phys. Rev. B **6** (1972), 4370. 4.2.2, 4.3, 4.2.3, 4.4, 4.2.4, 5.2.6, III
- [43] P. R. C. Kent and A. Zunger,
Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys,
Phys. Rev. B **64** (2001), 115208. 2.1.3, 2.1.3, 2.2.1, 2.2.1, 2.9
- [44] F. S. Khan and P. B. Allen,
Deformation potentials and electron-phonon scattering : Two new theorems,
Phys. Rev. B **29** (1984), 3341. 1.5, 6.3.3
- [45] P.A. Knipp and T.L. Reinecke,
Coupling between electrons and acoustic phonons in semiconductor nanostructures,
Phys. Rev. B **52** (1995), 5923. 6.3.4
- [46] G. Lamé,
Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides,
Paris, 1852. 1.4
- [47] 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,
Phys. Rev. Lett. **80**, pages = (1998). 5.2.4
- [48] J. Lindhard and K. Dan,
Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd **28** (1954), 8. 4.2.2
- [49] A.E.H. Love,
A treatise on the mathematical theory of elasticity,
Dover Publication, New York, 1944. 1.4, 1.4, 1.4, 3.2.1, 4.3, 5.3, 5.3.1

- [50] T. Mattila, S. Wei, and A. Zunger,
Localization and anticrossing of electron levels in GaAs_{1-x}N_x alloys,
Phys. Rev. B **60** (1999), 11245. 2.1.3, 2.7
- [51] J.G. Meijer and D. Polder,
Physica **19** (1953), 255. 1.5
- [52] N.D. Mermin,
Lindhard dielectric function in the relaxation time approximation,
Phys. Rev. B **1** (1970), 2362. 4.2.3
- [53] H.T.C. Meyer,
Phys. Rev **112** (1958), 298. 1.5
- [54] G. Mie,
Ann. Phys. **25** (1908), 377. 5.2.4, 2
- [55] M.I. Mishchenko, L.D. Travis, and A.A. Lacis,
Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles,
Cambridge University Press, Cambridge, 2002. 6.2
- [56] A. Mlayah, R. Grac, G. Armelles, R. Carles, A. Zwick, and F. Briones,
Observation of Standing Acoustic Waves by Resonant Raman Scattering,
Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4119. 2, 2.1.3, 2.2.1, 2.2.2
- [57] A. Mlayah, J. R. Huntzinger, G. Bachelier, R. Carles, and A. Zwick,
Confinement of electronic states in ultimately narrow GaAs/GaP quantum wells,
Phys. E **17** (2003), 204. 2, 3.2.3
- [58] R.A. Molina, D. Weinmann, and R.A. Jalabert,
Oscillatory size dependence of the surface plasmon linewidth in metallic nanoparticles,
Phys. Rev. B **65** (2002), 155427. 5.2.6, 5.2.6, 5.2.6
- [59] M. Montagna and R. Dusi,
Raman scattering from small spherical particles,
Phys. Rev. B **52** (1995), 10080. II, 6.3.1
- [60] D.B. Murray and L. Saviot,
Phonons in an inhomogeneous continuum : Vibrations of an embedded nanoparticle,
Phys. Rev. B **69** (2004), 2004. 5.3.3, 5.3.3
- [61] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama,
Jpn. J. appl. Phys. **34** (1995), L797. 2
- [62] Navier,
Memoire de l'académie des sciences,
Paris, 1827. 1.4

- [63] A. Nelet, A. Crut, A. Arbouet, N. Del Fatti, F. Vallee, H. Portales, L. Saviot, and E. Duval,
Acoustic vibrations of metal nanoparticles : high order radial mode detection,
Applied Surface Science **226** (2004), 209. II, 6.3.1, 6.3.1
- [64] G. Nilsson and G. Nelin,
Study of the Homology between Silicon and Germanium by Thermal-Neutron Spectrometry,
Phys. Rev. B. **6** (1972), 3777. 1.4
- [65] E.D. Palik,
Handbook of optical constants of solids,
Academic press, Orlando ;London ;Toronto, 1985. 4.2.2, 4.3
- [66] B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, and M. Broyer,
Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted Raman scattering,
Phys. Rev. B **60** (1999), 17107. II, 6, 6.3.4, 6.4.3, 6.4.3
- [67] J.P. Perez, R. Carles, and R. Fleckinger,
Électromagnétisme. Fondements et applications,
Masson, Paris, 1996. 4.2.1, 4.2.5, 4.2.5
- [68] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz,
Nitrogen-Activated Transitions, Level Repulsion, and Band Gap Reduction in GaAs_{1-x}N_x with x < 0.03,
Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 3312. 2.1.2, 2.4
- [69] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. del Fatti, and F. Vallée,
Resonant Raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles,
J. Chem. Phys. **115** (2001), 3444. II, 6, 6.1, 6.3.1, 6.3.1, 6.5, 6.3.3, 6.3.3, 6.4.1, 6.4.1, 6.4.3
- [70] T. Prokofyeva, T. Sauncy, M. Seon, M. Holtz, Y. Qiu, S. Nikishin, and H. Temkin,
Raman studies of nitrogen incorporation in GaAs_{1-x}N_x,
Appl. Phys. Lett. **73** (1998), 1409. 2.1.1
- [71] C.V. Raman,
The molecular scattering of light,
Nobel Lectures (1930), 267. 1.1

- [72] C.E. Román-Velásquez, C. Noguez, and R.G. Barrera,
Substrate effects on the optical properties of spheroidal nanoparticles,
Phys. Rev. B **61** (2000), 10427. 6.4.1
- [73] T. Ruf,
Phonon Raman Scattering in Semiconductors, Quantum Wells and Superlattices,
Springer-Verlag, Berlin, 1998. 3.2.2
- [74] V. F. Sapega, V. I. Belitsky, A. J. Shields, T. Ruf, M. Cardona, and K. Ploog,
Resonant one-acoustic-phonon Raman scattering in multiple quantum wells,
Solid. State Comm. **84** (1992), 1039. 2.2.2
- [75] M. Schmeits and L. Dambly,
Fast-electron scattering by bispherical surface-plasmon modes,
Phys. Rev. B **44** (1991), 12706. 6.4.2, 6.13
- [76] H. Schömig, S. Halm, A. Forchel, G. Bacher, J. Off, and F. Scholz,
Probing Individual Localization Centers in an InGaN/GaN Quantum Well,
Phys. Rev. Lett. **92** (2004), 106802. 2
- [77] M. J. Seong, A. Mascarenhas, and J. F. Geisz,
Gamma-L-X mixed symmetry of nitrogen-induced states in GaAs_{1-x}N_x probed by resonant Raman scattering,
Appl. Phys. Lett. **79** (2001), 1297. 2.1.1
- [78] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz,
Band Anticrossing in GaInNAs Alloys,
Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 1221. 2.1.2, 2.1.2, 2.1.3, 2.1.3
- [79] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, and C. Nauka,
Effect of nitrogen on the electronic band structure of group III-N-V alloys,
Phys. Rev. B **62** (2000), 4211. 2.1.2
- [80] I. Suemune, K. Uesugi, and W. Walukiewicz,
Role of nitrogen in the reduced temperature dependence of band-gap energy in GaNAs,
Appl. Phys. Lett. **77** (2000), 3021. 2.1.2
- [81] A. Taleb, V. Russier, A. Courty, and M.P. Pileni,
Collective optical properties of silver nanoparticles organized in two-

- dimensional superlattices*,
Phys. Rev. B **59** (1999), 13350. 6.4.1, 6.4.2
- [82] Y. P. Varshni,
Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors,
Physica **34** (1967), 149. 2.1.2
- [83] P. Verma, W. Cordts, G. Irmer, and J. Monecke,
Acoustic vibrations of semiconductor nanocrystals in doped glasses,
Phys. Rev. B **60** (1999), 5778. 6.4.4
- [84] C. Voisin,
Étude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques, Ph.D. thesis,
Université Paris XI Orsay (France), 2002. 6.4.1
- [85] K. von Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper,
New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance,
Phys. Rev. Lett. **45** (1980), 494. (document)
- [86] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan,
Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys,
J. Appl. Phys. **89** (2001), 5815. 2.1, 3.2.3
- [87] Lin.-Wang Wang,
Large-scale local-density-approximation band gap-corrected GaAsN calculations,
Appl. Phys. Lett **78** (2001), 1565. 2.2.1
- [88] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando,
Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992), L853. 2.1.2
- [89] Jianjun Xie, Stefano de Gironcoli, Stefano Baroni, and Matthias Scheffler,
First-principles calculation of the thermal properties of silver,
Phys. Rev. B **59** (1999), 965. 4.5
- [90] P.Y. Yu and M. Cardona,
Fundamentals of Semiconductors,
Springer-Verlag, Berlin, 1999. 1.2

Glossaire

- a_l : coefficient intervenant dans l'expression de la contrainte associée aux modes de vibration sphéroïdaux
- a_L : composante de la fonction j_L au plasmon (ω, L, M)
- $atan$: fonction arctangente
- A_l : composante de la solution *grad* dans les modes de vibration
- $\mathbf{a}_{\omega LM}$: modes normaux du champ électromagnétique
- \mathbf{A} : potentiel vecteur
- b_l : coefficient intervenant dans l'expression de la contrainte associée aux modes de vibration sphéroïdaux
- b_L : composante de la fonction j_L au plasmon (ω, L, M)
- b_{nlm}^+, b_{nlm} : opérateurs de création et d'annihilation des modes de vibration (n, l, m)
- $b_{\omega LM}^+, b_{\omega LM}$: opérateurs de création et d'annihilation des plasmons (ωLM)
- $b_{\Omega, \mathbf{Q}}^+, b_{\Omega, \mathbf{Q}}$: opérateurs de création et d'annihilation des phonons (Ω, \mathbf{Q})
- B_l : composante de la solution *rot* dans les modes de vibration
- \mathbf{B} : champ magnétique
- c : vitesse de la lumière $(2,99792458 \cdot 10^8 \text{m/s})$
- c_l : coefficient intervenant dans l'expression de la contrainte associée aux modes de vibration sphéroïdaux
- c_L : composante de la fonction n_L au plasmon (ω, L, M)
- cos : fonction cosinus
- C_l : composante de la solution *rotrot* dans les modes de vibration
- C_{MN} : constante de couplage $(V_{MN}(x) = C_{MN}\sqrt{x})$
- d : distance
- div : opérateur divergence
- d_l : coefficient intervenant dans l'expression de la contrainte associée aux modes de vibration sphéroïdaux
- d_N : distance entre atomes d'azote

- D** : champ de déplacement électrique
 e : charge de l'électron ($1.60217733.10^{-19}\text{C}$)
 e_0, e_1, e_2 : états électroniques
 e_k : état électronique de vecteur d'onde \mathbf{k}
 e_N, e_M : états électroniques
 E_+, E_- : transitions électroniques
 $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi$: vecteurs unitaires dans la base sphérique
E : champ électrique
 $\mathbf{E}_d, \mathbf{E}_i$: champ électrique du photon diffusé et incident
 f : distribution de Fermi-Dirac
 $g(\Omega)$: densité d'état de phonon
 $grad$: solution en gradient des équations d'onde
 g_s : coefficient de proportionnalité $\gamma(\omega, R) = \gamma_0 + g_s(\omega)v_F/R$
grad : opérateur gradient
 h : états de trou
 \hbar : constante de Planck ($1,055.10^{-34}\text{J.s}$)
 H : Hamiltonien
 H_{e-ph} : Hamiltonien d'interaction électron-photon
 H_{e-vib} : Hamiltonien d'interaction électron-vibration
 H_{pl-ph} : Hamiltonien d'interaction plasmon-photon
 H_{pl-vib} : Hamiltonien d'interaction plasmon-vibration
 \mathcal{I} : intensité détectée
 \mathcal{I}_S : intensité détectée côté Stokes
 j_l : fonction de Bessel sphérique
 \mathbf{j} : courant électrique volumique
 k_B : constante de Boltzmann ($1.3806503.10^{-23}\text{J/K}$)
 \mathbf{k} : vecteur d'onde de l'électron
 \mathbf{k}_F : vecteur d'onde de Fermi
 l, L : nombre quantique associé au moment cinétique
 l_N : longueur de localisation autour de l'azote
 m, M : nombre quantique associé au moment cinétique selon z
 m_e : masse de l'électron ($9.1093897.10^{-31}\text{kg}$)
 m_{eff} : masse effective de l'électron
 n_c : densité d'électrons de conduction
 n_l : fonction de Neumann sphérique
 $N(\Omega)$: population de phonon (Ω, \mathbf{Q})
 \mathbf{n} : normale à une surface
 p : désignation d'un motif
 p_l : coefficient intervenant dans l'expression de la contrainte associée aux modes de vibration torsionnels
 \mathcal{P} : probabilité de transition

- \mathbf{p} : opérateur quantité de mouvement
 \mathbf{P} : polarisation volumique
 $\mathbf{P}_{\omega LM}$: polarisation volumique du plasmon (ωLM)
 q_{ex}, q_{in} : norme du vecteur d'onde du champ électromagnétique extérieur et intérieur
 q_i, q_d : norme du vecteur d'onde des photons incident et diffusés
 Q : norme du vecteur d'onde des phonons
 Q_i : norme du vecteur d'onde dans la couche i
 Q_l, Q_t : vecteur d'onde longitudinal et transverse
 \mathbf{q} : vecteur d'onde du champ électromagnétique
 $\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_d$: vecteur d'onde des photons incident et diffusés
 \mathbf{Q} : vecteur d'onde des phonons
 $\mathbf{Q}_{//}, \mathbf{Q}_{\perp}$: vecteur d'onde parallèle et perpendiculaire à une surface
 r, θ, ϕ : coordonnées sphériques
 rot : solution en rotationnel des équations d'onde
 $rotrot$: solution en rotationnel de rotationnel des équations d'onde
 R : rayon
 R_c : rayon de la cavité
 \mathbf{r} : vecteur position
 \mathbf{r}_i : position de l'atome i
 \mathbf{r}_p : position du motif p
 \mathbf{rot} : opérateur rotationnel
 sin : fonction sinus
 \mathcal{S} : surface
 t : temps
 tan : fonction tangente
 T : température
 $U_i(\Omega)$: amplitude du déplacement du phonon (Ω) dans la couche i
 $U_s(\Omega)$: amplitude du déplacement du phonon (Ω) dans le substrat
 \mathbf{u}_{nlm} : modes normaux de vibration
 \mathbf{U} : déplacement d'un élément de volume dV
 \mathbf{U}_{nlm} : déplacement associé au phonon (n, l, m)
 $\mathbf{U}_{\Omega, \mathbf{Q}}$: déplacement associé au phonon (Ω, \mathbf{Q})
 v_F : vitesse de Fermi
 v_l, v_t : vitesse longitudinale et transverse
 \mathcal{V} : volume de quantification
 \mathcal{V}_s : volume du substrat
 V : potentiel scalaire
 V_{e-vib} : potentiel déformation
 V_{MN} : potentiel de couplage entre les états e_M, e_N
 x : composition en azote

- x, y, z : coordonnées cartésiennes
 $X_{\omega L}$: pourcentage du mode normal associé au champ électromagnétique et contenu dans la particule
 Y_{lm} : harmoniques sphériques
 $z_{i/i+1}$: position de l'interface entre les couches i et $i + 1$
 z_l : combinaison de fonction de Bessel sphériques (j_l et n_l)
- α, β : coefficients
 α_{nl} : racine des fonctions de Bessel sphériques
 χ : susceptibilité diélectrique
 χ^{intra} : susceptibilité diélectrique intrabande
 χ^{inter} : susceptibilité diélectrique interbande
 χ_0^{inter} : susceptibilité diélectrique interbande à fréquence nulle
 δ : distribution de Dirac
 δ_{nlm} : modulation par le mode de vibration (n, l, m)
 Δ : opérateur laplacien
 Δ_L : discriminant intervenant dans le calcul des plamons
 ϵ_{\pm} : énergie des transitions électroniques E_{\pm}
 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$: énergie des états électroniques e_0, e_1, e_2
 ϵ_F : énergie de Fermi
 ϵ_g : énergie du gap
 ϵ_k : énergie de l'état électronique de vecteur d'onde \mathbf{k}
 ϵ_M, ϵ_N : énergie des états électroniques e_M, e_N
 ϵ_{nl} : énergie des états électroniques (n, l, m)
 ϵ : constante diélectrique
 ϵ_0 : permittivité du vide ($8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$)
 ϵ_1, ϵ_2 : partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique
 $\epsilon_{ex}, \epsilon_{in}$: constante diélectrique extérieure et intérieure
 ϵ_{exp} : constante diélectrique expérimentale
 ϵ_{ij} : composantes du tenseur déformation
 $\langle \epsilon \rangle_{\omega L}$: valeur moyenne de la constante diélectrique
 $\epsilon_{\Omega, \mathbf{Q}}$: la polarisation des phonons (Ω, \mathbf{Q})
 γ : amortissement de Drude
 γ_0 : amortissement de Drude dans le massif
 Γ_0 : amortissement des états de plasmon dans le massif
 Γ_1, Γ_2 : amortissement des états électroniques e_1, e_2
 Γ_{nl} : amortissement des modes de vibration (n, l, m)
 $\Gamma_{\omega L}$: amortissement des états de plasmon (ω, L, M)
 λ : coefficient de Lamé ou longueur d'onde
 μ : coefficient de Lamé

- μ_0 : perméabilité du vide
- ω : pulsation du champ électromagnétique
- ω_i, ω_d : pulsation des photons incidents et diffusés
- ω^{inter} : pulsation seuil des transitions interbandes
- $\omega_{LO}, \omega_{LVM}$: pulsation des pics *LO* et *LVM*
- ω_p : pulsation plasma
- ω'_p : pulsation plasma écrantée
- Ω : pulsation des phonons
- $\Omega_{l,max}, \Omega_{t,max}$: pulsation des phonons longitudinaux et transverses de bord de zone
- Ω_{nl} : pulsation des phonons (n, l, m)
- ϕ : phase des phonons à l'origine
- ϕ_i : phase à l'origine du phonon (Ω) dans la couche i
- ψ_1, ψ_2 : fonction d'onde des états électroniques e_1, e_2
- ψ_{nlm} : fonction d'onde des états électroniques confinés n, l, m
- ρ : masse volumique
- ρ_{etr} : charge volumique étrangère au milieu
- ρ_m : charge volumique de polarisation
- ρ_s : masse volumique du substrat
- σ_{ij} : composantes du tenseur des contraintes
- σ_m : charge surfacique de polarisation
- τ_{nl} : temps de relaxation des modes de vibration (n, l, m)

Résumé

La spectrométrie Raman, mettant en jeu des phonons de longueur d'onde nanométrique, est une technique de choix pour l'étude des nanostructures. Elle met en évidence les effets de localisation ou de mélange des états électroniques. La cohérence spatiale des modes de vibration, à l'origine du phénomène d'interférence Raman, permet quant à elle de sonder de la structuration spatiale de la matière, tant d'un point de vue électronique qu'acoustique, ouvrant ainsi la voie vers des dispositifs de caractérisation intégrés.

La spécificité de l'approche développée dans ce manuscrit réside dans la comparaison entre mesures et calculs de la section efficace de diffusion Raman. Elle apporte une compréhension quantitative des fréquences mais aussi des intensités des pics mesurés. Ainsi, cette démarche a permis d'identifier un nouveau mécanisme de couplage phonon-plasmon qui s'est avéré être le mécanisme dominant la diffusion Raman basses fréquences dans les nanoparticules métalliques.

Abstract

The Raman spectroscopy, involving phonons with nanometric wavelengths, is a powerful technique for investigating nanostructures. It evidences the localisation or mixing effects associated with the electronic states. On the other hand, the spatial coherence of the vibrational modes, at the origin of Raman interferences, allows to probe both electronic and acoustic properties.

The approach developed in this manuscript lies in the comparison between measurements and scattering cross section calculations. It gives a quantitative understanding of both frequencies and intensities of observed Raman features. This approach allowed to identify a new coupling mechanism between plasmons and phonons which indeed dominates the low-frequency Raman scattering in metal nano-particles.

Mots clés

Photon, phonon, électron, plasmon,
Confinement, localisation, mélange,
Mécanisme de couplage, section efficace de diffusion,
Spectrométrie optique, diffusion Raman, caractérisation.