



HAL
open science

Dynamique de la réponse optique non-linéaire ultra-rapide d'une assemblée de nanoparticules d'or

Yannick Guillet

► **To cite this version:**

Yannick Guillet. Dynamique de la réponse optique non-linéaire ultra-rapide d'une assemblée de nanoparticules d'or. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00273002

HAL Id: tel-00273002

<https://theses.hal.science/tel-00273002>

Submitted on 14 Apr 2008

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

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

THÈSE DE DOCTORAT PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE TITRE DE

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité : Physique

Présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2007 par :

Yannick GUILLET

**Dynamique de la réponse optique non-linéaire
ultra-rapide d'une assemblée de
nanoparticules d'or**

Devant le jury composé de :

| | | |
|--------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| M. Vitaly Gusev | Université du Maine - Le Mans | Rapporteur |
| M. Fabrice Vallée | CNRS - Université Lyon 1 | Rapporteur |
| Mme. Valérie Halté | Université Louis Pasteur - Strasbourg | Examinatrice |
| Mme. Agnès Maitre | Université Paris 6 | Examinatrice |
| M. Bruno Palpant | Université Paris 6 | Co-directeur de thèse |
| M. Bernard Perrin | CNRS - Université Paris 6 | Directeur de thèse |

À Marie-Thérèse Rezé

Remerciements

M. Jacques Lafait et Mme. Claudine Noguera, respectivement directeur du Laboratoire d'Optique des Solides et directrice de l'Institut des NanoSciences de Paris, m'ont successivement permis de réaliser ce travail au sein de leur laboratoire et je les en remercie.

Un très chaleureux et amical remerciement à Bruno Palpant, qui a bien voulu m'accueillir et m'encadrer au cours de ces trois années. Il a été d'une disponibilité sans faille du premier au dernier jour de ce long labeur, alors même que, ces derniers mois, ses nuits étaient fréquemment écourtées par un certain Bastien ! Par la confiance qu'il m'a accordée, il m'a aussi laissé libre de prendre beaucoup d'initiatives, que celles-ci se soient révélées fructueuses ou non... Cela m'a permis, me semble-t-il, de devenir progressivement plus autonome. Enfin, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la patience dont il a fait preuve, pour sa bonne humeur et son sens de l'humour. Encore une fois, Bruno, merci pour m'avoir accompagné et soutenu durant ces trois années.

Merci à Solange Debrus pour m'avoir encadré pendant mon stage de DEA et pour avoir accepté de diriger ma thèse durant ma première année. Sa rigueur scientifique exemplaire et sa disponibilité m'ont été d'une précieuse aide pour m'immerger dans ce sujet de recherche qui allait par la suite devenir le sujet de ma thèse. Solange, je te souhaite une bonne et heureuse retraite.

Merci aussi à Bernard Perrin d'avoir accepté de prendre la suite de Solange Debrus pour diriger ma thèse. Je lui suis reconnaissant de la disponibilité dont il a fait preuve, et ce même jusqu'à une heure avancée et malgré ses diverses responsabilités. En raison de sa gentillesse et de sa grande culture scientifique, c'est toujours avec grand plaisir que je le sollicitais. Merci Bernard et bon courage pour les tâches qui t'attendent dans les mois qui viennent.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mme. Valérie Halté, Mme. Agnès Maitre, M. Vitaly Gusev et M. Fabrice Vallée pour s'être intéressé à mon travail et avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je leur suis reconnaissant du temps qu'ils ont passé à lire ce manuscrit et de leurs remarques qui m'ont permis d'éclaircir certains aspects de ce dernier.

Je remercie Eric Charron pour tout le travail qu'il a accompli lors de la phase finale du développement expérimental, durant ma dernière année de thèse. Mettre en place une expérience relève parfois d'un parcours du combattant, chaque avancée étant le fruit d'un long et minutieux travail. Sa gentillesse et sa persévérance m'ont été d'une grande aide au cours de ces longues journées

passées dans le noir d'une salle d'expériences. Merci Eric et bonne chance pour les développements futurs.

Je remercie également Dominique Prot pour son extrême gentillesse et sa disponibilité. L'ensemble des calculs de champ électromagnétique au sein des nanoparticules est le fruit de son travail et constitue un ingrédient essentiel dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

Ces trois années passées sur le campus Boucicaut ont été pour moi l'occasion de croiser bon nombre de doctorants, et de partager avec eux aussi bien l'insouciance d'un début de thèse (où l'on se dit que trois ans c'est long...) que l'anxiété lorsque la fin approche, en passant par les doutes et les joies inhérents à un travail de si longue haleine. Je tiens particulièrement à saluer Alain Stephen Mouketou Missono, mon voisin de bureau durant ma première année, qui s'est depuis rapproché de sa famille et à qui je souhaite de s'épanouir dans sa nouvelle vie. J'exprime aussi toute ma reconnaissance envers Majid Rashidi-Huyeh. Lorsque j'ai commencé ma thèse, Majid a toujours été prêt à prendre de son temps pour répondre à mes questions et me permettre ainsi de m'immerger plus rapidement dans mon sujet. Ces échanges se sont poursuivis tout au long de ma thèse, et ce de façon toujours très constructive. Merci encore une fois Majid et j'espère que tu réussiras à poursuivre ta carrière de chercheur là où tu en as envie dans les années qui viennent.

Ce travail n'aurait pu être possible sans les compétences et le savoir-faire d'un grand nombre de personnes. Je tiens donc ici à leur exprimer ma reconnaissance, en particulier à Valérie Guézo pour sa gentillesse et sa disponibilité, à Serge Vincent pour son professionnalisme dans la mise en place de la structure de base du programme d'acquisition de l'expérience, me permettant par la suite de l'adapter aux nouveaux besoins, à Michèle Jacquet et à Mélanie Escudier pour leur disponibilité et la qualité des cristaux qu'elles nous ont fournis, à Francis Breton et Sébastien Royer pour leur aide ponctuelle en électronique, à Bernard Démarets pour son apport mécanique et à Michel Krawczyk du CCRE et Philippe Depondt pour leurs précieux conseils en programmation.

Salutations amicales à Laurent Belliard avec qui j'ai apprécié de passer le plus clair de mon temps dans l'obscurité de la salle d'expérience. Sa simplicité, sa bonne humeur et ses talents d'expérimentateur hors-pair en font le compagnon de travail idéal. Merci aussi à Emmanuel Peronne pour ses conseils expérimentaux à l'époque où le dispositif n'en était encore qu'à ses balbutiements.

Je tiens à remercier René-Jean Champeau pour son formidable cours d'optique lorsque j'étais en maîtrise et qui fait parti des quelques personnes rencontrées au cours de mes études à m'avoir donné envie de poursuivre dans cette voie. Sa passion pour cette matière et la physique en général ne se percevait pas seulement pendant ses cours, mais aussi au cours des innombrables discussions que nous avons pu avoir depuis. Ceux qui n'ont pas eu la chance de profiter de ses talents pédagogiques pourront toujours se rattraper lorsque le livre d'optique qu'il mûrit depuis tant d'années paraîtra dans les prochains mois.

La vie d'un thésard, c'est une bonne partie de son temps dans le noir d'une salle d'expérience ou en solitaire dans son bureau, mais c'est aussi tout le reste une fois le seuil du laboratoire franchi. Ces années n'auraient pu être aussi agréables sans la présence (proche ou lointaine) de mes défenseurs préférés de la fourme de Montbrison (sa qualité, son onctuosité et les succulents crousti-fondants auxquels elle donne naissance renvoie au rang de piètre fromage les fourmes d'Ambert ou d'Yssingeaux!) que sont Tomalito - avec qui je ne compte plus les pauses cafés ni les rires intempestifs sur la terrasse de Boucicaud -, Titou - fraîchement converti en maître de conférences et hardi défenseur du Pot Pourri auquel je m'excuse de n'avoir pas encore apporté ma contribution -, Chamois - futur cuistot du crew et en attendant roi du rôti de porc au pruneaux et du gratin de pomme de terre -, Benal - globetrotter en train de glaner des pépites en Argentine et dont la sensibilité me manque depuis son départ - et Oliivié - compagnon de fortune et d'infortune au quotidien durant ma thèse, écrivain au style et à la sensibilité inégalable et Ivryote encore pour de longues années -.

Je tiens à remercier ma famille, niortaise et montpellieraine (banane), pour son soutien sans faille au cours de toutes ces années. Ces derniers mois n'ont pas été de tout repos, pour moi mais aussi pour eux (occasionnant même des nuits blanches pour certain(e)s, mais je ne donnerai pas de nom). Un infini merci pour votre amour et votre soutien.

Merci enfin Mi Pandita pour tout ce que tu m'apportes au quotidien depuis maintenant plus d'un an.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 13 |
| 1 Réponse optique linéaire d'une assemblée de nanoparticules | 17 |
| 1.1 Propriétés optiques des métaux nobles à l'état massif | 18 |
| 1.1.1 Structure de bandes | 18 |
| 1.1.2 Vibrations du réseau | 21 |
| 1.1.3 Fonction diélectrique du métal | 22 |
| 1.1.4 Contribution intrabande à la fonction diélectrique | 23 |
| 1.1.5 Contribution interbande à la fonction diélectrique | 29 |
| 1.2 Réponse optique d'un métal noble confiné à l'échelle nanométrique | 30 |
| 1.2.1 Résonance de plasmon de surface (RPS) | 31 |
| 1.2.2 Caractéristiques de la RPS et dépendance vis-à-vis de différents paramètres intrinsèques | 33 |
| 1.3 Propriétés optiques linéaires d'une assemblée de nanoparticules | 38 |
| 1.3.1 Influence de la concentration métallique | 38 |
| 1.3.2 Théorie de milieu effectif | 41 |
| 1.3.3 Approche alternative : modèle de diffusion multiple dépendante | 43 |
| 1.3.4 Influence de l'arrangement spatial des nanoparticules | 45 |
| 2 Calcul de la réponse optique d'un milieu nanocomposite hors-équilibre | 47 |
| 2.1 Régime athermal aux temps courts | 48 |
| 2.1.1 Probabilité d'occupation des états électroniques f et équation de Boltzmann | 48 |
| 2.1.2 Revue des modèles existants | 49 |
| 2.1.3 Expression des différents termes intervenant dans l'équation de Boltzmann | 51 |
| 2.2 Calcul de la réponse optique | 59 |
| 2.2.1 Fonction diélectrique d'une nanoparticule | 59 |
| 2.2.2 Fonction diélectrique du matériau nanocomposite : théorie de milieu effectif | 66 |
| 2.2.3 Transmission de l'échantillon : modèle multi-couche | 66 |
| 2.3 Validation du modèle en régime athermal | 67 |
| 2.3.1 Régime athermal dans l'argent | 67 |
| 2.3.2 Régime athermal dans un film mince d'or | 71 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 2.4 | Effet du confinement spatial sur les valeurs des paramètres ajustables | 74 |
| 2.5 | Raccordement du modèle pour le régime athermal au modèle à trois températures | 76 |
| 2.5.1 | Modèle à trois températures | 78 |
| 2.5.2 | Modèle à trois températures modifié | 80 |
| 2.5.3 | Continuité de l'énergie contenue dans le gaz d'électrons au temps τ_{th} | 82 |
| 2.6 | Comparaison avec les résultats obtenus en régime thermal | 83 |
| 2.6.1 | Cadre du calcul | 83 |
| 2.6.2 | Modèle TH vs modèle ATH : influence sur l'amplitude de $\Delta u_e(\tau)$ | 84 |
| 2.6.3 | Modèle TH vs modèle ATH : influence sur la dynamique de $\Delta u_e(\tau)$ | 85 |
| 2.6.4 | Modèle $ATH-TH$ vs modèle ATH : influence de la matrice sur la dynamique de $\Delta u_e(\tau)$ | 86 |
| 3 | Réalisation d'un dispositif pompe-sonde résolu spectralement | 91 |
| 3.1 | Principe d'une expérience pompe-sonde | 92 |
| 3.2 | Développement expérimental prévu | 94 |
| 3.2.1 | Apport de l'interférométrie | 94 |
| 3.2.2 | Développement expérimental au cours de ma thèse | 95 |
| 3.2.3 | Sensibilité du dispositif interférométrique | 97 |
| 3.3 | Laser femtoseconde amplifié | 97 |
| 3.3.1 | Oscillateur femtoseconde | 97 |
| 3.3.2 | Amplification des impulsions | 101 |
| 3.4 | Génération et caractérisation d'un continuum de lumière blanche | 103 |
| 3.4.1 | Principaux mécanismes physiques à l'origine du continuum | 103 |
| 3.4.2 | Réalisation expérimentale | 105 |
| 3.4.3 | Caractérisation | 107 |
| 3.5 | Dispositif pompe-sonde résolu spectralement : mesure de la transmission différentielle | 109 |
| 3.6 | Détection et acquisition | 112 |
| 3.6.1 | Principe de la spectro-imagerie | 112 |
| 3.6.2 | Acquisition simultanée des spectres de la sonde et de la référence | 113 |
| 3.6.3 | Caractéristiques techniques du spectromètre | 114 |
| 3.6.4 | Caméra CCD | 114 |
| 3.6.5 | Acquisition | 115 |
| 3.7 | Limites du dispositif | 115 |
| 4 | Etude expérimentale de films minces Au:SiO₂ - influence de la fraction volumique en or | 117 |
| 4.1 | Description des films minces nanocomposites Au:SiO ₂ étudiés | 118 |
| 4.1.1 | Elaboration et caractéristiques morphologiques | 118 |
| 4.1.2 | Propriétés optiques linéaires | 119 |
| 4.2 | Description d'un résultat expérimental typique | 120 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 4.2.1 | Conditions expérimentales et mesure | 120 |
| 4.2.2 | Principales caractéristiques du signal | 122 |
| 4.3 | Modification des interactions électromagnétiques entre particules aux temps courts . | 123 |
| 4.3.1 | Caractérisation de l'excitation | 124 |
| 4.3.2 | Résultats expérimentaux | 125 |
| 4.3.3 | Modification de la contribution intrabande | 125 |
| 4.3.4 | Excitation sélective d'une fraction des nanoparticules | 129 |
| 4.4 | Influence de la fraction volumique en or sur la réponse optique non-linéaire aux temps longs | 138 |
| 4.4.1 | Dispositif expérimental | 138 |
| 4.4.2 | Conditions d'excitation et de détection | 139 |
| 4.4.3 | Principe du calcul | 139 |
| 4.4.4 | Transmissions différentielles mesurées et simulées | 140 |
| 4.4.5 | Influence de p sur les temps caractéristiques de la relaxation de $\Delta T / T_0$. . . | 142 |
| | Conclusion générale | 147 |
| | Bibliographie | 149 |

Introduction générale

En 1908, G. Mie publie un article dans le journal *Annalen der Physik* où il présente la réponse optique linéaire d'une solution colloïdale constituée de nanoparticules de métaux nobles [1] : le confinement de ces métaux à l'échelle nanométrique fait apparaître une résonance dans le spectre de leur section efficace d'absorption, communément appelée depuis lors résonance de plasmon de surface (RPS). Cette propriété n'est pas spécifique à ces solutions colloïdales mais est valable dès lors que des nanoparticules de métaux nobles sont dispersées au sein d'une matrice diélectrique (liquide ou solide), formant ainsi un milieu qualifié de nanocomposite. La couleur de ce dernier, principalement fixée par la forme et la taille des nanoparticules ainsi que par l'environnement dans lequel elles baignent, diffère de celle du métal dans sa phase massive, pouvant couvrir tout le spectre visible. Si l'explication de ce phénomène date d'environ un siècle, son utilisation est elle beaucoup plus ancienne. Entre autres exemples, on peut citer les verriers du Moyen-Age qui incorporaient de la poudre d'or ou d'argent dans le verre des vitraux lors de leur préparation et obtenaient ainsi diverses couleurs. D'autres applications ont vu le jour beaucoup plus récemment dans le domaine de la décoration, avec par exemple la mise au point d'une peinture pour automobiles dont la teinte varie avec l'angle d'éclairage.

L'intérêt pour les matériaux nanocomposites a été relancé au début des années 1980 avec l'avènement des lasers impulsions. La puissance crête élevée des impulsions délivrées par les lasers femtosecondes a rendu possible l'étude de leurs propriétés optiques non-linéaires. Dans leur article de 1986, F. Hache *et al.* ont montré que l'amplification du champ électrique au sein des nanoparticules, qui est directement lié à la RPS, est responsable des fortes non-linéarités de ces matériaux [2]. Ce dernier point a suscité depuis lors un intérêt grandissant de la part des chercheurs, et ce pour deux raisons. Tout d'abord, ces matériaux nanocomposites présentent l'avantage de combiner une forte réponse non-linéaire et un retour à l'équilibre très rapide (de l'ordre de quelques picosecondes), lorsqu'ils sont soumis à une excitation lumineuse ultra-brève. Leur utilisation peut donc être envisagée à terme dans le domaine des télécommunications tout-optique, par exemple en tant qu'interrupteur ou support pour stocker l'information [3]. La seconde raison vient des problématiques fondamentales que permet d'aborder l'étude de ces matériaux, parmi lesquelles nous pouvons citer l'influence de la taille des nanoparticules, de leur forme, de leur arrangement spatial dans le milieu, de la nature du métal et du milieu environnant, non seulement sur leurs propriétés optiques linéaires et non-linéaires, mais aussi sur leurs propriétés thermiques. Ces deux aspects sont en effet intimement liés,

comme le montre l'utilisation des nanoparticules d'or récemment proposée comme moyen de traiter les tumeurs cancéreuses [4].

Tandis que la majeure partie des études rapportées dans la littérature sont réalisées sur des milieux dilués, notre équipe s'intéresse plus particulièrement à l'influence de la fraction volumique en métal sur les propriétés optiques et thermiques des matériaux nanocomposites. Le milieu hôte étant transparent, seules les nanoparticules métalliques absorbent l'énergie lumineuse. La réponse optique non-linéaire du matériau est donc d'autant plus forte que la concentration en métal est élevée. Cependant, des propriétés spécifiques apparaissent lorsque la concentration atteint plusieurs pourcents. Des études précédentes ont par exemple montré que, dans ces milieux, les interactions électromagnétiques entre particules ont une influence significative sur la réponse optique linéaire [5]. En revanche, peu de travaux concernant l'influence de ces interactions sur l'amplitude et la dynamique de la réponse optique non-linéaire ont été publiés. Au cours de ma thèse, j'ai étudié des matériaux constitués de nanoparticules d'or dispersées dans une matrice de silice, les fractions volumiques en métal variant de quelques pourcents à plusieurs dizaines de pourcents. Deux problématiques ont été abordées concernant leur réponse optique non-linéaire. Dans un premier temps nous avons étudié expérimentalement l'influence des interactions électromagnétiques entre particules sur cette réponse. La seconde problématique a concerné les propriétés thermiques de ces matériaux. Au cours de sa thèse, M. Rashidi-Huyeh a montré par le calcul que s'ils sont excités avec une impulsion lumineuse, la dynamique de relaxation de l'énergie injectée dépend de la fraction volumique en métal [6]. Nous avons réalisé des expériences sur nos échantillons permettant d'accéder à cette dynamique et confronté les résultats obtenus à ceux donnés par les simulations.

L'ensemble de ces études expérimentales a été réalisé sur un dispositif pompe-sonde subpicoseconde. Cette technique expérimentale est aujourd'hui très largement répandue et permet de mesurer la réponse optique non-linéaire d'un milieu. Une première impulsion très énergétique excite les non-linéarités du milieu tandis qu'une seconde d'énergie beaucoup plus faible vient sonder à différents instants les modifications des propriétés optiques engendrées par la première. On accède ainsi à la dynamique de la réponse optique non-linéaire sur des échelles de temps allant de quelques picosecondes à plusieurs centaines de picosecondes. L'analyse des propriétés optiques sur des temps aussi courts impose de tenir compte de la thermalisation non instantanée du gaz électronique au sein des nanoparticules métalliques suite à l'excitation [7]. En effet, dans les métaux, cette thermalisation se fait sur plusieurs centaines de femtosecondes, c'est-à-dire sur un temps du même ordre de grandeur voire supérieur à la durée des impulsions utilisées. Ce régime, qualifié d'athermal car on ne peut pas attribuer de température au gaz électronique durant ces premiers instants, est pris en compte au travers de l'équation de Boltzmann.

Un préalable incontournable à la compréhension de la réponse optique non-linéaire d'un milieu est la bonne connaissance de sa réponse optique linéaire. L'objectif du premier chapitre de ce manuscrit sera de décrire cette dernière dans le cas d'une assemblée de nanoparticules de métaux nobles dispersées au sein d'une matrice solide, avec la spécificité d'une fraction volumique en métal

élevée. Un accent particulier sera mis sur le cas de l'or, métal sur lequel se sont concentrées nos études pendant ma thèse. Je décrirai tout d'abord, au travers de la fonction diélectrique, la réponse optique d'un métal noble dans sa phase massive. Puis je présenterai l'effet du confinement de ces métaux à l'échelle nanométrique sur les propriétés optiques, qui se traduit par l'apparition de la résonance de plasmon de surface. Enfin, je discuterai de l'influence des interactions électromagnétiques entre particules sur la réponse optique du milieu lorsque la concentration métallique dépasse quelques pourcents.

Le second chapitre sera dédié à la modélisation de la réponse optique non-linéaire des matériaux étudiés. J'y décrirai tout d'abord le modèle utilisé pour inclure l'existence du régime athermal dans la simulation de la réponse optique des échantillons, puis les différentes étapes du calcul qui permettent de relier l'évolution dynamique des propriétés électroniques à celle des propriétés optiques. Je validerai ensuite notre modélisation du régime athermal en confrontant ses prédictions à des résultats expérimentaux ou numériques trouvés dans la littérature. Puis je présenterai la méthode utilisée pour combiner la prise en compte, d'une part, du régime athermal juste après l'excitation, et d'autre part de l'influence du milieu environnant sur la dynamique des propriétés optiques durant les premières centaines de picosecondes.

Le troisième chapitre sera consacré au dispositif expérimental développé pendant ma thèse pour étudier la réponse optique non-linéaire des matériaux nanocomposites. Il s'agit d'une expérience de type pompe-sonde subpicoseconde résolue spectralement. Après avoir rappelé le principe d'une telle expérience, je décrirai successivement les différents éléments présents sur la table optique, depuis la source laser jusqu'au système de détection. Je donnerai les limites actuelles de ce dispositif et les améliorations futures envisagées.

Enfin, dans le dernier chapitre, je m'intéresserai à l'influence de la fraction volumique en or sur la dynamique de la réponse optique non-linéaire de matériaux nanocomposites, ici dans le cas de nanoparticules d'or réparties aléatoirement au sein d'une matrice de silice. Je décrirai dans un premier temps les échantillons étudiés (caractéristiques morphologiques et propriétés optiques linéaires). Je présenterai ensuite l'étude expérimentale et numérique que nous avons menée sur l'évolution des interactions électromagnétiques entre particules suite à une excitation subpicoseconde. Enfin, j'analyserai au travers de résultats expérimentaux et de simulations l'influence de la concentration métallique sur les échanges thermiques au sein de ces matériaux.

Chapitre 1

Réponse optique linéaire d'une assemblée de nanoparticules

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Propriétés optiques des métaux nobles à l'état massif | 18 |
| 1.1.1 | Structure de bandes | 18 |
| 1.1.2 | Vibrations du réseau | 21 |
| 1.1.3 | Fonction diélectrique du métal | 22 |
| 1.1.4 | Contribution intrabande à la fonction diélectrique | 23 |
| 1.1.5 | Contribution interbande à la fonction diélectrique | 29 |
| 1.2 | Réponse optique d'un métal noble confiné à l'échelle nanométrique . . | 30 |
| 1.2.1 | Résonance de plasmon de surface (RPS) | 31 |
| 1.2.2 | Caractéristiques de la RPS et dépendance vis-à-vis de différents paramètres intrinsèques | 33 |
| 1.3 | Propriétés optiques linéaires d'une assemblée de nanoparticules | 38 |
| 1.3.1 | Influence de la concentration métallique | 38 |
| 1.3.2 | Théorie de milieu effectif | 41 |
| 1.3.3 | Approche alternative : modèle de diffusion multiple dépendante | 43 |
| 1.3.4 | Influence de l'arrangement spatial des nanoparticules | 45 |

Introduction

Les matériaux auxquels nous allons nous intéresser tout au long de ce manuscrit sont constitués de nanoparticules de métaux nobles dispersées dans une matrice diélectrique. La compréhension de la réponse optique non-linéaire de ces matériaux nécessite la connaissance de leurs propriétés optiques linéaires. Le but de ce premier chapitre est d'aboutir à une caractérisation complète de ces dernières. Pour cela, nous détaillerons dans un premier temps la réponse optique des métaux nobles dans leur phase massive. Puis nous exposerons les propriétés spécifiques qui apparaissent lorsque ces métaux sont confinés à l'échelle nanométrique et insérés au sein d'une matrice diélectrique. Enfin, une des spécificités des matériaux que nous étudions est leur fraction volumique en métal élevée, qui varie de quelques pourcents à plusieurs dizaines de pourcents. La dernière partie de ce chapitre portera donc sur les propriétés optiques linéaires d'une assemblée de nanoparticules.

1.1 Propriétés optiques des métaux nobles à l'état massif

1.1.1 Structure de bandes

Les trois métaux nobles sont le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au). Les atomes Cu, Ag et Au ont des structures électroniques très similaires. A la configuration électronique du gaz rare les précédant dans le tableau périodique (à savoir respectivement l'argon, le krypton et le xénon) s'ajoutent 5 orbitales d remplies avec 2 électrons ainsi qu'une orbitale s à moitié remplie avec 1 électron (on parle d'atomes monovalents). Ces trois métaux cristallisent dans un réseau de type cubique à faces centrées (cfc) et ont par conséquent des structures de bandes très semblables. Elles sont constituées d'une part d'un ensemble de bandes, énergétiquement très profondes, formées à partir des niveaux électroniques des gaz rares cités précédemment. A ces bandes s'ajoutent 5 bandes remplies issues principalement des orbitales atomiques d , d'où leur appellation *bandes d* , et une bande sp à moitié remplie¹. La structure de bande de l'or calculée par N. E. Christensen *et al.* [8] est représentée Fig. 1.1 (a). Les bandes d sont, parmi les bandes pleines, celles d'énergies les plus élevées ; on les appelle bandes de valence. La bande sp est la bande partiellement remplie de plus faible énergie, on l'appelle bande de conduction. Par définition, le niveau électronique occupé d'énergie la plus élevée à température nulle, qui se trouve dans la bande de conduction, est appelé niveau de Fermi, l'énergie correspondant étant l'énergie de Fermi E_F (cf. la ligne horizontale rouge sur la Fig. 1.1). Il arrive que cette énergie soit exprimée à l'aide d'une température équivalente T_F , appelée température de Fermi et définie par $E_F = k_B T_F$ où k_B est la constante de Boltzmann. Le tableau 1.1 résume les principales caractéristiques du réseau cristallin ainsi que les valeurs de E_F et de T_F pour chacun des trois métaux nobles.

Le domaine optique auquel on s'intéressera par la suite s'étend du proche UV au proche IR, c'est-à-dire pour des photons d'énergie comprise entre environ 1 eV et 4 eV. Ces énergies sont trop

¹Il est à noter que dans le cas particulier de l'or vient s'ajouter un ensemble de bandes issues des orbitales atomiques f . Cependant, les niveaux énergétiques correspondant sont suffisamment profonds (comparativement aux orbitales d et s), pour pouvoir être considérés comme faisant partie du cœur ionique du cristal.

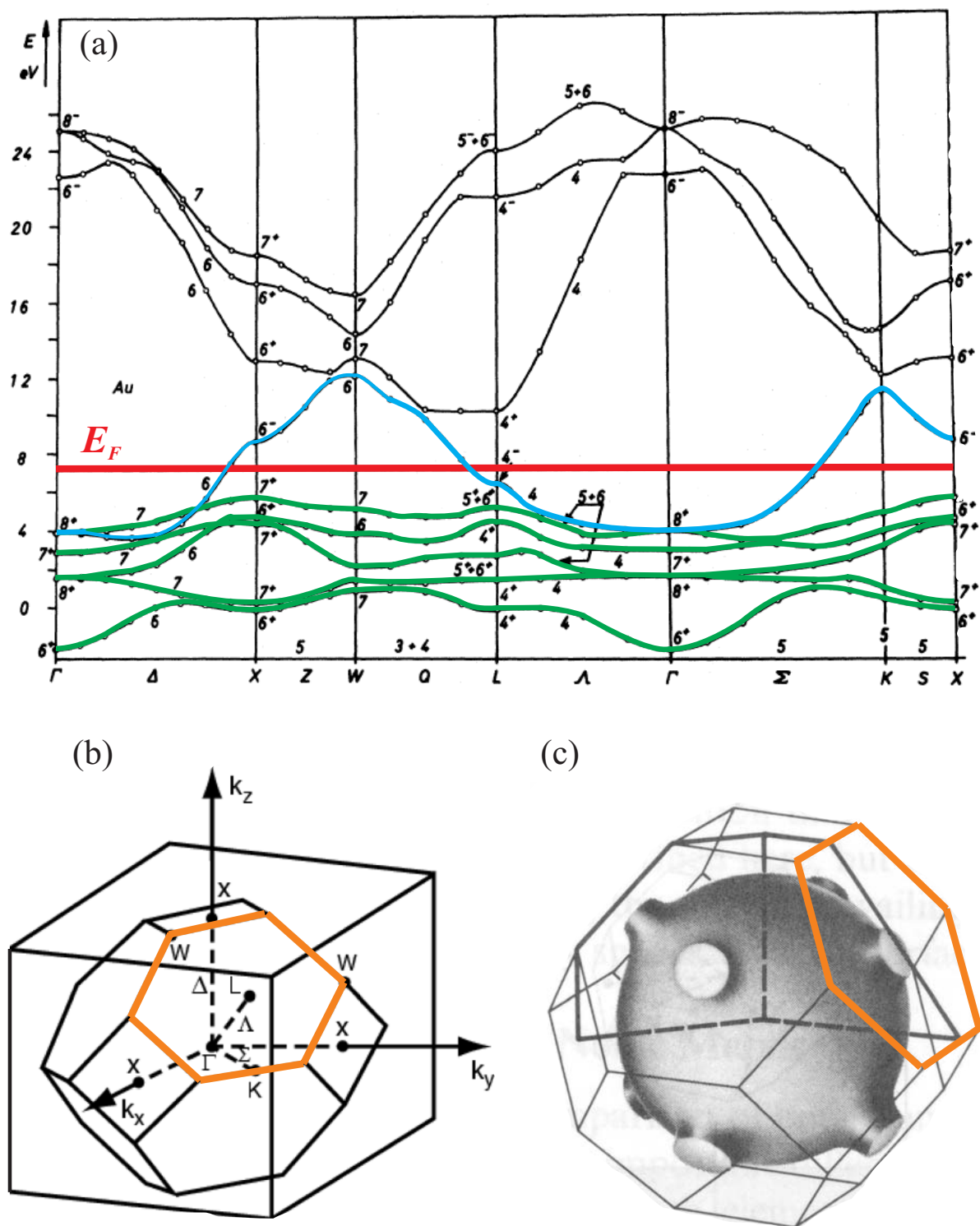


FIG. 1.1: (a) Structure de bandes de l'or d'après le calcul de N. E. Christensen *et al.* [8] - les cinq bandes surlignées en vert et la bande surlignée en bleu correspondent respectivement aux cinq bandes d et à la bande sp ; le trait horizontal surligné en rouge indique l'énergie de Fermi E_F (définie dans le texte); (b) première zone de Brillouin d'un cristal de type fcc et définition des différentes directions dans l'espace réciproque (le point Γ correspond au centre de la première zone de Brillouin) et (c) surface de Fermi de l'or dans l'espace réciproque (le point L se trouve au centre des deux hexagones oranges).

| Métal | Structure atomique | a (Å) | E_F (eV) | T_F (K) |
|-------|--|---------|------------|-----------|
| Cu | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ | 3,61 | 4,67 | 54400 |
| Ag | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ | 4,08 | 5,49 | 63800 |
| Au | [Xe] 4f ¹⁴ 3d ¹⁰ 4s ¹ | 4,07 | 5,53 | 64200 |

TAB. 1.1: Structure atomique, paramètre de maille a , énergie de Fermi E_F et température de Fermi T_F pour le cuivre, l'argent et l'or.

faibles pour pouvoir exciter des électrons des bandes situées énergétiquement sous les bandes d . Par conséquent, ce sont uniquement les bandes de valence d et la bande de conduction sp qui gouvernent la réponse optique dans les métaux nobles pour ce domaine spectral.

Cas particulier des électrons de conduction

Les électrons qui peuplent la bande sp sont délocalisés sur l'ensemble du cristal. Ce sont eux qui assurent par exemple le transport du courant, d'où le nom de bande de conduction. La surface de Fermi est la surface dans l'espace réciproque qui sépare les niveaux électroniques occupés des niveaux électroniques vides. Celle de l'or est donnée Fig. 1.1 (c). On constate que cette surface est une sphère, excepté dans la direction du point L . Cela signifie que dans l'or (il en est de même pour le cuivre et pour l'argent), les électrons de conduction peuvent être considérés comme étant presque libres, c'est-à-dire possédant une relation de dispersion de la forme :

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{eff}}, \quad (1.1)$$

où $E(\mathbf{k})$ est l'énergie d'un électron de la bande de conduction de vecteur d'onde \mathbf{k} , \hbar la constante de Planck et m_{eff} la masse effective de l'électron. Cette dernière est en général différente de la masse réelle m_e d'un électron : elle traduit le fait que l'électron n'est pas totalement libre mais à l'intérieur d'un cristal. Il se trouve que dans l'or et dans l'argent, ces deux masses sont pratiquement égales, tandis que dans le cuivre $m_{eff} \approx 1,5 m_e$ [9].

La densité d'états électroniques $\rho(E)$ dans la bande de conduction pour un cristal de volume V est celle d'un gaz d'électrons libres où la masse de l'électron a été remplacée par la masse effective :

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{eff}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (1.2)$$

Probabilité d'occupation des états électroniques

Pour un gaz électronique dans un état d'équilibre interne à la température T_e , la probabilité d'occupation d'un état d'énergie E est donnée par la distribution de Fermi-Dirac $f(E)$:

$$f(E) = \left(1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T_e}} \right)^{-1}. \quad (1.3)$$

L'expression exacte pour f supposerait de remplacer E_F par le potentiel chimique μ . Cependant, la dépendance en température de μ est donnée par $\mu(T_e) = E_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi T_e}{2T_F} \right)^2 \right]$ [10]. Or la température de Fermi des métaux nobles varie de 6×10^4 K à 8×10^4 K (cf. tableau 1.1) et les températures électroniques que nous considérerons ne dépasseront pas quelques milliers de kelvins. On peut donc se placer dans la limite $T_e \ll T_F$ et négliger le terme correctif en température dans l'expression de μ , c'est-à-dire supposer que $\mu \approx E_F$.

Dans le cas des électrons d , la différence entre leur énergie et E_F est telle (plusieurs eV) que la probabilité d'occupation d'un état électronique est égale à 1 quelle que soit son énergie.

Chaleur spécifique du gaz électronique

Nous rappelons ici l'expression de la chaleur spécifique C_e d'un gaz électronique à la température T_e , en se plaçant dans l'hypothèse des électrons libres [10] :

$$C_e(T_e) = \frac{\pi^2}{2} \frac{T_e}{T_F} n_c k_B, \quad (1.4)$$

où n_c est la densité d'électrons de conduction. La chaleur spécifique peut donc se mettre sous la forme $C_e(T_e) = \gamma T_e$, avec $\gamma = \pi^2 n_c k_B / 2T_F$. Le tableau 1.2 précise les valeurs de n_c et γ pour les métaux nobles.

| Métal | n_c ($\times 10^{28} \text{ m}^{-3}$) | γ ($\text{J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$) |
|-------|---|---|
| Cu | 8,47 | 71 |
| Ag | 5,86 | 65 |
| Au | 5,90 | 66 |

TAB. 1.2: Valeurs de la densité d'électrons de conduction n_c et du paramètre γ dans la relation $C_e = \gamma T_e$.

1.1.2 Vibrations du réseau

Pour les métaux nobles, la maille élémentaire du réseau cristallin ne possède qu'un seul atome. Les seuls modes de vibration possibles sont donc les modes acoustiques [11]. La relation de dispersion $E_{ph}(\mathbf{q})$ qui relie l'énergie des phonons E_{ph} à leur vecteur d'onde \mathbf{q} se compose de trois branches acoustiques, l'une correspondant à des ondes longitudinales (*i.e.* résultant d'une action de compression), les deux autres correspondant à des ondes transverses (*i.e.* résultant d'une action de cisaillement). Nous décrirons par la suite leur relation de dispersion dans le cadre du modèle de Debye $\omega_{ph} = v_s q$, ω_{ph} étant la pulsation du phonon et v_s la vitesse du son associée au mode considéré. Cette approximation est bien appropriée aux modes acoustiques pour lesquels la pulsation s'annule lorsque $q = 0$.

Le modèle de Debye introduit une température, appelée température de Debye et notée Θ_D . Elle vaut 315 K, 215 K et 170 K respectivement pour le cuivre, l'argent et l'or [10]. Le sens physique que l'on peut donner à Θ_D est le suivant : pour des températures du réseau qui lui sont supérieures,

tous les modes de vibrations sont excités thermiquement. Θ_D marque aussi la limite inférieure de validité de la description classique de la chaleur spécifique du réseau, C_l , selon la loi de Dulong et Petit [10] :

$$C_l = 3n k_B, \quad (1.5)$$

où n est le nombre d'atomes par unité de volume, égal à la densité d'électrons de conduction n_c dans le cas des métaux nobles qui sont, rappelons-le, monovalents. Les expériences et les simulations portant sur les matériaux nanocomposites étudiés dans l'équipe sont réalisées à température ambiante ($T_0 = 295\text{K}$), *i.e.* à une température environ égale dans le cas du cuivre et supérieure dans le cas de l'argent et de l'or à la température de Debye de ces métaux. Nous considérerons donc la chaleur spécifique du réseau comme une constante donnée par la loi de Dulong et Petit. Dans le cas de l'or, $C_l = 2,44 \times 10^6 \text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$.

Nous allons maintenant introduire la notion de fonction diélectrique, quantité physique pertinente pour décrire les propriétés optiques d'un matériau.

1.1.3 Fonction diélectrique du métal

Dans les matériaux que nous considérons, le métal est présent sous forme de nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre. Or les longueurs d'onde de la lumière auxquelles nous étudierons leurs propriétés optiques sont situées entre le proche UV et le proche IR, et valent donc plusieurs centaines de nanomètres. Par conséquent, à l'échelle d'une nanoparticule, l'onde lumineuse incidente pourra être assimilée à une onde plane. Dans ce paragraphe, nous allons donc considérer la propagation d'une onde plane monochromatique de pulsation ω à l'intérieur d'un métal. Nous supposerons que l'onde se propage dans la direction z . Le champ électrique associé à une telle onde, à la surface du métal, en $z = 0$, peut se mettre sous la forme $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$, où le vecteur d'onde \mathbf{q} est relié à la longueur d'onde par $q = 2\pi/\lambda$. Le champ excitateur $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ induit une polarisation au sein du métal et, en supposant la réponse de ce dernier isotrope, cette polarisation peut être décrite par un scalaire appelé fonction diélectrique et noté ϵ . La fonction diélectrique est reliée à l'indice optique complexe du milieu $\tilde{n} = n + i\kappa$ par $\epsilon = \tilde{n}^2$. Dans l'expression de l'indice, n et κ sont respectivement les indices de réfraction et d'extinction du matériau. La propagation de l'onde dans le métal est alors décrite par l'équation d'onde dans le cas d'une onde plane :

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \mathbf{E} = \mathbf{0},$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. La résolution de cette équation avec les conditions aux limites adéquates conduit à un champ électrique dans le métal \mathbf{E}_m de la forme :

$$\mathbf{E}_m = \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} \kappa z\right) \exp\left[i\left(\frac{n\omega}{c}z - \omega t\right)\right].$$

La seconde exponentielle est un terme propagatif dans la direction z tandis que la première exponentielle traduit un amortissement de l'amplitude du champ dans cette même direction, phénomène communément appelé effet de peau. La première exponentielle peut se mettre sous la forme $\exp[-z/\delta(\omega)]$, où $\delta(\omega) = \lambda/2\pi\kappa$ est homogène à une longueur et est appelée épaisseur de peau. $\delta(\omega)$ correspond à la distance nécessaire pour que l'amplitude du champ soit réduite d'un facteur e et quantifie donc l'atténuation dans la direction z . Pour les métaux nobles et dans le domaine visible, δ est de l'ordre de 30 nm. La caractérisation de cet amortissement peut aussi se faire à l'aide du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ défini à partir de l'intensité $I(z, t)$ (et non du champ). En omettant la dépendance temporelle, $I(z) = I_0 e^{-\alpha(\omega)z}$, avec $\alpha(\omega) = 2/\delta(\omega)$ soit :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}.$$

La fonction diélectrique $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ apparaît donc comme la quantité physique pertinente pour caractériser la réponse optique d'un matériau. ϵ est une quantité en général complexe et nous noterons respectivement ϵ_1 et ϵ_2 ses parties réelle et imaginaire. Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, ϵ_1 et ϵ_2 satisfont les relations de Kramers-Kronig :

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (1.6)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (1.7)$$

La Fig. 1.2 présente les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or à température ambiante ($T_0 = 295$ K) [12], métal sur lequel nous focaliserons notre attention dans la suite de ce manuscrit.

Dans les métaux, la fonction diélectrique trouve son origine dans deux contributions différentes. L'une vient des transitions électroniques induites par un photon et qui se produisent depuis une bande d'énergie remplie (essentiellement la bande d dans le domaine d'énergie qui s'étend du proche UV au proche IR) vers la bande de conduction : ce sont les transitions interbandes. L'autre contribution, appelée intrabande, provient des excitations des électrons quasi-libres à l'intérieur même de la bande de conduction. Nous allons maintenant décrire successivement ces deux contributions, ce qui nous permettra de comprendre la dépendance spectrale de ϵ_1 et ϵ_2 observée Fig. 1.2.

1.1.4 Contribution intrabande à la fonction diélectrique

Modèle de Drude

Nous avons montré au §1.1.1 que les électrons de conduction dans les métaux nobles peuvent être considérés comme quasi-libres. Leur relation de dispersion est alors de la forme de l'éq. 1.1. C'est pour cette raison que leurs propriétés sont très bien décrites par le modèle classique développé par P. Drude au début du 20^e siècle, et que nous allons brièvement rappeler ici.

P. Drude considère un électron de conduction de charge $-e$ et de masse effective m_{eff} , afin de tenir compte de la présence des autres électrons et du réseau cristallin. Nous noterons $\mathbf{r}(t)$ son

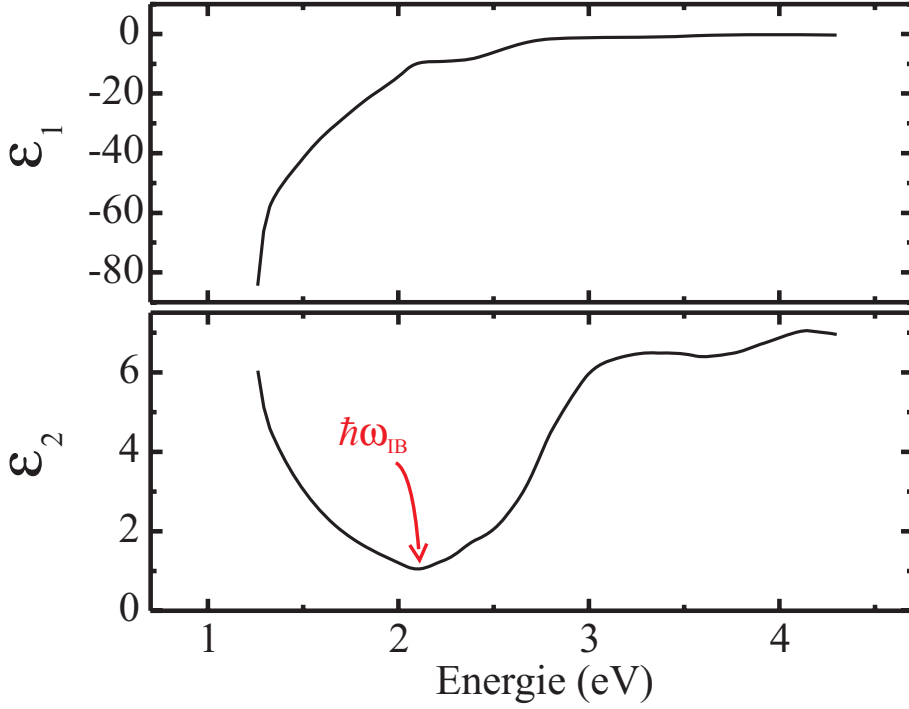


FIG. 1.2: Partie réelle (ϵ_1) et partie imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique de l'or en fonction de l'énergie du photon d'après [12]. $\hbar\omega_{IB}$ correspond au seuil des transitions interbandes qui sera défini au §1.1.5.

vecteur position. Au cours de son déplacement, excepté lors des collisions avec d'autres électrons, avec les ions du réseau ou encore avec des défauts, cet électron est supposé n'être soumis qu'à la force exercée par l'éventuel champ électrique appliqué $\mathbf{E}(t)$, c'est-à-dire $-e\mathbf{E}(t)$. L'ensemble des collisions citées précédemment est pris en compte grâce à une force d'amortissement de norme proportionnelle à la vitesse de l'électron et de direction opposée $-m_{eff}\Gamma\dot{\mathbf{r}}(t)$ (dans la suite, « $\dot{}$ » et « $\ddot{}$ » désignent des dérivées respectivement simple et double par rapport au temps). Γ , qui est dimensionnellement l'inverse d'un temps, peut se mettre sous la forme $\Gamma = 1/\tau$, où τ représente physiquement le temps moyen entre deux collisions successives. Ces collisions sont seulement légèrement inélastiques, de telle sorte que seuls les électrons proches du niveau de Fermi, de vitesse v_F appelée vitesse de Fermi, y participent. v_F est reliée à l'énergie de Fermi par $E_F = m_{eff}v_F^2/2$. La valeur de τ peut donc être reliée au libre parcours moyen \bar{l} de l'électron par $\tau = \bar{l}/v_F$. τ est d'autant plus faible (et donc Γ est d'autant plus élevée) que les processus de collisions sont efficaces. Les valeurs des différents paramètres évoqués dans ce paragraphe sont reportées dans le tableau 1.3 pour les métaux nobles dans leur phase massive.

L'équation du mouvement d'un électron est donc :

$$m_{eff}\ddot{\mathbf{r}}(t) = -m_{eff}\Gamma\dot{\mathbf{r}} - e\mathbf{E}. \quad (1.8)$$

Nous considérons un champ électrique excitateur monochromatique de pulsation ω : $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}$. En se plaçant dans le cadre de la réponse linéaire, le vecteur position de l'électron est de la forme $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_\omega e^{-i\omega t}$. La résolution de l'équation différentielle précédente conduit donc

| Métal | v_F ($\times 10^6$ m s $^{-1}$) | \bar{l} (nm) | τ (fs) | $\hbar\Gamma$ (meV) |
|-------|-------------------------------------|----------------|-------------|---------------------|
| Cu | 1,57 | 42 | 27 | 24 |
| Ag | 1,39 | 56 | 40 | 16 |
| Au | 1,40 | 42 | 30 | 22 |

TAB. 1.3: Valeurs pour les métaux nobles des différents paramètres décrivant les collisions dans le modèle de Drude [10].

à :

$$\mathbf{r}_\omega = \frac{e \mathbf{E}_\omega}{m_{\text{eff}} \omega (\omega + i\Gamma)}. \quad (1.9)$$

Ce déplacement de l'électron induit par le champ \mathbf{E} crée un moment dipolaire \mathbf{p}_ω égal à $-e \mathbf{r}_\omega$ (nous ommettons dans la suite la dépendance temporelle pour plus de clarté). Dans le cadre de la théorie de Drude, on suppose que les électrons de conduction sont indépendants, c'est-à-dire que la réponse de l'ensemble du gaz électronique à l'excitation est simplement la somme des réponses identiques de tous les électrons à cette excitation. Il en résulte donc un moment dipolaire macroscopique \mathbf{P}_ω égal à :

$$\mathbf{P}_\omega = n_c \mathbf{p}_\omega. \quad (1.10)$$

Or \mathbf{P}_ω et \mathbf{E}_ω sont reliés via la fonction diélectrique :

$$\mathbf{P}_\omega = \epsilon_0 [\epsilon(\omega) - 1] \mathbf{E}_\omega. \quad (1.11)$$

La contribution des électrons de conduction $\epsilon^D(\omega)$ à la fonction diélectrique se déduit des éqs. 1.10 et 1.11 :

$$\epsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad \text{avec} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{n_c e^2}{m_{\text{eff}} \epsilon_0}}. \quad (1.12)$$

où ω_p est la pulsation de plasmon de volume du métal massif. Pour le cuivre, l'or et l'argent, $\hbar\omega_p$ vaut respectivement 10,80 eV, 9,03 eV et 8,98 eV. ϵ^D est une quantité complexe dont les parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 ont pour expression :

$$\begin{aligned} \epsilon_1^D(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2}, \\ \epsilon_2^D(\omega) &= \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}. \end{aligned}$$

Nous nous intéressons aux propriétés optiques pour des énergies de photon de quelques eV, énergies bien supérieures aux valeurs de $\hbar\Gamma$ pour les métaux nobles dans leur phase massive (cf. tableau 1.3) : $\Gamma \ll \omega$. Dans cette limite, ϵ_1^D et ϵ_2^D s'écrivent :

$$\epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1.13)$$

$$\epsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma. \quad (1.14)$$

Ces deux dernières expressions expliquent la divergence observée à la Fig. 1.2 dans les données expérimentales de ϵ_1 et ϵ_2 aux faibles énergies.

A ce stade, précisons une convention adoptée pour la suite. La fonction diélectrique ϵ et la susceptibilité χ sont liées par $\epsilon = 1 + \chi$. Nous choisissons d'inclure le facteur « 1 » dans la contribution interbande (*IB*). La fonction diélectrique globale du métal s'écrit donc :

$$\epsilon = \epsilon^{IB} + \chi^D \quad \text{avec, d'après l'éq. 1.12,} \quad \chi^D(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}. \quad (1.15)$$

D'après l'expression 1.14, on constate que l'absorption de la lumière par les électrons libres du métal est directement liée au paramètre Γ caractéristique des différents mécanismes de diffusion évoqués plus haut. Nous allons maintenant détailler ces différents mécanismes et préciser comment leur efficacité dépend de la pulsation ω et de la température du milieu.

Mécanismes de diffusion à l'origine de Γ

La diffusion des électrons de conduction dans le métal se fait via l'interaction de ces électrons avec d'autres électrons ($e - e$), des phonons ($e - ph$), des impuretés ($e - i$) ou la surface ($e - surf$). Tous ces processus sont indépendants les uns des autres. Selon la règle de Matthiesen [10], le taux de diffusion global Γ est donc la somme des taux de diffusion associés à chaque processus :

$$\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-i} + \Gamma_{e-surf}. \quad (1.16)$$

La diffusion avec des impuretés (par exemple des défauts) n'a un poids significatif qu'à très basse température et est négligeable à température ambiante. Nous ne la considérerons donc pas dans la suite.

La diffusion électronique avec la surface, absente dans la phase massive du métal, joue un rôle prépondérant pour des particules de quelques nanomètres de diamètre et nous y reviendrons plus en détail au §1.2.2.

Restent donc les diffusions $e - e$ et $e - ph$. Ces processus sont étroitement liés à l'absorption de photons par les électrons de conduction pour des énergies de photon de quelques eV (*i.e.* dans le domaine proche UV - proche IR). En effet, la norme q du vecteur d'onde du photon est inversement proportionnelle à la longueur d'onde de la radiation lumineuse, soit environ 500 nm dans le visible, tandis que la norme k du vecteur d'onde de l'électron est inversement proportionnelle à la longueur d'onde de de Broglie de cet électron, qui est typiquement de quelques angströms. Par conséquent, $q \ll k$: à l'échelle de k , l'absorption du photon peut être considérée comme une transition verticale. Pour que l'impulsion totale soit conservée suite à cette absorption, il faut donc faire intervenir une

troisième particule, qui peut être soit un autre électron soit un phonon, comme cela est expliqué sur le schéma de la Fig. 1.3.

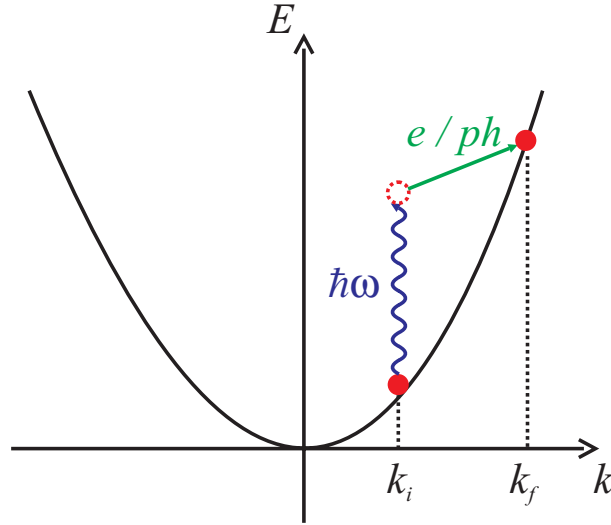


FIG. 1.3: Relation de dispersion $E = f(k)$ des électrons de conduction supposés quasi-libres. L'absorption du photon d'énergie $\hbar\omega$ par un électron de vecteur d'onde k_i peut être considérée comme une transition verticale. Il faut donc nécessairement faire intervenir une troisième particule (un électron e ou un phonon ph) pour que l'impulsion totale soit conservée, *i.e.* que l'électron dans l'état final possède un vecteur d'onde k_f qui vérifie la relation de dispersion de la bande de conduction. L'état symbolisé en pointillés est un état virtuel.

Nous allons maintenant détailler ces deux contributions.

1. Diffusion $e-e$

Les collisions $e-e$ sont de deux types : les collisions dites *normales* sont celles pour lesquelles le vecteur d'onde total est conservé tandis que les collisions dites *umklapp* sont celles pour lesquelles le vecteur d'onde total n'est conservé qu'à un vecteur du réseau réciproque près. Seuls les processus umklapp sont efficaces pour assister l'absorption d'un photon [11]. Le calcul du taux de diffusion Γ_{e-e} résultant de ces processus a été réalisé par R. N. Gurzhi [13] dans le cadre de la théorie de Landau des liquides de Fermi en supposant que le gaz électronique est dans un état d'équilibre interne à la température T_e :

$$\Gamma_{e-e}(\hbar\omega, T_e) = \frac{(k_B T_e)^2}{\hbar^2 \omega_p} \left[1 + \left(\frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T_e} \right)^2 \right], \quad (1.17)$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon absorbé. A température ambiante, $k_B T_e \approx 25$ meV tandis que dans le domaine proche IR - proche UV, $\hbar\omega$ varie de 1 à 3 eV. Par conséquent, $k_B T_e \ll \hbar\omega$ et donc Γ_{e-e} est indépendant de la température : $\Gamma_{e-e} \approx \frac{\omega^2}{(2\pi)^2 \omega_p^2}$.

2. Diffusion $e-ph$

De même que pour la diffusion $e-e$, les deux types de collisions, normale et umklapp, existent pour la diffusion $e-ph$ et cette fois les deux y contribuent. La détermination du taux de diffusion Γ_{e-ph} se fait en évaluant le coefficient d'absorption des électrons de conduction grâce à

la règle d'or de Fermi au second ordre, prenant en compte l'ensemble des états initiaux et finaux ainsi que les états virtuels intermédiaires (indiqués Fig. 1.3 respectivement par les ronds rouges à k_i et k_f et par le rond pointillé). Dans l'hypothèse d'une bande de conduction parabolique (hypothèse réaliste pour les métaux nobles, cf. §1.1.1) et dans le domaine des fréquences optiques pour lesquelles l'énergie des phonons (quelques dizaines de meV) est négligeable devant celle des photons (quelques eV), Γ_{e-ph} vaut [14] :

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

où G_{ph} est la constante de couplage $e-ph$, E l'énergie d'un électron, f la distribution électronique et $\hbar\omega$ l'énergie du photon absorbé. Pour des températures du réseau T_l supérieures à la température de Debye (ce qui est le cas à température ambiante pour l'or et l'argent, métaux que nous considérerons par la suite, cf. §1.1.2), G_{ph} est proportionnelle à T_l . On obtient donc [14] :

$$\Gamma_{e-ph}(\hbar\omega, T_l) \propto \frac{T_l}{\hbar\omega} \int_0^\infty \sqrt{E} \sqrt{E + \hbar\omega} f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] dE. \quad (1.18)$$

C'est cette expression que nous utiliserons au chap. 4 pour analyser les résultats expérimentaux obtenus sur nos échantillons.

3. Poids relatif des diffusions $e-e$ et $e-ph$

Pour des températures de l'ordre de la température ambiante (295 K) ou même supérieures, la diffusion des électrons par les impuretés est négligeable devant les autres mécanismes dans le métal massif. Le taux global de diffusion Γ donné par l'éq. 1.16 se réduit donc à :

$$\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph}. \quad (1.19)$$

Des valeurs expérimentales de Γ sont reportées dans l'article de J. B. Smith et H. Ehrenreich [15]. Ces valeurs ont été obtenues à partir du modèle développé au laboratoire par M.-L. Thèye [16] qui prend en compte une dépendance de Γ en fonction de la pulsation ω : $\Gamma = \Gamma(\omega = 0) + b\omega^2$, où b est un paramètre dépendant de la température et du métal. Les valeurs de $\hbar\Gamma$ pour l'or sont reportées dans le tableau 1.4 pour une température de 295 K et différentes énergies de photon dans le domaine des fréquences optiques.

Par ailleurs, grâce à l'éq. 1.17, nous pouvons estimer la valeur de $\hbar\Gamma_{e-e}$. Dans la suite de ce manuscrit, nous rencontrerons des situations où le gaz électronique possède des températures de quelques centaines voire quelques milliers de kelvins. Nous indiquons donc dans le tableau 1.4 les valeurs de $\hbar\Gamma_{e-e}$ pour les mêmes énergies de photon que pour $\hbar\Gamma$ et des températures électroniques de 295 K et 2000 K.

Au vu des valeurs de $\hbar\Gamma_{e-e}$ reportées dans le tableau ci-dessus, il apparaît que pour des températures électroniques allant jusqu'à 2000 K, la diffusion $e-e$ constitue une fraction

| Energie du photon (eV) | $\hbar\Gamma$ (meV) expérimental | $\hbar\Gamma_{e-e}$ (meV) $T_e = 295$ K | $\hbar\Gamma_{e-e}$ (meV) $T_e = 2000$ K |
|------------------------|----------------------------------|---|--|
| 1 | 110 | 3 | 6 |
| 2 | 130 | 11 | 14 |
| 3 | 160 | 25 | 28 |

TAB. 1.4: Valeurs de $\hbar\Gamma$ [15] et $\hbar\Gamma_{e-e}$ (éq. 1.17) pour différentes énergies de photon à température ambiante. La valeur de $\hbar\Gamma_{e-e}$ calculée à $T_e = 2000$ K est également reportée.

négligeable de $\hbar\Gamma$. D'après l'éq. 1.19, cela signifie que dans le domaine des fréquences optiques et pour des températures électroniques de quelques milliers de kelvins, la diffusion $e-ph$ est le processus dominant et la diffusion $e-e$ est négligeable.

1.1.5 Contribution interbande à la fonction diélectrique

Transitions interbandes

Pour un photon d'énergie supérieure à l'écart énergétique $\hbar\omega_{IB}$ entre le haut de la bande d et le niveau de Fermi E_F , un électron d peut absorber ce photon et être promu dans la bande de conduction. On parle alors de transitions interbandes, et $\hbar\omega_{IB}$ est appelé le seuil des transitions interbandes. Pour l'or, l'argent et le cuivre, ce seuil vaut respectivement 1,94 eV [17], 2,10 eV et 3,90 eV [18]. La partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique, principalement due à l'absorption, et le seuil des transitions interbandes pour l'or sont représentés Fig. 1.2. La contribution intrabande à ϵ_2 , donnée par l'éq. 1.14, décroît en $1/\omega^3$ et est responsable de l'allure de ϵ_2 pour $\hbar\omega < \hbar\omega_{IB}$. Pour des photons d'énergie supérieure à $\hbar\omega_{IB}$, la contribution intrabande à ϵ_2 devient négligeable et c'est la contribution interbande qui devient alors prédominante. Notons au passage que l'absorption pour $\hbar\omega > \hbar\omega_{IB}$ est responsable de la couleur des métaux nobles.

Contribution à la fonction diélectrique

Les électrons de conduction dans les métaux nobles peuvent être considérés comme quasi-libres. C'est pour cela que nous avons pu utiliser une approche classique (le modèle de Drude) pour calculer la contribution de ces électrons à la fonction diélectrique totale du métal. Il n'en est plus de même pour les électrons de la bande d qui sont fortement liés à leur atome d'origine. La contribution ϵ^{IB} de ces électrons d à la fonction diélectrique du métal, via les transitions interbandes, ne peut être obtenue qu'à partir d'un calcul quantique. L'expression couramment utilisée pour ϵ^{IB} est celle issue de la théorie de Lindhard. Nous allons donner ici son expression [19]. Soit une onde électromagnétique plane de vecteur d'onde \mathbf{q} et de pulsation ω . La réponse du métal à cette onde électromagnétique est caractérisée par la fonction diélectrique et dépend de \mathbf{q} et de ω . Le calcul de $\epsilon^{IB}(\mathbf{q}, \omega)$ effectué par Lindhard conduit à :

$$\epsilon^{IB}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}} \left| M_{\mathbf{k},d}^{\mathbf{k}+\mathbf{q},sp} \right|^2 \frac{f_{\mathbf{k},d} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q},sp}}{E_{\mathbf{k},d} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},sp} + \hbar(\omega - i\alpha)}, \quad (1.20)$$

où $M_{\mathbf{k},d}^{\mathbf{k}+\mathbf{q},sp}$ est l'élément de matrice associé à la transition entre l'état électronique de la bande d de vecteur d'onde \mathbf{k} et l'état électronique de la bande sp de vecteur d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, f est la distribution électronique et E l'énergie d'un électron. Le paramètre α est introduit phénoménologiquement pour tenir compte de la largeur des transitions.

Comme il a été précisé au §1.1.4, dans le domaine des fréquences optiques, $q \ll k$ et la transition électronique induite par l'absorption du photon peut être considérée comme verticale. Nous utiliserons donc dans la suite la limite $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ de l'expression 1.20.

Notons que si l'on impose dans l'expression 1.20 la bande de départ identique à la bande d'arrivée et que l'on en prend la partie réelle, on retrouve l'expression de Drude $\epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$. L'amortissement ayant été introduit de façon phénoménologique dans la théorie de Lindhard (via α) comme dans le modèle de Drude (via Γ), on ne peut en revanche pas établir selon la même méthode la cohérence entre ces deux approches pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Dans la suite de ce manuscrit, la valeur de ϵ^{IB} sera extraite des données expérimentales [12] selon la méthode présentée dans la référence [20].

Dans cette première partie de chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques linéaires des métaux nobles dans leur phase massive. Des propriétés optiques spécifiques apparaissent lorsque l'on considère des particules métalliques de quelques nanomètres de diamètre.

1.2 Réponse optique d'un métal noble confiné à l'échelle nanométrique

Sur la figure 1.4 est présentée la photographie d'un échantillon constitué d'un substrat de silice fondu sur lequel est déposé un film mince d'une centaine de nanomètres d'épaisseur contenant des nanoparticules d'or de 1,3 nm de rayon dispersées dans une matrice de silice (transparente), avec une fraction volumique en métal égale à 8%.



FIG. 1.4: Photographie d'un échantillon constitué d'un substrat de silice sur lequel est déposé un film mince (d'environ 100 nm d'épaisseur) contenant des nanoparticules d'or de 1,3 nm de rayon dispersées dans une matrice de silice (transparente), avec une fraction volumique en métal égale à 8%.

La faible fraction volumique en métal dans cet échantillon (8%) implique que les nanoparticules sont pratiquement indépendantes les unes des autres d'un point de vue électromagnétique. La réponse optique linéaire de cet échantillon est donc la somme des réponses identiques de toutes les nanoparticules. La silice étant transparente, sa couleur pourpre est due à la présence de ces

nanoparticules. Il est bien connu que l'or dans sa phase massive est un métal de couleur jaune, et ce en raison du seuil des transitions interbandes situé dans le visible (cf. §1.1.5). Par conséquent, le confinement nanométrique de l'or conduit à l'apparition de propriétés optiques linéaires spécifiques, dues à un phénomène physique appelé « résonance de plasmon de surface » que nous allons décrire dans cette partie.

1.2.1 Résonance de plasmon de surface (RPS)

Considérons une onde électromagnétique qui excite une nanoparticule métallique. La présence de cette dernière induit à la fois l'absorption et la diffusion de l'onde lumineuse et donc une diminution de son intensité. En 1908, G. Mie calcula la réponse optique d'une sphère immergée dans une matrice diélectrique infinie [1]. Ce calcul, basé sur la théorie électromagnétique classique, n'impose aucune limite à la taille des nanoparticules et conduit à l'expression de la section efficace d'extinction de l'onde (comprenant à la fois l'absorption et la diffusion) sous la forme d'un développement multipolaire.

En ce qui nous concerne, le diamètre d des nanoparticules que nous considérerons ne dépassera pas quelques nanomètres et nous étudierons leur réponse optique dans le domaine proche UV - proche IR, c'est-à-dire pour des longueurs d'onde λ de plusieurs centaines de nanomètres. Nous sommes donc dans la limite $d \ll \lambda$. Par conséquent, à l'échelle de la nanoparticule, le champ électrique de l'onde incidente peut être supposé homogène, et le calcul se ramène alors à un simple calcul d'électrostatique : cela revient à déterminer la polarisation d'une sphère métallique immergée dans une matrice diélectrique sous l'action d'un champ électrique de pulsation ω spatialement homogène $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ (cf. Fig. 1.5).

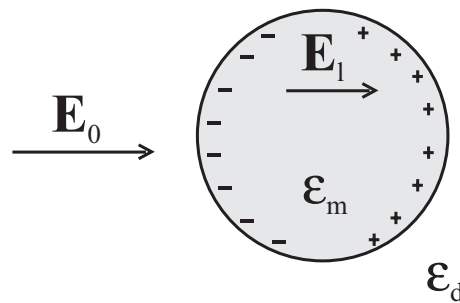


FIG. 1.5: Polarisation de surface induite par un champ électrique externe \mathbf{E}_0 . Le champ \mathbf{E}_l dans la nanoparticule (appelé champ local) est la somme de \mathbf{E}_0 et du champ dépolarisant induit par la polarisation de surface.

Sous l'action de \mathbf{E}_0 , le métal se polarise avec une accumulation de charges négatives d'un côté de la nanoparticule et de charges positives de l'autre côté. Cette polarisation se traduit par l'apparition d'un champ électrique dépolarisant et le champ électrique \mathbf{E}_l qui règne à l'intérieur de la sphère, appelé champ local, est la somme de \mathbf{E}_0 et de ce champ dépolarisant. \mathbf{E}_l est obtenu en résolvant l'équation de Laplace à laquelle sont appliquées les conditions aux limites adéquates à l'interface sphère-matrice et on trouve [21] :

$$\mathbf{E}_l = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_d} \mathbf{E}_0, \quad (1.21)$$

où ϵ_d et ϵ sont les fonctions diélectriques respectivement de la matrice et du métal. Dans la suite, ϵ_d sera réel puisque la matrice est supposée transparente. Du fait de la très petite taille de la sphère comparée à la longueur d'onde, les charges positives et négatives induites de part et d'autre de la nanoparticule par \mathbf{E}_0 sont vues comme un *dipôle géant* à l'extérieur de la sphère, de moment dipolaire :

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_d R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_d} \mathbf{E}_0, \quad (1.22)$$

où R est le rayon de la sphère. Par définition, \mathbf{p} est relié à la polarisabilité dynamique α de la sphère par :

$$\mathbf{p} = \alpha\epsilon_0\epsilon_d \mathbf{E}. \quad (1.23)$$

De plus, la section efficace d'absorption σ_{abs} est proportionnelle à la partie imaginaire de la polarisabilité dynamique $\text{Im}(\alpha)$ [22] :

$$\sigma_{abs} = \frac{\omega\sqrt{\epsilon_d}}{c} \text{Im}(\alpha). \quad (1.24)$$

Nous déduisons l'expression de σ_{abs} des éqs. 1.22, 1.23 et 1.24 :

$$\sigma_{abs} = \frac{9\omega V}{c} \frac{\epsilon_d^{3/2}\epsilon_2}{[\epsilon_1 + 2\epsilon_d]^2 + \epsilon_2^2}, \quad (1.25)$$

où ϵ_1 et ϵ_2 sont respectivement les parties réelle et imaginaire de ϵ . L'expression précédente est identique à celle obtenue pour la section efficace d'extinction par G. Mie dans le cadre de l'approximation dipolaire, c'est-à-dire pour des particules suffisamment petites devant la longueur d'onde : la diffusion est alors négligeable et l'absorption est très bien décrite par un terme dipolaire. Il est à noter que $\sigma_{abs} \propto V$ est bien la signature d'un phénomène d'absorption et non de diffusion. En effet, dans ce dernier cas, σ_{abs} ne serait pas proportionnelle au volume de la nanoparticule, *i.e.* à R^3 , mais à la section efficace géométrique de cette nanoparticule, quantité proportionnelle à R^2 .

Dans l'expression 1.25, ϵ_d , ϵ_1 et ϵ_2 dépendent de la pulsation ω . Il se peut donc qu'il existe une pulsation particulière ω_{RPS} pour laquelle le dénominateur $[\epsilon_1 + 2\epsilon_d]^2 + \epsilon_2^2$ soit minimum et donc pour laquelle σ_{abs} présente une résonance. Dans le cas d'une faible dispersion de ϵ_2 autour de ω_{RPS} , cette condition de résonance se simplifie en :

$$\epsilon_1(\omega_{RPS}) = -2\epsilon_d(\omega_{RPS}). \quad (1.26)$$

En prenant pour ϵ_1 la somme de la contribution intrabande obtenue avec le modèle de Drude et de la contribution interbande (cf. éq. 1.15) et en se plaçant dans le domaine des fréquences optiques où la contribution des électrons libres se réduit à l'éq. 1.13, la pulsation ω_{RPS} s'écrit :

$$\omega_{RPS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{IB}(\omega_{RPS}) + \epsilon_d(\omega_{RPS})}}. \quad (1.27)$$

Avant de décrire plus en détail l'influence de la nature du métal, de la matrice environnante et de la taille des nanoparticules sur les caractéristiques spectrales de la RPS, nous allons parler rapidement du plasmon de surface d'un point de vue dynamique.

Temps de vie du plasmon de surface

Le plasmon de surface, comme toute autre excitation de la matière, possède un temps de vie. Dans les nanoparticules de taille suffisamment petite (on peut alors se placer dans l'approximation quasi-statique), suite à une excitation lumineuse, tous les électrons sont soumis au même champ électrique : la résonance de plasmon de surface correspond à l'oscillation collective (*i.e.* en phase) des électrons de conduction de part et d'autre du coeur ionique. Le temps de vie du plasmon peut être vu comme le temps nécessaire pour que l'ensemble des électrons de conduction perde sa cohérence de phase. Dans le cas des nanoparticules métalliques, les causes de cet amortissement du plasmon peuvent être multiples [23] : amortissement de Landau, amortissement par interaction avec le continuum des transitions interbandes, par émission radiative, par interaction avec la surface de la nanoparticule... L'ensemble de ces processus conduit à un temps de vie du plasmon de surface de l'ordre de quelques femtosecondes [23].

1.2.2 Caractéristiques de la RPS et dépendance vis-à-vis de différents paramètres intrinsèques

Nature du métal

La position spectrale et l'amplitude de la RPS d'une nanoparticule métallique, pour une même matrice environnante, est très fortement dépendante de la nature du métal, comme le montre la Fig. 1.6 :

1. *Position spectrale de la RPS*

Tout d'abord, dans l'hypothèse où la dispersion de ϵ_2 est négligeable autour de ω_{RPS} , la valeur de cette pulsation est imposée par la condition 1.26, dans laquelle intervient ϵ_1 : la position spectrale de la RPS dépend de ϵ_1 . Dans le tableau 1.5 sont données les énergies des RPS de nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre au sein d'une matrice de silice, en utilisant comme condition de résonance l'éq. 1.26.

| Métal | Au | Ag | Cu |
|--------------------------|------|------|------|
| $\hbar\omega_{RPS}$ (eV) | 2,40 | 3,02 | 2,77 |

TAB. 1.5: Énergie de la RPS de nanoparticules d'or, d'argent ou de cuivre au sein d'une matrice de silice. Cette énergie est obtenue grâce à la condition de résonance 1.26.

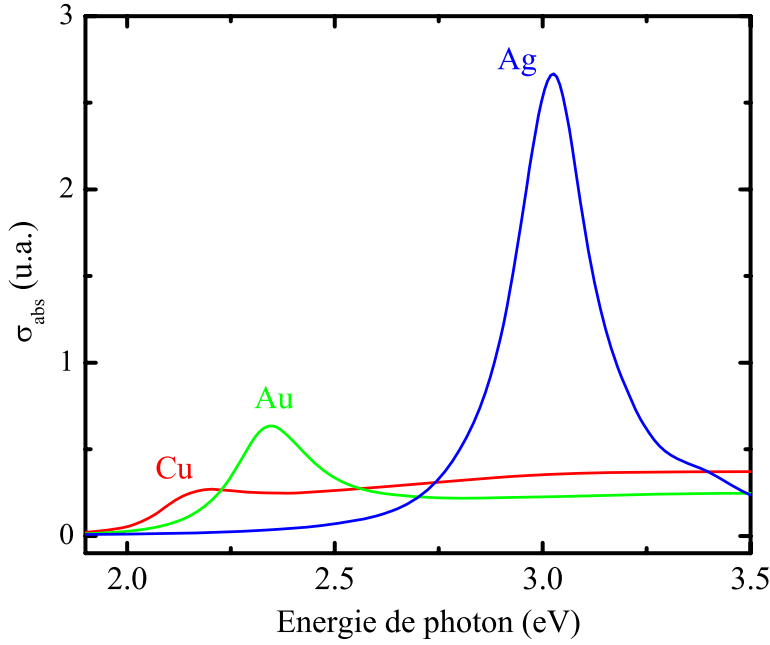


FIG. 1.6: Section efficace d'absorption σ_{abs} de nanoparticules de cuivre, d'or et d'argent de même volume dans une matrice de silice, calculée selon l'éq. 1.25.

En comparant les valeurs données dans le tableau ci-dessus à celles observées sur la Fig. 1.6, on constate que la prédiction de ω_{RPS} à l'aide de l'équation 1.26 est correcte dans le cas de l'argent. Il y a en revanche un léger écart dans le cas de l'or (un peu moins de 0,1 eV) et un écart considérable dans le cas du cuivre (environ 0,6 eV). Cela est dû à l'invalidité de la condition de résonance 1.26 pour ces deux métaux. En effet, contrairement à l'argent, l'énergie du seuil des transitions interbandes pour le cuivre et l'or (resp. 1,94 eV et 2,10 eV) est inférieure à $\hbar\omega_{RPS}$ (resp. 2,77 eV et 2,40 eV). ϵ_2 n'est donc ni négligeable ni de dispersion négligeable dans la région spectrale de la RPS et ω_{RPS} est maintenant obtenue en minimisant $[\epsilon_1 + 2\epsilon_d]^2 + \epsilon_2^2$ (cf. éq. 1.25).

La position spectrale de la RPS dépend donc très fortement de la valeur des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du métal. Nous allons maintenant voir qu'il en est de même pour l'amplitude de la RPS.

2. Amplitude et largeur de la RPS

La Fig. 1.6 montre que l'amplitude de la RPS varie énormément selon le métal noble considéré : la résonance est très fortement marquée dans l'argent, moins dans l'or et très faiblement dans le cuivre. C'est encore une fois la position du seuil des transitions interbandes $\hbar\omega_{IB}$ qui est responsable de cette différence. En effet, dans l'argent, les domaines spectraux de la RPS et des transitions interbandes sont disjoints ($\hbar\omega_{RPS} < \hbar\omega_{IB}$). La situation est différente pour l'or et le

cuivre où la bande de résonance se situe au sein des transitions interbandes ($\hbar\omega_{RPS} > \hbar\omega_{IB}$). Le plasmon est alors fortement couplé au continuum des transitions interbandes, d'où cet amortissement radical dans l'or et le cuivre comparativement à l'argent. Cet amortissement est synonyme d'un temps de vie plus faible du plasmon de surface et s'accompagne donc d'un élargissement de la résonance.

Nature de la matrice hôte

La Fig. 1.7 présente la section efficace d'absorption de nanoparticules d'or au sein de différentes matrices hôtes.

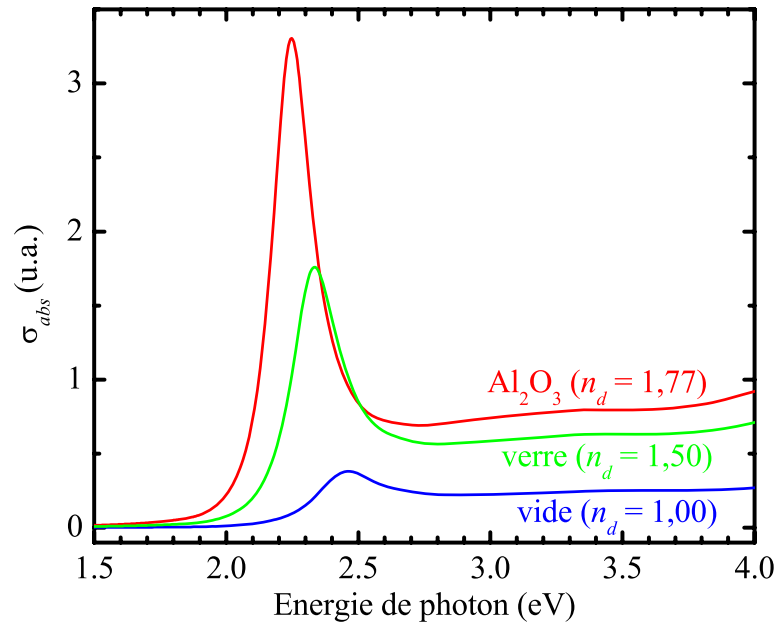


FIG. 1.7: Section efficace d'absorption σ_{abs} de nanoparticules d'or pour différentes matrices hôtes : l'air, le verre et le saphir. n_d est l'indice de la matrice considérée (la dispersion de n_d est négligeable et la matrice est transparente).

Lorsque l'indice de la matrice augmente, la résonance de plasmon de surface se décale vers le rouge ($\hbar\omega_{RPS}$ diminue). Cela peut être compris qualitativement grâce à la condition de résonance 1.26 (c'est-à-dire en négligeant l'influence des transitions interbandes) : quand n_d augmente, $-2\epsilon_d$ diminue et l'égalité 1.26 est réalisée pour une pulsation plus faible.

Dans le cas de l'or, ce décalage vers le rouge de ω_{RPS} entraîne un couplage de plus en plus faible de la RPS avec le continuum des transitions interbandes et donc un amortissement de moins en moins efficace. C'est pourquoi l'amplitude de la RPS augmente et sa largeur diminue lorsque l'indice de la matrice hôte augmente, comme l'indique la Fig. 1.7.

Taille des nanoparticules : diffusion électron-surface

Depuis le début de ce chapitre, nous avons dans un premier temps décrit les propriétés optiques des métaux nobles dans leur phase massive (§1.1), puis introduit la notion de RPS, phénomène apparaissant lorsque ces métaux nobles se retrouvent confinés à l'échelle de quelques nanomètres. Cependant, notre description de la RPS s'est faite jusqu'ici en prenant comme fonction diélectrique du métal celle de sa phase massive, ϵ . Or de nombreux travaux, dont on trouvera une synthèse dans les références [23] et [20], ont montré que pour des nanoparticules de diamètre inférieur à quelques nanomètres, des corrections doivent être apportées à ϵ en raison d'effets liés au confinement. Nous exposons dans ce paragraphe les corrections dont nous tiendrons compte dans la suite de ce manuscrit.

1. *Peut-on considérer la nanoparticule comme un petit solide ?*

La première question que l'on peut se poser est en effet de savoir s'il est toujours justifié de considérer des agrégats de quelques centaines d'atomes comme des *petits solides*, c'est-à-dire pouvant être décrits par une structure de bande analogue à celle du massif. Nous allons estimer à l'aide d'un modèle simplifié l'écart énergétique entre les niveaux électroniques dans de tels agrégats. Le volume occupé par un atome est égal à $4\pi r_S^3/3$, où r_S désigne le rayon de Wigner-Seitz, défini comme étant le rayon d'une sphère dont le volume est égal au volume moyen occupé par électron de conduction dans le métal massif. Dans le cas de l'or, par exemple, $r_S = 1,59 \text{ \AA}$. Le nombre d'atomes N dans une nanoparticule d'or de rayon R est donc égal à $(R/r_S)^3$. De plus, l'écart en énergie moyen entre les niveaux énergétiques est de l'ordre de μ/N , où μ est le potentiel chimique du métal, assimilable à température ambiante au niveau de Fermi ($E_F = 5,53 \text{ eV}$ pour l'or). Si nous prenons l'exemple d'une nanoparticule d'or de rayon $R = 1,3 \text{ nm}$, elle contient $N \approx 550$ atomes et les niveaux électroniques sont donc séparés en moyenne de $5,53/550 \approx 10^{-2} \text{ eV}$. La densité électronique des métaux nobles est donc suffisamment grande pour que l'écart énergétique entre deux niveaux électroniques soit plus faible que l'énergie thermique à température ambiante ($\approx 25 \text{ meV}$), et ce même pour des particules de taille nanométrique. La description de ces nanoparticules en terme de *petits solides* est donc justifiée.

2. *Modification de la contribution des électrons de conduction à la fonction diélectrique*

- L'effet de taille le plus fréquemment évoqué est celui dit de la modification du libre parcours moyen des électrons [23]. Dans le tableau 1.3 sont donnés les libres parcours moyens \bar{l} pour les métaux nobles dans leur phase massive. Pour les trois métaux considérés, \bar{l} vaut plusieurs dizaines de nanomètres. Par conséquent, lorsque le diamètre des nanoparticules décroît pour atteindre quelques nanomètres, le libre parcours moyen n'est plus celui de la phase massive mais est principalement gouverné par la taille de la nanoparticule. Soit R le rayon de cette nanoparticule. Le taux de collision d'un électron avec la surface est proportionnel à v/R où v est la vitesse de l'électron. Ces collisions s'effectuent avec un faible échange d'énergie, par conséquent seuls les électrons proches du niveau de Fermi

(de vitesse v_F) peuvent y participer : $v \approx v_F$. Le taux de collision Γ introduit dans le modèle de Drude (§1.1.4) devient alors :

$$\Gamma(R) = \Gamma_\infty + A \frac{v_F}{R}, \quad (1.28)$$

où Γ_∞ est le taux de diffusion dans la phase massive et A un paramètre sans dimension de l'ordre de l'unité. Des calculs basés sur différentes approches quantiques donnent la même loi d'évolution pour $\Gamma(R)$ avec, selon le modèle utilisé, une dépendance possible en fréquence de A [2, 24, 25].

Lorsque R diminue, la prise en compte de cet effet de taille dans les métaux nobles conduit à un élargissement et un amortissement de la RPS, en accord avec les résultats expérimentaux [20].

En revanche, cet effet de taille conduit à un déplacement vers le rouge de la RPS (*i.e.* vers les plus faibles énergies) quand R diminue tandis qu'expérimentalement c'est un déplacement vers le bleu qui est plutôt observé [20]. La raison de ce désaccord réside dans le fait que la modification du libre parcours moyen provoquée par le confinement n'est pas le seul effet de taille intrinsèque induisant une modification des caractéristiques de la résonance, à savoir sa position, son amplitude et sa largeur.

- D'un point de vue classique, pour une nanoparticule métallique de rayon R , le nuage électronique a une densité non nulle à l'intérieur de la particule et nulle en dehors : la densité présente une discontinuité en $r = R$. D'un point de vue quantique, la nature ondulatoire de l'électron implique une diminution progressive de la densité électronique à la surface de la nanoparticule jusqu'à zéro, avec comme conséquence un léger débordement du nuage électronique au-delà du volume défini par la carcasse ionique positive, d'une distance caractéristique indépendante de R : ce phénomène est connu en anglais sous le nom de *spill-out*. Cela induit une diminution globale de la densité électronique dans la nanoparticule. Or l'influence des effets liés à la surface, comparativement à ceux liés au volume, est d'autant plus grande que R est petit (le rapport entre la surface S et le volume V évolue comme $1/R$). Par conséquent, la densité électronique globale diminue d'autant plus que R est petit. Donc, d'après l'éq. 1.12, ω_p décroît avec R . Or ω_{RPS} est proportionnelle à ω_p (éq. 1.27). Le phénomène de *spill-out* induit donc une diminution de ω_{RPS} , c'est-à-dire un déplacement vers le rouge de la RPS, quand R diminue. Cet effet a donc la même conséquence que la modification du libre parcours moyen.
- Un autre effet purement quantique est dû aux électrons d . Contrairement aux électrons de conduction, les électrons d sont liés aux atomes et leur fonction d'onde associée est donc beaucoup plus localisée. Par conséquent, proche de la surface de la nanoparticule, cette plus forte localisation des électrons d conjuguée au phénomène de *spill-out* décrit ci-dessus implique qu'une partie des électrons de conduction interagit moins avec les électrons d que dans le volume. Pour la même raison que précédemment (le rapport surface sur volume évolue en $1/R$), le poids de ces électrons de conduction à la surface

comparativement à ceux dans le volume est d'autant plus grand que R est petit. Il a été montré que cet effet induit un déplacement vers le bleu de la RPS quand R décroît [26].

3. *Modification de la contribution des électrons de cœur à la fonction diélectrique*

Nous venons de voir que le confinement modifie la contribution des électrons de conduction à la réponse électromagnétique du métal ; on peut donc se demander s'il n'en est pas de même pour celle des électrons de cœur. A ce sujet, quelques travaux ont montré une modification du seuil des transitions interbandes au point X de la première zone de Brillouin [20, 27] lorsque la taille des nanoparticules diminue. Il y a eu cependant peu de travaux dans ce domaine (le même type d'étude n'existe pas au point L) et nous considérerons par la suite que le confinement ne modifie pas les transitions interbandes.

Aux effets de taille décrits ci-dessus peuvent s'ajouter d'autres effets de taille dus par exemple à l'excitation de modes de vibration acoustique des nanoparticules ou à l'interaction à la surface des nanoparticules du gaz d'électrons avec le milieu environnant. Nous nous sommes limités ici à la description des effets les plus importants et dont nous tiendrons compte par la suite.

1.3 Propriétés optiques linéaires d'une assemblée de nanoparticules

Dans ce chapitre, après avoir détaillé la réponse optique des métaux nobles dans leur phase massive, nous nous sommes intéressés à la réponse optique d'une nanoparticule au sein d'une matrice diélectrique et à l'effet qui résulte de ce confinement, à savoir la résonance de plasmon de surface. Cependant, les échantillons que nous étudions, tel celui présenté Fig. 1.4, sont constitués d'une *assemblée* de nanoparticules, avec une fraction volumique en métal variant de plusieurs pourcents à quelques dizaines de pourcents. C'est à la réponse optique d'une telle assemblée que nous allons nous intéresser dans ce paragraphe.

Nous présenterons dans un premier temps, à l'aide de données expérimentales, l'influence de la concentration métallique sur la réponse optique. Puis nous exposerons les deux approches théoriques utilisées dans l'équipe pour modéliser cette réponse, à savoir une théorie de milieu effectif (dans notre cas la théorie de Maxwell-Garnett) et un modèle de diffusion multiple dépendante. Enfin, nous indiquerons l'influence de l'organisation spatiale des nanoparticules sur la réponse optique.

1.3.1 Influence de la concentration métallique

Sur la Fig. 1.8 sont présentés les coefficients d'absorption linéaire des échantillons que nous étudierons dans la suite de ce manuscrit. Ces échantillons sont constitués d'un substrat de silice sur lequel est déposé un film mince composé de nanoparticules d'or de 2,6 nm à 3,2 nm de diamètre dispersées au sein d'une matrice de silice. La fraction volumique en or varie de 8% à 22%. La présentation détaillée des échantillons sera faite au chapitre 4 (§4.1).

Nous constatons tout d'abord une absorption d'autant plus élevée dans le proche UV que p est élevée. Cette partie du spectre est la signature des transitions interbandes et l'augmentation de α_0

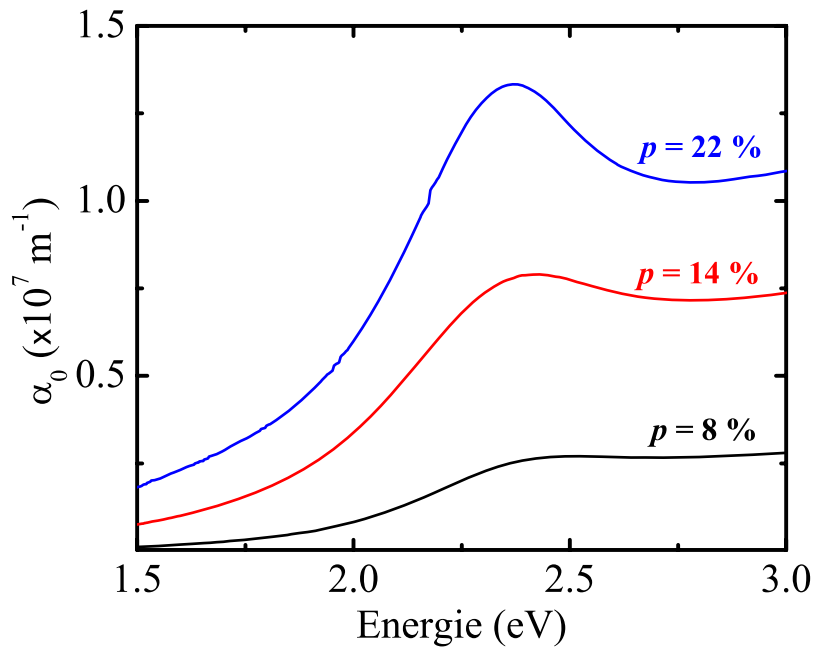


FIG. 1.8: Coefficient d'absorption linéaire α_0 des échantillons étudiés dans la suite de ce manuscrit. La fraction volumique en or associée à chaque courbe est indiquée sur le graphique.

avec p est uniquement due à la quantité croissante de métal présente sur le trajet du faisceau.

La résonance très marquée dans le spectre de l'échantillon le plus concentré et dont l'amplitude diminue avec la concentration correspond à la RPS associée aux nanoparticules d'or. Les caractéristiques de cette résonance dans le proche UV ne sont pas facilement exploitables puisque les transitions interbandes viennent s'y superposer. En revanche, dans la partie rouge du spectre, c'est-à-dire sous le seuil des transitions interbandes, seule la RPS est présente. Nous observons un élargissement notable de cette dernière vers le rouge lorsque p augmente et nous allons en expliquer l'origine physique.

Pour l'échantillon le plus faiblement concentré ($p = 8\%$), les nanoparticules peuvent être considérées d'un point de vue électromagnétique comme indépendantes les unes des autres. En revanche, pour les plus grandes valeurs de p (à partir de 14%), les nanoparticules deviennent suffisamment proches pour que les interactions électromagnétiques entre elles prennent de l'importance ; ces interactions sont d'autant plus fortes que p est élevée. D'un point de vue classique, la conséquence de ces interactions peut être comprise de la façon suivante. Considérons deux nanoparticules sphériques séparées d'une distance d et appliquons un champ électrique \mathbf{E}_0 dans la direction de l'axe formé par les deux nanoparticules (cf. Fig. 1.9).

Lorsque la distance d est suffisamment grande (cf. la partie gauche de la Fig. 1.9), les deux nanoparticules sont indépendantes et le champ électrique appliqué \mathbf{E}_0 induit une polarisation de surface

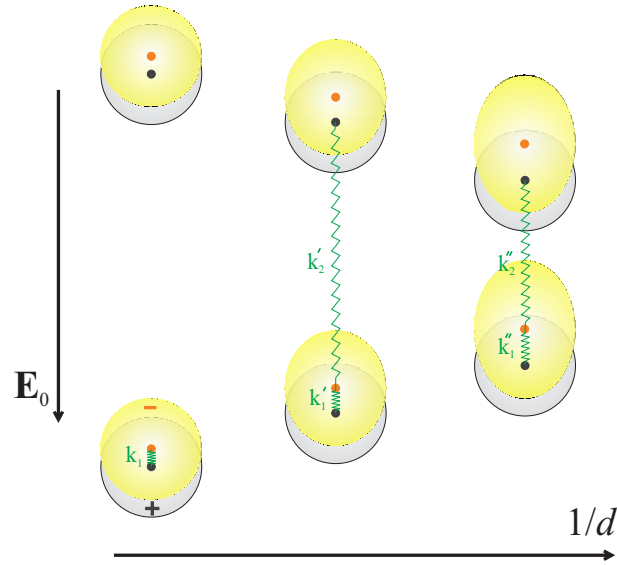


FIG. 1.9: Modélisation simplifiée de l'influence de l'interaction électromagnétique entre deux particules soumises à un champ \mathbf{E}_0 sur leur résonance de plasmon de surface. L'interaction est d'autant plus forte que la distance d est petite. Les éléments grisés (resp. jaunes) correspondent à la carcasse ionique (resp. au nuage électronique) des nanoparticules. Les barycentres des charges positives et négatives sont indiqués respectivement par des points gris et oranges.

(symbolisée par les signes $+$ et $-$) identique à celle qui serait apparue dans le cas d'une nanoparticule isolée. Le plasmon de surface correspond à l'oscillation collective du nuage électronique de part et d'autre du coeur ionique et peut être modélisé de façon imagée par un ressort de constante de raideur k_1 dont les extrémités sont fixées aux barycentres des charges positives (points gris sur la Fig. 1.9) et négatives (points oranges sur la Fig. 1.9).

En revanche, lorsque d diminue, le nuage électronique de la nanoparticule du bas commence à être attiré par le coeur ionique positif de la nanoparticule du haut et se déforme donc légèrement, d'où sa forme ellipsoïdale. Cette nouvelle interaction peut être modélisée par un second ressort de constante de raideur k_2' reliant le coeur ionique de la nanoparticule du haut au nuage électronique de celle du bas. La conséquence de ce nouveau couplage est un déplacement du barycentre des charges négatives et un plus faible couplage moyen entre le nuage électronique et le coeur ionique de la nanoparticule du bas ($k_1' < k_1$), cette diminution du couplage étant d'autant plus importante que d est petite ($k_1'' < k_1'$). Or la pulsation d'oscillation d'une masse attachée à un ressort est une fonction croissante de la raideur de ce ressort. Par conséquent, lorsque d diminue (*i.e.* pour une interaction électromagnétique croissante entre les deux nanoparticules), la pulsation du plasmon de surface diminue, ou de façon équivalente la RPS se déplace vers le rouge.

Il apparaît donc que, selon la fraction volumique en métal, les interactions électromagnétiques entre nanoparticules influent plus ou moins sur la réponse optique linéaire du matériau. Nous allons dans la suite présenter les deux approches théoriques utilisées dans l'équipe pour modéliser cette réponse optique linéaire. Une approche couramment employée pour ce type de matériau est basée sur le concept de milieu effectif. Dans notre cas, la théorie de Maxwell-Garnett est

particulièrement bien adaptée à la morphologie de nos échantillons les moins concentrés, et elle présente l'avantage d'être aisée à mettre en oeuvre. En revanche, cette théorie suppose les nanoparticules électromagnétiquement indépendantes les unes des autres. Pour tenir compte des interactions décrites ci-dessus, une seconde approche est développée depuis plusieurs années dans l'équipe par D. Prot, basée sur une théorie de diffusion multiple dépendante.

1.3.2 Théorie de milieu effectif

Nous exposerons dans un premier temps l'intérêt du concept de milieu effectif et les hypothèses sous-jacentes, puis nous détaillerons la théorie de Maxwell-Garnett.

Concept de milieu effectif [28]

Les matériaux nanocomposites que nous étudions sont des milieux hétérogènes où des inclusions métalliques de quelques nanomètres sont réparties au sein d'une matrice diélectrique. Les concentrations volumiques en inclusions p que nous considérerons dans la suite varieront de plusieurs pourcents à plusieurs dizaines de pourcents. Nous allons déterminer la distance moyenne a entre inclusions dans cette gamme de concentrations. Soit r le rayon de ces inclusions, supposées ici sphériques pour la commodité du calcul. Dans nos échantillons, les inclusions ont un rayon d'environ 1,5 nm, et pour simplifier nous les supposerons arrangées selon un réseau cubique. La concentration volumique p est égale au volume d'une inclusion divisé par le volume d'un cube de côté a : $p = \frac{4}{3}\pi r^3/a^3$. Pour des concentrations variant de 5 % à 40 %, a varie de 7 nm à 3 nm. Nous prendrons comme valeur typique pour le calcul qui suit $a \approx 5$ nm. Nous nous intéressons à la réponse optique de ces matériaux pour des longueurs d'onde λ comprises entre le proche ultraviolet et le proche infrarouge, c'est-à-dire de plusieurs centaines de nanomètres. Pour $\lambda = 500$ nm, un volume d'ordre λ^3 de matériau contient donc $500^3/5^3$ soit 10^6 inclusions. La propagation de la lumière n'est donc pas sensible à l'hétérogénéité du matériau et nous pouvons nous ramener à un problème équivalent où la lumière se propagerait dans un milieu homogène, appelé milieu effectif, ce milieu ayant les mêmes propriétés optiques linéaires que le matériau réel (cela équivaut à se placer dans le cadre d'un régime de propagation non diffusif). Le milieu effectif est caractérisé par une constante optique effective ϵ_{eff} , définie à l'aide d'une moyenne volumique appropriée du champ électromagnétique dans la matrice (ϵ_d) et les inclusions (ϵ). L'intérêt de ce type d'approche est la réduction des paramètres nécessaires pour décrire le système physique. Le principe du milieu effectif est schématisé Fig. 1.10.

La nécessité de se placer dans un régime de propagation non diffusif impose donc une limite supérieure à la taille des inclusions comparativement à la longueur d'onde de la lumière incidente, pour que celle-ci ne soit sensible qu'à un effet moyen. Nous voulons aussi pouvoir utiliser la fonction diélectrique du métal massif pour les inclusions, ce qui suppose que celles-ci soient suffisamment grandes pour pouvoir être vues comme de petits solides. Nous avons vu au §1.2.2 que cette dernière condition est vérifiée pour les tailles de nanoparticules que nous considérerons par la suite.

Le calcul de la fonction diélectrique effective du milieu dépend de la morphologie de celui-ci et un grand nombre de théories ont été développées, chacune spécifique à une morphologie particulière

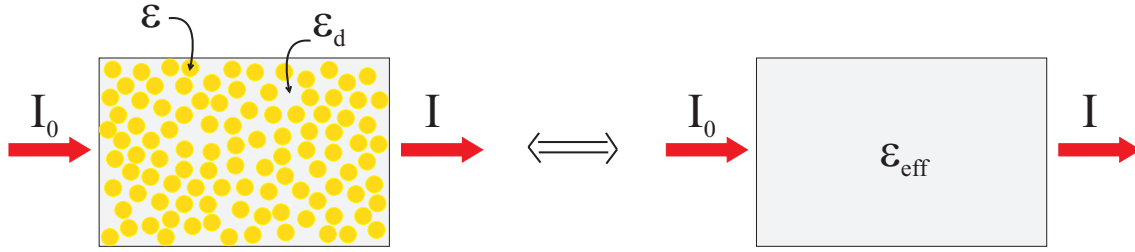


FIG. 1.10: Un milieu hétérogène constitué d'inclusions métalliques de fonction diélectrique ϵ dispersées aléatoirement dans une matrice diélectrique de fonction diélectrique ϵ_d est modélisé par un milieu homogène, appelé *milieu effectif*, de fonction diélectrique ϵ_{eff} , de telle sorte que les propriétés optiques linéaires des deux milieux soient identiques. I_0 caractérise l'intensité de la lumière incidente et I celle de la lumière après passage dans les milieux.

[28]. Une des théories pionnières a été élaborée par J. C. Maxwell-Garnett [29]. C'est la théorie la mieux adaptée à la morphologie de nos échantillons les moins concentrés, et la plus simple à mettre en oeuvre.

Théorie de Maxwell-Garnett

Cette théorie suppose que les nanoparticules au sein de la matrice sont indépendantes les unes des autres, hypothèse qui impose une limite supérieure à la concentration. M. Rashidi-Huyeh [6] a estimé cette borne supérieure : selon que l'on considère la réponse du milieu dans le proche infrarouge, le visible ou le proche ultraviolet, cette concentration limite est respectivement de 37%, 13% et 45%, pour des nanoparticules d'or dispersées dans une matrice de silice.

L'absence d'interaction entre nanoparticules permet de définir un champ électrique effectif \mathbf{E}_{eff} (resp. un déplacement électrique effectif \mathbf{D}_{eff}) au sein du matériau comme étant la moyenne volumique du champ électrique \mathbf{E}_m (resp. du déplacement électrique \mathbf{D}_m) dans les nanoparticules métalliques (de fonction diélectrique ϵ) et du champ électrique \mathbf{E}_d (resp. déplacement électrique \mathbf{D}_d) qui règne dans la matrice diélectrique (de fonction diélectrique ϵ_d) :

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{eff} &= p \mathbf{E}_m + (1 - p) \mathbf{E}_d \\ \mathbf{D}_{eff} &= p \mathbf{D}_m + (1 - p) \mathbf{D}_d \\ &= p \epsilon \mathbf{E}_m + (1 - p) \epsilon_d \mathbf{E}_d\end{aligned}\tag{1.29}$$

où p désigne la concentration volumique en inclusions.

Ces deux grandeurs effectives sont par définition reliées par la fonction diélectrique effective ϵ_{eff} :

$$\mathbf{D}_{eff} = \epsilon_{eff} \mathbf{E}_{eff}.\tag{1.30}$$

Pour connaître ϵ_{eff} , il nous reste à relier \mathbf{E}_m et \mathbf{E}_d au champ électrique \mathbf{E} appliqué au matériau. En ce qui concerne \mathbf{E}_d , l'influence sur celui-ci des nanoparticules peut être considérée comme négligeable pour des milieux peu concentrés :

$$\mathbf{E}_d = \mathbf{E}. \quad (1.31)$$

Le lien entre \mathbf{E}_m et \mathbf{E} a été établi au §1.2.1, éq. 1.21, qui exprime le champ local vu par la nanoparticule en fonction du champ appliqué dans l'approximation quasistatique (*i.e.* avec un champ uniforme dans la particule à chaque instant) :

$$\mathbf{E}_m = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_d} \mathbf{E}. \quad (1.32)$$

Les équations 1.29–1.32 conduisent à la formule de Maxwell-Garnett pour ϵ_{eff} :

$$\epsilon_{eff} = \frac{2(1-p)\epsilon_d + (2p+1)\epsilon}{(2+p)\epsilon_d + (1-p)\epsilon}. \quad (1.33)$$

1.3.3 Approche alternative : modèle de diffusion multiple dépendante

L'approche de type milieu effectif exposée ci-dessus consiste à remplacer un milieu hétérogène tel qu'un matériau nanocomposite par un milieu homogène possédant la même réponse optique. Comme nous l'avons indiqué, la théorie de Maxwell-Garnett est la théorie la mieux adaptée à nos échantillons, compte tenu de leur morphologie. Cependant, pour des fractions volumiques en métal p de plusieurs dizaines de pourcents, une des hypothèses à la base de la théorie de Maxwell-Garnett qui consiste à négliger l'interaction électromagnétique entre les nanoparticules est mise en défaut. De plus, la théorie de Maxwell-Garnett est inadaptée pour modéliser des échantillons où les nanoparticules ne sont pas réparties aléatoirement mais selon un arrangement spatial bien défini.

Une approche alternative, basée sur un modèle de diffusion multiple dépendante et développée dans l'équipe depuis plusieurs années par D. Prot, présente l'avantage de ne pas être valable seulement pour de faibles valeurs de p ni pour une répartition aléatoire des nanoparticules. Je serai amené au chapitre 4 à utiliser des résultats issus de ce type de calcul et j'en donnerai donc ici les principaux ingrédients physiques, ainsi que les avantages et les inconvénients.

Principe du calcul [5]

Considérons l'excitation par un champ électrique externe \mathbf{E}_0 d'un échantillon constitué de N nanoparticules métalliques dispersées au sein d'une matrice diélectrique. Cette méthode consiste à calculer le champ électrique \mathbf{E} résultant de cette excitation en chaque point de l'échantillon. Vis-à-vis de l'onde électromagnétique incidente, les nanoparticules jouent le rôle de centre diffuseur. En un point donné de l'échantillon, le champ \mathbf{E} est donc la somme du champ \mathbf{E}_0 et du champ diffusé par toutes les nanoparticules.

Ce dernier est obtenu grâce à un développement multipolaire du champ électrique analogue à celui utilisé par G. Mie (cf. §1.2.1). Pour de faibles valeurs de p , chaque nanoparticule (supposée suffisamment petite pour que l'on puisse se placer dans l'approximation quasi-statique) peut être considérée comme un dipôle indépendant et le développement multipolaire peut donc être stoppé à l'ordre 2. En revanche, lorsque p augmente pour atteindre plusieurs dizaines de pourcents, les

interactions électromagnétiques entre nanoparticules deviennent importantes (la distance entre particules diminue) : elles induisent une répartition des charges à la surface des nanoparticules de type multipolaire, et l'ordre du développement nécessaire à une description rigoureuse de la réponse électromagnétique augmente avec p .

On obtient alors le champ \mathbf{E}_i dans chaque nanoparticule de l'échantillon, où i varie de 1 à N . Dans le cas d'une répartition aléatoire de ces nanoparticules, chacune d'entre elles est le siège d'un champ \mathbf{E}_i différent traduisant l'environnement spécifique, et une statistique sur l'ensemble des \mathbf{E}_i permet de simuler la réponse globale de l'échantillon.

Avantages

Comparativement à l'approche de Maxwell-Garnett, les avantages de cette méthode sont multiples :

- Ce calcul est non seulement valable quelle que soit la valeur de p , mais il rend compte en outre des éventuels effets dus à l'interaction électromagnétique entre les nanoparticules exposés au §1.3.1, effets d'autant plus importants que p est élevée.
- Pour une distribution aléatoire des nanoparticules, il existe une probabilité non nulle pour que deux d'entre elles au moins soient séparées d'une distance inférieure à la distance moyenne entre nanoparticules sur l'ensemble de l'échantillon. Du fait de l'interaction électromagnétique plus forte entre ces deux nanoparticules que dans le reste de l'échantillon, le champ électrique en leur sein sera très différent du champ électrique vu par la majorité des nanoparticules. Notre approche numérique de diffusion multiple permet donc de révéler de tels événements (appelés *points chauds* en français ou *hot spots* en anglais), contrairement à une approche de milieu effectif.
- Aucune hypothèse n'est réalisée sur la répartition spatiale des nanoparticules. Il est donc possible d'imposer n'importe quel arrangement particulier de ces dernières, comme par exemple selon un super-réseau périodique.

Inconvénients

- Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le temps de calcul qu'elle nécessite. En effet, pour des valeurs de p de l'ordre de 20% pour lesquelles un développement multipolaire à l'ordre 3 ou 4 est nécessaire, le temps de calcul pour $N = 50$ peut atteindre plusieurs jours sur un bon PC.
- Une conséquence de ce temps de calcul élevé est l'obtention d'une statistique sur un nombre restreint de nanoparticules, avec typiquement $N \leq 60$.
- Ce calcul ne peut être effectué que pour des inclusions de forme sphérique, voire ellipsoïdale, ou pour des nano-coques.

Nous venons de voir que le modèle basé sur la théorie de la diffusion multiple dépendante permet de simuler la réponse optique linéaire de matériaux dans lesquels les nanoparticules sont réparties

selon un arrangement bien particulier tel un super-réseau périodique. Nous allons justement indiquer maintenant l'intérêt que peut présenter une telle morphologie, tant d'un point de vue fondamental qu'applicatif.

1.3.4 Influence de l'arrangement spatial des nanoparticules

Nous avons jusqu'à maintenant uniquement considéré des films minces nanocomposites dans lesquels la répartition spatiale des nanoparticules est aléatoire. Cependant, de plus en plus d'études portent sur la réponse optique linéaire d'assemblées de nanoparticules (de formes diverses) dont la répartition spatiale est ordonnée. Cet ordre peut être à une dimension (*i.e.* des chaînes de particules), à deux dimensions ou à trois dimensions (telles les opales inverses). Le contrôle de l'organisation spatiale présente en effet plusieurs avantages :

- Les techniques chimiques (comme par exemple l'auto-assemblage) ou physiques (telle la lithographie électronique) utilisées pour réaliser de tels échantillons permettent de maîtriser très précisément la distance entre les particules (éventuellement différentes selon la direction dans le cas de réseau à deux ou trois dimensions), la forme de ces particules ainsi que leur distribution en taille, qui est quasiment monodisperse. L'avantage de ces techniques est donc d'offrir une connaissance précise des différents paramètres influençant la réponse optique du milieu.
- L'arrangement périodique des nanoparticules, contrairement à une répartition aléatoire de celles-ci, peut donner lieu à des effets inhérents au contrôle de la phase du champ électrique local.
- La compréhension de la réponse optique, aussi bien linéaire que non-linéaire, de tels matériaux peut suggérer de nouvelles applications. En effet, le contrôle de l'organisation spatiale et de la forme des particules laisse entrevoir la possibilité de réaliser des matériaux avec une réponse optique « sur mesure ».

Il semble donc intéressant d'étudier la réponse optique de telles assemblées de nanoparticules organisées. C'est pourquoi nous avons initié une collaboration avec E. Cambril et S. Collin au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (Marcoussis) pour réaliser par lithographie électronique des réseaux à deux dimensions de nanoparticules d'or d'une trentaine de nanomètres de diamètre sur un substrat de quartz. Les premiers échantillons nous sont parvenus en juin 2007 et la caractérisation de leur réponse optique linéaire est en cours.

Conclusion

Dans le domaine visible, la réponse optique des métaux nobles à l'état massif, décrite à l'aide de la fonction diélectrique ϵ , est régie par deux types de transitions électroniques : les transitions intrabandes au sein de la bande s (où les électrons peuvent être considérés comme quasi-libres) et les transitions interbandes entre les bandes d et la bande s . La contribution des premières à ϵ ,

prépondérante aux faibles énergies de photon, est décrite grâce au modèle de Drude où les différents processus de diffusion électronique sont pris en compte phénoménologiquement via un taux de collision Γ ; pour un métal noble sans défaut dans sa phase massive et pour des températures électroniques ne dépassant pas quelques milliers de Kelvins, la diffusion $e - ph$ est le processus dominant. Pour des énergies supérieures au seuil des transitions interbandes, ce sont ces dernières qui dominent ϵ ; leur contribution est obtenue grâce à un calcul quantique qui conduit à la formule de Lindhard.

La deuxième partie de ce chapitre a eu pour objet la résonance de plasmon de surface, qui apparaît lorsque l'on confine un métal noble à une échelle nanométrique, et qui correspond à l'oscillation collective du nuage électronique de part et d'autre de la carcasse ionique positive de la particule. La position spectrale, l'amplitude et la largeur de cette résonance dépendent du métal qui constitue la nanoparticule (en raison de l'existence ou non d'un couplage entre cette résonance et le continuum des transitions interbandes) et de la nature de la matrice environnante. De plus, pour des diamètres de particule inférieurs à une dizaine de nanomètres, des effets de taille intrinsèques viennent modifier la contribution des électrons de conduction à ϵ ; parmi ces effets, les principaux sont la limitation du libre parcours moyen, le « spill-out » et la forte localisation des électrons d . Les transitions interbandes ne sont quant à elles pas modifiées par le confinement.

Enfin, une des caractéristiques des matériaux nanocomposites Au:SiO₂ que nous étudions est leur fraction volumique en métal élevée. Nous avons mis en évidence, à l'aide du coefficients d'absorption expérimental de nos échantillons, l'influence de p sur leur réponse optique linéaire, à savoir un élargissement de la résonance vers le rouge lorsque p augmente. Nous avons ensuite exposé les deux approches théoriques utilisées dans l'équipe pour simuler cette réponse. La théorie de Maxwell-Garnett est une théorie de milieux effectifs bien adaptée à la morphologie de nos échantillons les moins concentrés. En revanche, pour des valeurs de p de plusieurs dizaines de pourcents, les interactions électromagnétiques entre nanoparticules, non prises en compte dans la théorie de Maxwell-Garnett, ne peuvent plus être négligées. Une alternative est alors d'utiliser un modèle basé sur la diffusion multiple dépendante. Outre la prise en compte de ces interactions, cette dernière approche permet aussi, contrairement au modèle de Maxwell-Garnett, de simuler la réponse optique linéaire d'une assemblée organisée de nanoparticules. De tels nanostructures présentent de multiples avantages : leur procédé de fabrication permet une très bonne maîtrise des différents paramètres intervenant dans la réponse optique, de nouveaux effets liés à la phase du champ électrique local peuvent apparaître et enfin ces milieux ouvrent la porte à la fabrication de matériaux possédant une réponse optique « sur mesure ».

Ce premier chapitre nous a donc permis d'aboutir à une caractérisation complète de la réponse optique linéaire des matériaux nanocomposites sur lesquels portent nos études. Le chapitre qui vient à pour but de détailler les modèles théoriques permettant de simuler la dynamique de la réponse optique non-linéaire de ces matériaux suite à une excitation laser subpicoseconde.

Chapitre 2

Calcul de la réponse optique d'un milieu nanocomposite hors-équilibre

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 2.1 Régime athermal aux temps courts | 48 |
| 2.1.1 Probabilité d'occupation des états électroniques f et équation de Boltzmann | 48 |
| 2.1.2 Revue des modèles existants | 49 |
| 2.1.3 Expression des différents termes intervenant dans l'équation de Boltzmann | 51 |
| 2.2 Calcul de la réponse optique | 59 |
| 2.2.1 Fonction diélectrique d'une nanoparticule | 59 |
| 2.2.2 Fonction diélectrique du matériau nanocomposite : théorie de milieu effectif | 66 |
| 2.2.3 Transmission de l'échantillon : modèle multi-couche | 66 |
| 2.3 Validation du modèle en régime athermal | 67 |
| 2.3.1 Régime athermal dans l'argent | 67 |
| 2.3.2 Régime athermal dans un film mince d'or | 71 |
| 2.4 Effet du confinement spatial sur les valeurs des paramètres ajustables | 74 |
| 2.5 Raccordement du modèle pour le régime athermal au modèle à trois températures | 76 |
| 2.5.1 Modèle à trois températures | 78 |
| 2.5.2 Modèle à trois températures modifié | 80 |
| 2.5.3 Continuité de l'énergie contenue dans le gaz d'électrons au temps τ_{th} | 82 |
| 2.6 Comparaison avec les résultats obtenus en régime thermal | 83 |
| 2.6.1 Cadre du calcul | 83 |
| 2.6.2 Modèle TH vs modèle ATH : influence sur l'amplitude de $\Delta u_e(\tau)$ | 84 |
| 2.6.3 Modèle TH vs modèle ATH : influence sur la dynamique de $\Delta u_e(\tau)$ | 85 |
| 2.6.4 Modèle $ATH - TH$ vs modèle ATH : influence de la matrice sur la dynamique de $\Delta u_e(\tau)$ | 86 |

Introduction

Considérons l'excitation par une impulsion laser d'un milieu nanocomposite constitué de nanoparticules de métaux nobles dispersées dans une matrice diélectrique. La relaxation de l'énergie injectée suite à l'excitation peut être comprise en modélisant le système par trois bains en interaction : le gaz électronique, le réseau métallique et la matrice environnante. La dynamique de la relaxation est alors calculée en déterminant simultanément les températures respectives de ces 3 bains [30, 31]. Notre équipe a récemment complété ce modèle pour tenir compte de l'effet de la concentration volumique en métal sur la dynamique de la relaxation [32], en incluant les échanges thermiques entre particules voisines au sein du milieu.

Cette analyse n'est valable que si l'on peut caractériser chaque bain par une température. Or, si c'est toujours le cas pour le réseau métallique de la nanoparticule (décrit par une distribution de Bose-Einstein à la température T_l) ou pour la matrice, la situation est plus complexe pour le gaz électronique. En effet, l'étude expérimentale de cette relaxation suppose l'utilisation d'impulsions lumineuses d'une centaine de femtosecondes au maximum. Or suite à l'excitation initiale des électrons, leur thermalisation (*i.e.* l'établissement d'une distribution de Fermi-Dirac à la température T_e) n'est effective qu'après plusieurs centaines de femtosecondes [7]. Dans ces premiers instants, le gaz électronique est hors-équilibre et l'on ne peut pas parler de température électronique : c'est ce que l'on appelle le régime athermal. Pour interpréter le signal expérimental mesuré avec le dispositif pompe-sonde femtoseconde développé dans l'équipe (cf. chapitre 3), il faut donc inclure ce régime dans notre modèle.

Je détaillerai dans une première partie la méthode adoptée pour tenir compte de ce régime. J'exposerai ensuite le calcul de la réponse optique de nos échantillons, ce qui me permettra de valider ce modèle, grâce à des exemples pris dans la littérature. Puis j'expliquerai comment relier cette approche aux temps courts à celle des trois bains couplés aux temps longs. Enfin, je comparerai les résultats des simulations selon que l'on prend ou non en compte le régime athermal.

2.1 Régime athermal aux temps courts

2.1.1 Probabilité d'occupation des états électroniques f et équation de Boltzmann

Lorsque le gaz électronique est à l'équilibre thermodynamique, la probabilité d'occupation de ses états électroniques, f , est décrite par une distribution de Fermi-Dirac (cf. §1.1.1) :

$$f(E) = \left(1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T_e}} \right)^{-1}, \quad (2.1)$$

où E est l'énergie de l'électron, E_F l'énergie de Fermi du métal, k_B la constante de Boltzmann et T_e la température électronique. Attribuer au gaz d'électron une distribution f ou une température T_e est alors équivalent.

En revanche, le régime athermal est caractérisé par une distribution f ne pouvant s'écrire comme une distribution de Fermi-Dirac. Ainsi, contrairement au régime thermal, la variable pertinente pour décrire le comportement du gaz d'électrons dans les premiers instants après l'excitation n'est plus T_e mais f .

L'évolution de f est décrite par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} \right)_{e-e} + \left(\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} \right)_{e-ph} + \left(\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} \right)_{source}. \quad (2.2)$$

Le premier terme du membre de droite de l'éq. (2.2) correspond aux processus de diffusion électron-électron (noté par la suite $e - e$) au sein du gaz électronique via l'interaction coulombienne écrantée entre ces électrons. Le second terme décrit lui les processus de diffusion suite à l'interaction entre les électrons et les phonons (noté par la suite $e - ph$) au sein de la nanoparticule. Enfin, le dernier terme décrit la perturbation induite par l'impulsion lumineuse (terme source).

A ce stade, nous avons fait deux approximations. Tout d'abord, aucun terme de transport n'est présent dans l'éq. (2.2), ce qui suppose que la diffusion spatiale des électrons est négligeable. Cela n'est justifié que si le diamètre de la nanoparticule est faible devant la profondeur de pénétration optique ζ de l'excitation, qui vaut environ 15 nm pour l'or dans le proche infrarouge. Or le diamètre d des nanoparticules que l'on étudiera par la suite varie de 2,6 nm à 3,2 nm. Dans nos conditions expérimentales, la relation $d < \zeta$ est donc vérifiée.

La deuxième approximation consiste à ne pas inclure dans l'éq. (2.2) de terme relatif à la matrice environnante. Des travaux précédents au sein de l'équipe [32] ont montré que dans les toutes premières picosecondes après l'excitation, l'influence de la matrice sur le retour à l'équilibre du gaz électronique est négligeable. Il est donc justifié de ne pas inclure un terme de diffusion électron-matrice dans l'équation de Boltzmann. Dans la référence citée précédemment, il a été montré que la situation est différente concernant la température du réseau métallique, qui est elle influencée par la matrice dès les premières centaines de femtosecondes après l'excitation.

Le modèle développé dans cette partie pour l'évolution de f est donc valable jusqu'à un temps que l'on notera τ_{th} , qui est tel que, d'une part, pour $t \geq \tau_{th}$ le gaz électronique peut être considéré dans un état d'équilibre interne (*i.e.* décrit par une distribution de Fermi-Dirac) et que, d'autre part, l'influence de la matrice sur f reste négligeable. Pour des temps supérieurs à τ_{th} , nous utiliserons alors le modèle à trois bains. La méthode adoptée pour inclure l'influence de la matrice sur l'évolution de f à partir de τ_{th} ainsi que sur la température du réseau métallique dès les premiers instants sera détaillée au §2.5.

2.1.2 Revue des modèles existants

Depuis une dizaine d'années, plusieurs équipes se sont intéressées au régime athermal.

En 1992, W. S. Fann *et al.* [7] ont montré que dans le cas d'un régime de faible perturbation (*i.e.* une très petite part des électrons est perturbée), il est possible de distinguer deux phases coexistantes

dans le gaz électronique. Une petite fraction de ce gaz, f_{ath} , de très faible densité, est constituée d'électrons hors-équilibre. La majeure partie du gaz, f_{th} , est occupée par des électrons thermalisés et peut être décrite par une distribution de Fermi-Dirac ; elle agit comme un réservoir d'énergie vis-à-vis de f_{ath} . La distribution électronique s'écrit alors $f = f_{ath} + f_{th}$. Sun *et al.* [33] ont développé une méthode assez simplifiée pour décrire l'évolution de f_{ath} et f_{th} . La dynamique électronique est obtenue via une extension du modèle à deux températures¹ : la densité d'énergie stockée dans la fraction athermale de la distribution électronique f , de la même manière que celle stockée dans la fraction thermalisée de f ou dans le réseau métallique, sont traitées dans l'approximation du temps de relaxation. Cette approche simplifiée, valable pour de faibles perturbations, a le mérite de mettre en évidence qualitativement les principaux phénomènes physiques conduisant au retour à l'équilibre du système.

Une approche plus exacte pour résoudre l'équation de Boltzmann a été développée dans un premier temps par C.-K. Sun *et al.* [34], puis complétée par la suite par R. H. M. Groeneveld *et al.* [35] ainsi que par N. Del Fatti *et al.* [36]. La séparation en un bain d'électrons thermalisés et une fraction d'électrons hors-équilibre est ici abandonnée et l'expression exacte des taux de diffusion $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{e-e}$ et $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{e-ph}$ est calculée, prenant en compte une dépendance en énergie du temps de relaxation.

L'évaluation de $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{e-ph}$, expression qui sera analysée plus en détail au §2.1.3, est quasiment instantanée avec les moyens informatiques actuels. Les processus en jeu au cours de cette diffusion sont résumés sur la Fig. 2.1 (a). Via un couplage (modélisable par un potentiel de déformation [36]) entre les électrons et le réseau métallique, un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 absorbe ou émet un phonon de vecteur d'onde $\pm\mathbf{q}$. Ainsi, pour un électron d'énergie donnée, le calcul consiste à intégrer sur tous les vecteurs d'onde (ou, de façon équivalente, sur toutes les énergies) possibles des phonons : l'intégration se fait donc dans un espace à une dimension.

En revanche, l'obtention de $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{e-e}$ nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand. Les différents processus de diffusion possibles sont présentés sur la Fig. 2.1 (b). La diffusion électronique est une diffusion élastique et a lieu via un potentiel coulombien écranté $V(\mathbf{q})$. Un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 interagit avec un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 , pour donner naissance à deux électrons de vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}$ et $\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}$, par conservation de l'impulsion. Le calcul de $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{e-e}$ implique donc d'intégrer sur tous les vecteurs d'onde \mathbf{k}_2 ainsi que sur tous les vecteurs d'onde échangés \mathbf{q} . Pour des résolutions énergétiques de quelques meV et un pas temporel de 1 fs dans le résolution de l'équation de Boltzmann, la durée du calcul peut atteindre plusieurs heures si l'on souhaite connaître la dynamique de f sur plusieurs picosecondes.

Cette deuxième approche est nécessaire pour avoir accès aux détails des processus physiques (interactions $e-e$ et $e-ph$) en jeu dans les premières centaines de femtosecondes après l'excitation, comme par exemple l'influence du confinement spatial ou de l'amplitude de l'excitation sur les taux de diffusion associés à ces interactions. Cependant, notre objectif est de tenir compte du régime

¹Dans le cadre du modèle à deux températures, le gaz électronique et le réseau métallique sont décrits par deux bains dans un état d'équilibre interne de températures respectives T_e et T_l . L'évolution temporelle de ces deux températures est obtenue via un système de deux équations couplées. Pour plus de détails sur ce modèle, se reporter au §2.5.1.

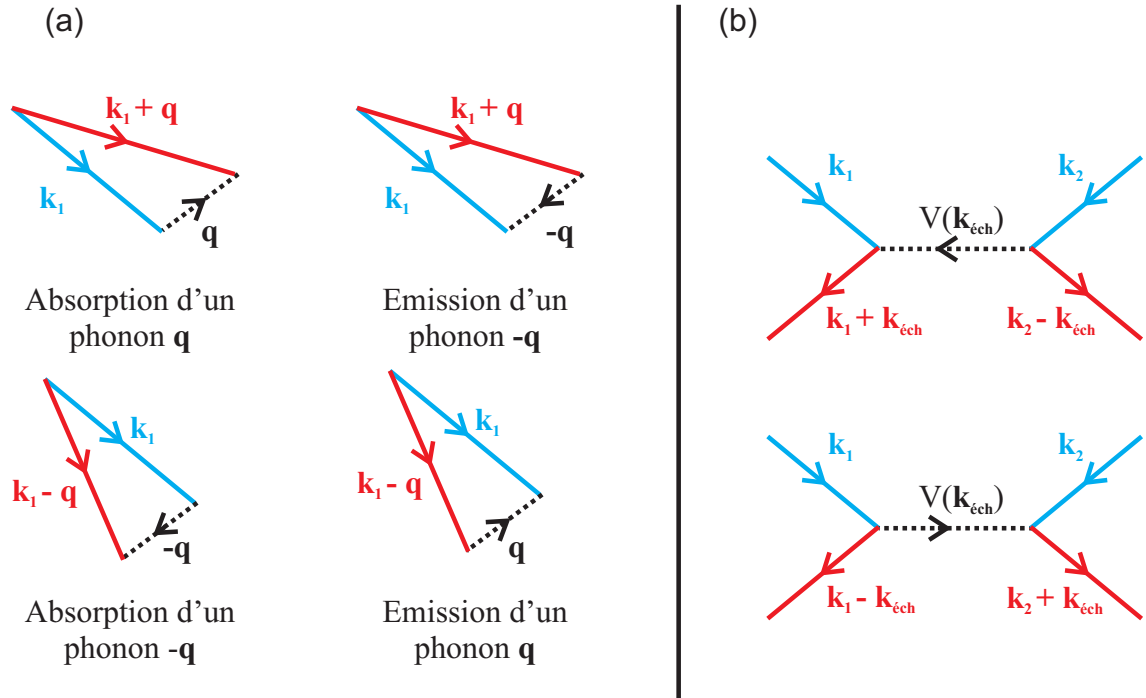


FIG. 2.1: Résumé des différents processus de diffusion (a) d'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 avec le bain de phonons de moment \mathbf{q} et (b) entre deux électrons de vecteurs d'onde \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 via un potentiel coulombien écranté $V(\mathbf{k}_{éch})$.

athermal non pour l'étudier en soi, mais parce que cela a des répercussions à la fois sur l'amplitude de la réponse du matériau et sur la dynamique de cette réponse aux temps longs, c'est-à-dire après quelques dizaines de picosecondes. Nous avons donc adopté une approche intermédiaire par rapport aux deux présentées précédemment, le principal avantage étant la diminution considérable du temps de calcul. Ainsi, pour obtenir l'évolution de f sur 10 ps avec un pas temporel de 1 fs et un pas en énergie de 5 meV, la résolution de l'équation de Boltzmann prend moins de 5 minutes.

Nous allons maintenant détailler les expressions utilisées pour calculer les différents taux de diffusion ainsi que les hypothèses sous-jacentes à ce modèle.

2.1.3 Expression des différents termes intervenant dans l'équation de Boltzmann

Cette approche « intermédiaire » pour le calcul de $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{e-e}$ et $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{e-ph}$ a été proposée initialement par G. Tas et H. J. Maris en 1994 [37], alors qu'ils cherchaient à comprendre les caractéristiques des échos acoustiques générés par une impulsion laser subpicoseconde dans un film mince d'aluminium. Elle a ensuite été reprise par C. Suárez *et al.* en 1995 [38] puis par V. E. Gusev et O. B. Wright en 1998 [39].

Il est important de noter que dans la suite l'impulsion laser excitatrice aura une énergie par photon $\hbar\omega_{laser}$ inférieure au seuil des transitions interbandes dans l'or qui est de 2,4 eV. L'excitation ne crée pas de paires électron-trou entre la bande de conduction et la bande de valence et nous ne

tiendrons donc pas compte de ces processus.

Taux de diffusion électron-électron

L'origine des énergies ϵ pour les électrons sera prise au niveau de Fermi E_F . Nos calculs se feront dans le cadre d'un régime de faible perturbation (la justification de cette hypothèse sera donnée à la fin cette partie sur la diffusion $e-e$). Nous utiliserons donc l'approche de W. S. Fann *et al.* [7] en séparant la distribution électronique en deux phases coexistantes. Nous noterons f_0 la distribution de Fermi-Dirac décrivant la situation d'équilibre du gaz électronique à la température ambiante T_0 , et f_ϵ la fraction hors-équilibre du gaz électronique. Ainsi, l'expression de f à un instant t quelconque est :

$$f(\epsilon, t) = f_0(\epsilon) + f_\epsilon(\epsilon, t). \quad (2.3)$$

Nous allons détailler pas à pas les termes apparaissant dans $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{e-e}$. Avant toute perturbation, le gaz électronique est décrit par une distribution de Fermi-Dirac, comme indiqué Fig. 2.2 (a). Supposons que le milieu soit excité par une impulsion laser centrée autour de $\hbar\omega_{laser}$, de puissance instantanée P_{laser} . Par un processus d'excitation électronique assisté par l'absorption des photons, une fraction proportionnelle à P_{laser} des électrons de conduction, possédant des énergies comprises entre $-\hbar\omega_{laser}$ et 0 (en raison du principe d'exclusion de Pauli), est promue instantanément à des énergies comprises entre 0 et $\hbar\omega_{laser}$ [cf. Fig 2.2 (b)]. De façon symétrique, des trous sont créés entre $-\hbar\omega_{laser}$ et 0.

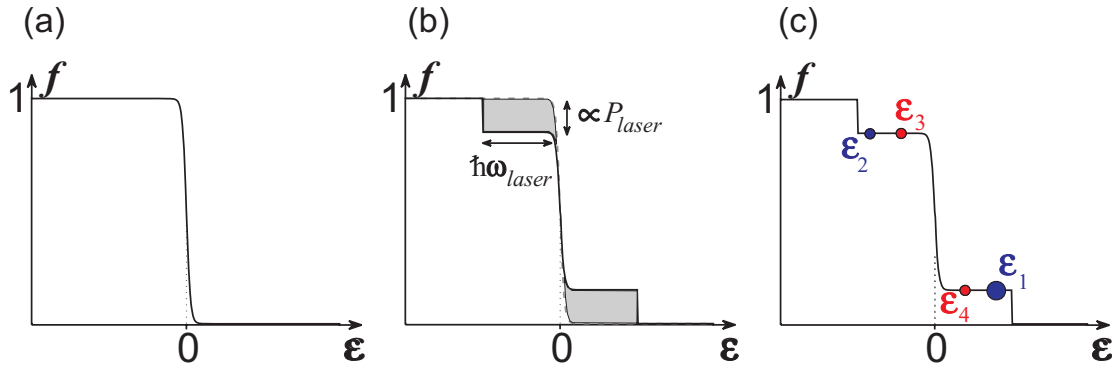


FIG. 2.2: Probabilité d'occupation des états électroniques (a) avant et (b) après excitation par une impulsion laser (la modification de f est ici amplifiée pour la clarté de la figure). Le schéma (c) indique une configuration typique des 4 états électroniques impliqués dans un processus de diffusion électron-électron ; ce processus est élastique et impose donc la conservation de l'énergie ($\epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon_3 + \epsilon_4$).

D'après la théorie de Landau des liquides de Fermi, la diffusion électron-électron implique qu'un électron avec un excès d'énergie ϵ par rapport au niveau de Fermi ait une durée de vie τ_{ee} égale à $\tau_0 E_F^2 / \epsilon^2$ [40]. Dans cette expression, τ_0 représente physiquement le temps de vie d'un électron s'il n'y avait pas le principe d'exclusion de Pauli pour limiter l'espace des phases disponible. Mais, en raison de ce principe, lorsque ϵ tend vers 0 le nombre d'états finaux possibles devient extrêmement réduit,

et le temps de vie de l'électron devient donc très supérieur à τ_0 . Un ordre de grandeur de τ_0 peut être obtenu, par un raisonnement classique, en supposant que le libre parcours moyen \bar{l} de l'électron de la couche externe d'un métal noble (*i.e.* d'un électron de conduction) est égal à la distance interatomique, soit $4,08 \text{ \AA}$ pour l'or [10] (rappelons que les métaux nobles sont monovalents). Cet électron se déplace à la vitesse de Fermi v_F (dans le cas de l'or $v_F = 1,4 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ [10]). Il subit donc en moyenne une collision avec un autre électron tous les $\tau_0 = \bar{l}/v_F$ soit $\tau_0 \approx 0,3 \text{ fs}$.

Cette vision classique simplifiée permet de comprendre l'origine de ce temps mais n'en donne qu'une valeur très approchée. Dans nos simulations, nous prendrons donc τ_0 comme un *paramètre ajustable*, tout en vérifiant que la valeur retenue reste en accord avec les différentes valeurs trouvées dans la littérature, soit entre $0,3 \text{ fs}$ et 1 fs [39].

Il est à noter que l'expression de τ_{ee} n'est valable que si l'on peut négliger les processus de diffusion entre différents états excités, puisqu'il ne décrit que des processus de diffusion avec des états de la « mer » de Fermi f_0 . Cela impose que la densité d'électrons (et symétriquement de trous) excités soit suffisamment faible devant la densité d'électrons thermalisés dans le métal. Dans nos expériences et nos calculs, il y aura toujours au minimum un ordre de grandeur entre ces deux densités.

L'évolution du nombre d'électrons dans un état excité ϵ peut donc être décrite à l'aide d'une équation du type approximation du temps de relaxation, excepté le fait que le temps caractéristique dépende de ϵ :

$$\left(\frac{\partial f_\epsilon(\epsilon, t)}{\partial t} \right)_{e-e} = - \frac{f_\epsilon(\epsilon, t)}{\tau_0 (E_F/\epsilon)^2} . \quad (2.4)$$

Cette expression est cependant incomplète puisqu'elle ne considère que la « disparition » d'un état excité à ϵ au cours de la diffusion, mais ne tient pas compte d'une possible « création » d'un état excité à cette même énergie ϵ . Pour évaluer cette dernière contribution, outre l'hypothèse d'une faible densité d'excitations devant la densité d'électrons thermalisés, il est supposé que le nombre de trous créés à $-\epsilon$ par l'excitation optique est égal au nombre d'électrons créés à $+\epsilon$ (cf. Fig. 2.3), ce qui revient à supposer constante la densité d'états électroniques entre $-\hbar\omega_{laser}$ et $+\hbar\omega_{laser}$. Etant donné que l'on considèrera plus loin un laser délivrant des impulsions à $1,55 \text{ eV}$, relativement faible devant l'énergie de Fermi de l'or ($E_F = 5,53 \text{ eV}$), cette hypothèse est raisonnable et sera justifiée par les comparaisons réalisées entre nos simulations et des résultats expérimentaux ou numériques pris dans la littérature (cf. §2.3).

Le taux de diffusion global $e - e$ peut alors se mettre sous la forme donnée dans la référence [37] :

$$\left(\frac{\partial f_\epsilon(\epsilon, t)}{\partial t} \right)_{e-e} = - \frac{f_\epsilon(\epsilon, t)}{\tau_0 (E_F/\epsilon)^2} + \frac{6}{\tau_0 E_F^2} \int_\epsilon^\infty (\epsilon' - \epsilon) f_\epsilon(\epsilon', t) d\epsilon' . \quad (2.5)$$

Taux de diffusion électron-phonon

Le taux de diffusion électron-phonon d'un état électronique de vecteur d'onde \mathbf{k} s'écrit [41] :

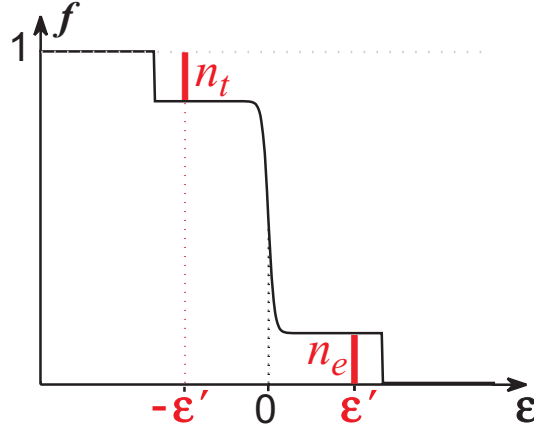


FIG. 2.3: Le nombre de trous n_t créés en $-\epsilon'$ est égal au nombre d'électrons n_e créés en $+\epsilon'$.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right)_{e-ph} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |M(\mathbf{q})|^2 F^+(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \delta [E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega_{\mathbf{q}}] + \\ &+ \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |M(\mathbf{q})|^2 F^-(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \delta [E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}}], \end{aligned} \quad (2.6)$$

avec :

$$\begin{aligned} F^+(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= -f(\mathbf{k})[1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})]N(\mathbf{q}) + [1 - f(\mathbf{k})]f(\mathbf{k} + \mathbf{q})[1 + N(\mathbf{q})], \\ F^-(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= -f(\mathbf{k})[1 - f(\mathbf{k} - \mathbf{q})][1 + N(\mathbf{q})] + [1 - f(\mathbf{k})]f(\mathbf{k} - \mathbf{q})N(\mathbf{q}). \end{aligned}$$

où $N(\mathbf{q})$ est la population de phonons de vecteur d'onde \mathbf{q} , décrite par une distribution de Bose-Einstein à la température T_l du réseau métallique (cf. §1.1.1) et $M(\mathbf{q})$ l'élément de matrice associé à l'interaction avec un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} .

Les deux termes dans $F^+(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ correspondent aux deux processus décrits dans la partie haute de la Fig. 2.1 (a), tandis que ceux de $F^-(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ se rapportent aux deux processus de la partie basse de cette même figure. Il est à noter que le processus d'émission de phonons comprend à la fois l'émission stimulée et l'émission spontanée. Comme son nom l'indique, l'émission *stimulée* ne peut avoir lieu que s'il existe déjà un réservoir de phonons de vecteur d'onde \mathbf{q} : elle est donc proportionnelle à $N(\mathbf{q})$. En revanche, l'émission *spontanée* est indépendante de l'existence ou non d'autres phonons de vecteur d'onde \mathbf{q} , et est responsable du « 1 » dans le facteur $1 + N(\mathbf{q})$.

L'expression 2.6 est ici exprimée dans l'espace des vecteurs d'onde mais il est tout aussi équivalent de raisonner en terme d'énergie. En 1998, V. E. Gusev et O. B. Wright ont montré qu'en développant $f(\epsilon \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}})$ au premier ordre en $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$, le taux de diffusion électron-phonon peut s'écrire comme la somme de deux termes (éq. 6 de la référence [39]). L'un, indépendant de la population $N(\mathbf{q})$, correspond à l'émission spontanée de phonons. Le second terme, proportionnel lui à $N(\mathbf{q})$, inclut à la fois l'émission stimulée et l'absorption de phonons. Ce développement constitue une justification a posteriori de l'approche adoptée par C. Suárez *et al.* [38] en 1995, qui décomposent le terme

de diffusion $e - ph$ en deux contributions ayant la même origine physique que les deux décrites précédemment, et auxquelles ils associent deux temps caractéristiques différents :

$$\left(\frac{\partial f_\epsilon(\epsilon, t)}{\partial t} \right)_{e-ph} = -\frac{f_\epsilon(\epsilon, t)}{\epsilon/\dot{q}} + \frac{n_p(\epsilon, t)}{\hbar\bar{\Omega}_p/S\dot{q}}. \quad (2.7)$$

Le premier terme du membre de droite décrit l'émission spontanée de phonons tandis que le second comprend l'émission stimulée et l'absorption. Les dénominateurs de ces deux termes correspondent aux temps caractéristiques associés à ces deux types de processus. Nous allons détailler les différents paramètres intervenant dans l'expression 2.7.

- f_ϵ correspond à la fraction hors-équilibre du gaz électronique, comme définie par l'éq. 2.3, c'est-à-dire l'écart à la distribution de Fermi-Dirac f_0 à la température T_0 .
- \dot{q} désigne le taux de transfert d'énergie des électrons vers le réseau et s'exprime en eV s^{-1} . Pour déterminer sa valeur, nous utiliserons la même approche que celle de G. T. Maris *et al.* [37] ainsi que C. Suárez *et al.* [38] qui relie \dot{q} au paramètre de couplage électron-phonon λ et à la valeur moyenne du carré de la pulsation des phonons $\langle \omega^2 \rangle$ selon le calcul de P. B. Allen [41] :

$$\dot{q} = \frac{\pi \hbar \lambda \langle \omega^2 \rangle}{2 \ln(2)}. \quad (2.8)$$

λ est un paramètre sans dimension introduit à l'origine dans le cadre de la supraconductivité et le produit $\lambda \langle \omega^2 \rangle$ présente l'avantage d'avoir été abondamment étudié du fait de son importance pour déterminer, par exemple, la température critique d'un supraconducteur. Nous avons trouvé $\lambda \hbar^2 \langle \omega^2 \rangle = 23,5 \text{ meV}^2$ pour l'argent [42] et $\lambda \hbar^2 \langle \omega^2 \rangle = 23 \pm 4 \text{ meV}^2$ pour l'or [43].

- $\hbar\bar{\Omega}_p$ est l'énergie moyenne des phonons impliqués dans le processus de diffusion $e - ph$. Dans un métal, les électrons peuvent interagir avec les phonons acoustiques longitudinaux ou transverses. Cependant, la contribution de ces derniers au taux de diffusion $e - ph$ est négligeable devant celle des phonons longitudinaux [11, 44]. L'approche du temps de relaxation suppose que les électrons interagissent avec un bain de phonons ayant tous la même énergie $\hbar\bar{\Omega}_p$. C'est une approximation suffisamment drastique pour ne pas chercher à calculer une valeur précise de $\hbar\bar{\Omega}_p$. Nous calculerons donc $\hbar\bar{\Omega}_p$ en assimilant la densité d'états ρ_{ph} de ces phonons acoustiques longitudinaux à celle décrite par le modèle de Debye, qui la suppose quadratique en ω : $\rho_{ph} \propto \omega^2$. Par la suite, les métaux nobles que nous considérerons seront l'argent et l'or, dont les températures de Debye Θ_D respectives sont 215 K et 170 K [10], correspondant à des énergies de Debye $\hbar\omega_D$ de 18,5 meV et 14,7 meV. Sous ces hypothèses, $\bar{\Omega}_p$ est donnée par l'équation :

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_p &= \int_0^{\omega_D} \omega n(\omega) \rho_{ph}(\omega) d\omega / \int_0^{\omega_D} n(\omega) \rho_{ph}(\omega) d\omega \\ &= \int_0^{\omega_D} \omega^3 n(\omega) d\omega / \int_0^{\omega_D} \omega^2 n(\omega) d\omega, \end{aligned} \quad (2.9)$$

où $n(\omega)$ est la distribution de Bose-Einstein à $T_l = T_0$ rappelée au §1.1.1, qui donne le nombre de phonons de pulsation ω . Les énergies moyennes des phonons obtenues valent 9,5 meV et 11,9 meV respectivement pour l'argent et l'or. Pour ce dernier, cette valeur est proche des 11,0 meV obtenus par N. E. Christensen *et al.* [8] avec un modèle plus complexe.

- n_p représente le nombre de phonons générés par la fraction hors-équilibre du gaz électronique f_ϵ depuis l'excitation jusqu'à l'instant t , et vaut :

$$n_p(\epsilon, t) = \int_0^t \frac{\dot{q}f_\epsilon(\epsilon, t)}{\hbar\bar{\Omega}_p} dt. \quad (2.10)$$

Dans cette expression, \dot{q} est la quantité d'énergie transférée par unité de temps du bain électronique vers le bain de phonons et $\hbar\bar{\Omega}_p$ représente l'énergie moyenne de ces phonons. Par conséquent, $\dot{q}/\hbar\bar{\Omega}_p$ correspond au nombre de phonons créés par unité de temps par interaction $e - ph$. La multiplication de ce rapport par f_ϵ donne donc le nombre de phonons créés par unité de temps par les électrons hors-équilibre d'énergie ϵ .

- Enfin, S est un paramètre sans dimension qui traduit d'une part, l'importance de l'émission stimulée ou de l'absorption (second terme de l'éq. 2.7) vis-à-vis de l'émission spontanée de phonons (premier terme de l'éq. 2.7), et d'autre part le poids relatif de l'absorption et de l'émission stimulée au sein du second terme de l'éq. 2.7, les deux ayant des contributions de signes opposés. C. Suárez *et al.* [38] ont montré que S est indépendant du temps et de l'énergie de l'électron considéré.

Notons que la décomposition du taux de diffusion électron-phonon en deux contributions « indépendantes », d'une part l'émission spontanée de phonons et d'autre part l'absorption et l'émission stimulée de phonons, est arbitraire. En effet, le poids respectif de chacune d'elles ne dépend que de la nature du métal. Ainsi, S a une valeur bien définie dans le cas de l'or et ne devrait théoriquement pas être considéré comme un paramètre ajustable. Cependant, nous verrons par la suite (cf. §2.6.4) que dans le domaine temporel limité où nous tenons compte du régime athermal, le second terme du membre de droite (où intervient S) dans l'éq. 2.7 reste, en raison de la lente croissance de n_p , toujours négligeable devant le premier. C'est pourquoi nous avons conservé l'approche simplifiée adoptée par C. Suárez *et al.* et que nous n'avons pas cherché à déterminer théoriquement la valeur de S .

\dot{q} et S seront donc deux autres paramètres ajustables de notre modèle, en plus de la valeur de τ_0 intervenant dans $\left(\frac{\partial f_\epsilon(\epsilon, t)}{\partial t}\right)_{e-e}$ (éq. 2.5). Nous vérifierons au §2.3 que les valeurs de ces paramètres obtenues avec nos simulations sont en accord avec celles trouvées dans la littérature et citées précédemment.

Terme source dans l'équation de Boltzmann

Dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés par la suite, l'absorption linéaire du milieu n'est modifiée au plus que de quelques pourcents. Il est donc raisonnable de la supposer

constante.

Expérimentalement, la quantité physique qui permet de caractériser l'amplitude de l'excitation à un instant donnée t est la puissance instantanée injectée par unité de volume métallique, que l'on notera $P_{abs}(t)$, directement reliée au profil temporel de l'impulsion ainsi qu'aux propriétés optiques linéaires du matériau. L'énergie injectée par unité de volume métallique suite à l'excitation, que l'on notera u_{abs} , alors égale à l'intégrale sur la durée de l'impulsion de $P_{abs}(t)$:

$$u_{abs} = \int_0^{\infty} P_{abs}(t) dt. \quad (2.11)$$

Par conséquent, entre les instants t et $t + dt$, le terme source $\left(\frac{\partial f(\epsilon, t)}{\partial t}\right)_{source}$ est proportionnel à $du_{abs}(t)$, soit d'après la formule ci-dessus $P_{abs}(t)$.

D'autre part, l'excitation optique du gaz électronique avec un photon d'énergie $\hbar\omega_{laser}$ promeut des électrons d'énergie inférieure à E_F vers des niveaux d'énergie supérieure à E_F , comme cela a été décrit au paragraphe consacré à la diffusion $e - e$. Partant d'une distribution de Fermi-Dirac $f_0(\epsilon)$, l'excitation crée une distribution que l'on notera $f(\epsilon) = f_0(\epsilon) + df_{source}(\epsilon)$ (cf. Fig. 2.4). Ainsi, pour une énergie ϵ donnée, $\left(\frac{\partial f(\epsilon, t)}{\partial t}\right)_{source}$ est proportionnel à la variation du taux d'occupation $df_{source}(\epsilon)$, entre t et $t + dt$.

La dépendance en énergie et en temps du terme source peut donc se mettre sous la forme d'un produit de deux quantités, l'une dépendante du temps [$P_{abs}(t)$], l'autre de l'énergie [$df_{source}(\epsilon)$] :

$$\left(\frac{\partial f(\epsilon, t)}{\partial t}\right)_{source} = C P_{abs}(t) df_{source}(\epsilon), \quad (2.12)$$

où C est une constante à déterminer.

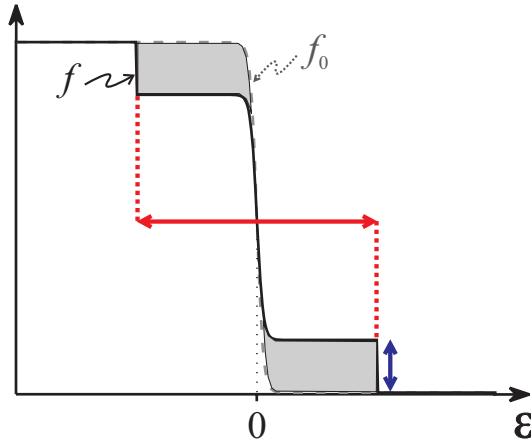


FIG. 2.4: Illustration du processus de mise hors-équilibre du gaz d'électrons. Les différentes grandeurs sont définies dans le texte. L'étendue spectrale de la perturbation (flèche rouge) est directement liée à $df_{source}(\epsilon)$ tandis que l'amplitude de la perturbation (flèche bleue) est elle proportionnelle à $P_{abs}(t)$.

- Calcul de $df_{source}(\epsilon)$.

Lors du calcul de $\left(\frac{\partial f_e(\epsilon, t)}{\partial t}\right)_{e-e}$, nous avons supposé, pour une énergie ϵ donnée, une parfaite symétrie entre la fraction de trous créés en $-\epsilon$ et la fraction d'électrons créés en $+\epsilon$. Rappelons

ici qu'une condition nécessaire pour supposer cette symétrie est de considérer des impulsions laser excitatrices avec une énergie par photon $\hbar\omega_{laser}$ inférieure au seuil des transitions interbandes dans l'or, qui vaut 2,4 eV, de telle sorte que le nombre d'électrons dans la bande de conduction soit conservé. Cette condition sera vérifiée dans nos simulations et dans nos expériences où $\hbar\omega_{laser} = 1,55$ eV. Nous anti-symétrisons donc le terme df_{source} par rapport au niveau de Fermi, en supposant que la dispersion de la densité d'état entre $-\hbar\omega_{laser}$ et $\hbar\omega_{laser}$ est négligeable. On obtient alors :

$$df_{source}(\epsilon) = \underbrace{f_0(\epsilon - \hbar\omega_{laser})[1 - f_0(\epsilon)]}_{\text{électrons arrivant à } \epsilon} - \underbrace{f_0(\epsilon)[1 - f_0(\epsilon + \hbar\omega_{laser})]}_{\text{électrons partant de } \epsilon}.$$

Cette expression fait intervenir la probabilité pour qu'un électron d'énergie $\epsilon - \hbar\omega_{laser}$ soit promu à ϵ (premier terme du membre de droite) et celle pour qu'un électron d'énergie ϵ soit promu à $\epsilon + \hbar\omega_{laser}$. df_{source} n'est non nul que pour des énergies comprises entre $-\hbar\omega_{laser}$ et $+\hbar\omega_{laser}$ et impose donc l'étendue énergétique de la perturbation, indiquée sur la Fig. 2.4 par la flèche rouge.

- Détermination de la constante C dans l'éq. 2.12. La puissance instantanée injectée par unité de volume métallique dans le gaz électronique, $P_{abs}(t)$, est égale à l'intégrale, sur l'ensemble du spectre électronique, de l'énergie d'un électron $E = E_F + \epsilon$ multipliée par le nombre d'électrons susceptibles d'être excités $\rho(\epsilon) \times \left(\frac{\partial f(\epsilon, t)}{\partial t}\right)_{source}$, où $\rho(E)$ est la densité d'états :

$$P_{abs}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} (E_F + \epsilon) \rho(\epsilon) \left(\frac{\partial f(\epsilon, t)}{\partial t}\right)_{source} d\epsilon. \quad (2.13)$$

En explicitant le terme source selon l'éq. 2.12, on obtient :

$$\begin{aligned} P_{abs}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} (E_F + \epsilon) \rho(\epsilon) C P_{abs}(t) df_{source}(\epsilon) d\epsilon \\ &= C P_{abs}(t) \int_{-\infty}^{\infty} (E_F + \epsilon) \rho(\epsilon) df_{source}(\epsilon) d\epsilon. \end{aligned}$$

Par conséquent :

$$C = \left(\int_{-\infty}^{\infty} (E_F + \epsilon) \rho(\epsilon) df_{source}(\epsilon) d\epsilon \right)^{-1}.$$

Le terme source s'écrit donc :

$$\left(\frac{\partial f(\epsilon, t)}{\partial t}\right)_{source} = \frac{P_{abs}(t)}{\int (E_F + \epsilon) \rho(\epsilon) df_{source}(\epsilon) d\epsilon} df_{source}(\epsilon). \quad (2.14)$$

Il est à noter que notre modélisation du terme source permet de prendre en compte la durée de l'impulsion excitatrice, selon la méthode adoptée par N. Del Fatti *et al.* [45]. Cela constitue une différence par rapport l'approche de V. E. Gusev *et al.* [39], qui supposent l'excitation infiniment brève pour pouvoir obtenir une solution analytique.

La somme des trois expressions 2.5, 2.7 et 2.14 constitue l'équation de Boltzmann. Nous utilisons la méthode des différences finies pour résoudre cette équation, la programmation étant faite en langage Fortran 90. Le pas de temps et le pas en énergie choisis sont respectivement de 1 fs (pour des impulsions d'une centaine de femtosecondes) et de 5 meV.

Pour résumer, l'approche que nous avons choisi de suivre pour résoudre l'équation de Boltzmann dans un régime de faible perturbation est basée sur l'approximation du temps de relaxation concernant l'interaction $e - ph$. En revanche, l'interaction $e - e$ est traitée dans le cadre de la théorie de Landau des liquides de Fermi, ce qui permet d'inclure l'influence de l'écart en énergie des électrons par rapport au niveau de Fermi sur leur temps de vie, facteur qui est omis dans une approche du type temps de relaxation. Enfin, le terme source dans l'équation de Boltzmann tient compte de la durée de l'impulsion excitatrice. Ce modèle, valable uniquement dans le cas d'une excitation intrabande du gaz électronique, suppose une symétrie dans le nombre de trous et d'électrons créés, hypothèse qui se verra justifiée par le bon accord de nos simulations avec des résultats pris dans la littérature. Un des avantages majeurs de cette approche est d'associer une bonne prise en compte des conséquences du régime athermal à un très faible temps de calcul, à savoir seulement quelques minutes pour accéder à la dynamique de f sur une dizaine de picosecondes avec un pas en énergie de quelques meV.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons détailler les différents étapes qui permettent de passer des modifications de la distribution électronique f aux changements des propriétés optiques du matériau. Cela nous permettra ensuite de valider le modèle utilisé pour traiter le régime athermal en le comparant à des simulations ou à des résultats expérimentaux pris dans la littérature.

2.2 Calcul de la réponse optique

2.2.1 Fonction diélectrique d'une nanoparticule

Il a été rappelé au §1.1.3 que les propriétés optiques d'un matériau sont décrites par sa fonction diélectrique $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ dans la limite $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$, que l'on notera $\epsilon(\omega)$. Dans le cas de l'or, une modification de celle-ci peut être induite par une modification des transitions interbandes, impliquant des électrons liés de la bande d , ou des transitions intrabandes via les électrons de la bande hybridée sp . Nous détaillerons dans un premier temps l'approche utilisée pour modéliser la contribution interbande à ces changements en calculant $\Delta\epsilon_2^{IB}(\omega)$, grâce au modèle développé à l'origine par R. Rosei [46] dans le cas de l'argent, puis $\Delta\epsilon_1^{IB}(\omega)$ par une transformation de Kramers-Kronig. $\Delta\epsilon^{IB}(\omega)$ représente les modifications de la fonction diélectrique de l'or induites par une modification des transitions interbandes, les indices 1 et 2 désignant respectivement les parties réelle et imaginaire. Puis dans un second temps nous montrerons comment inclure les modifications $\Delta\chi^{Drude}(\omega)$ des transitions intrabandes dans cette modélisation.

Au final, $\epsilon(\omega, t)$ sera de la forme :

$$\epsilon(\omega, t) = \epsilon_0^{IB}(\omega) + \Delta\epsilon^{IB}(\omega, t) + \chi_0^{Drude}(\omega) + \Delta\chi^{Drude}(\omega, t). \quad (2.15)$$

Modèle de Rosei

La résolution de l'équation de Boltzmann exposée au §2.1 donne accès à l'évolution temporelle $f(E, t)$ de la distribution électronique pour toutes les énergies des électrons impliqués dans la perturbation, de part et d'autre du niveau de Fermi. Cette modification de f au voisinage du niveau de Fermi engendre une modification des transitions interbandes permises entre la bande de valence et la bande de conduction. La Fig. 2.5 illustre de façon simplifiée l'origine physique de ces changements. On considère un photon d'énergie $\hbar\omega$. La flèche rouge montre que certaines transitions interdites avant la perturbation à cause du principe de Pauli deviennent alors autorisées. La situation inverse, illustrée par la flèche bleue, est aussi possible.

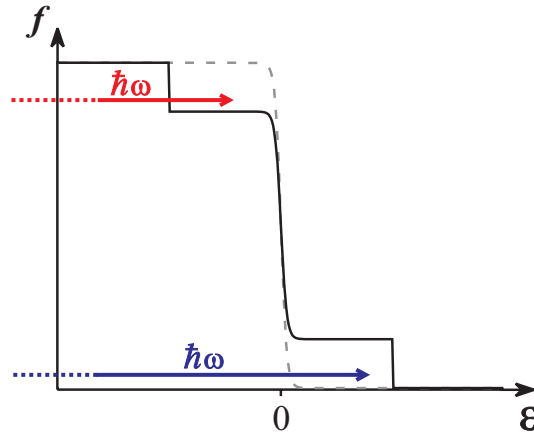


FIG. 2.5: Distribution électronique non perturbée (courbe en pointillés) et perturbée (courbe en trait continu). Suite à la perturbation, certaines transitions interbandes deviennent possibles (flèche rouge) tandis que d'autres deviennent interdites (flèche bleue).

Nous allons détailler le modèle de Rosei qui permet de calculer $\Delta\epsilon_2^{IB}(\mathbf{q}, \omega)$. On se place dans la limite $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ et $\Delta\epsilon_2^{IB}(\mathbf{0}, \omega)$ sera dorénavant noté $\Delta\epsilon_2^{IB}(\omega)$. Ce modèle, à l'origine développé dans la cas de l'argent, a été ensuite transposé à l'or [17]. La structure de bandes de l'or a été présentée au §1.1.1. Pour des photons d'énergie appartenant au domaine visible (typiquement de 1,5 à 3,0 eV), nous avons vérifié grâce aux calculs développés dans la suite de ce §2.2 que la principale contribution des transitions interbandes aux modifications des propriétés optiques, telle que la transmission dans nos expériences, provient du point critique L de la zone de Brillouin, celle du point X étant négligeable. C'est pourquoi, dans cette partie dédiée au modèle de Rosei, nous ne décrivons que les propriétés optiques de l'or au voisinage du point L . Pour des vecteurs d'onde proches de ce point critique, on se place dans l'approximation de la masse effective [11] et la structure de bandes est alors modélisée par un ensemble de branches paraboliques indiquées Fig. 2.6.

Selon la direction choisie dans l'espace réciproque (les symboles $//$ et \perp sont relatifs respectivement aux directions LF et LW), les masses effectives des deux bandes considérées sont notées $m_{p\perp}$, $m_{p//}$, $m_{d\perp}$ et $m_{d//}$. Cela suppose qu'il y ait une symétrie de révolution autour de l'axe LF dans l'espace réciproque, ce qui est le cas pour l'or. Nous choisissons de prendre toutes ces masses

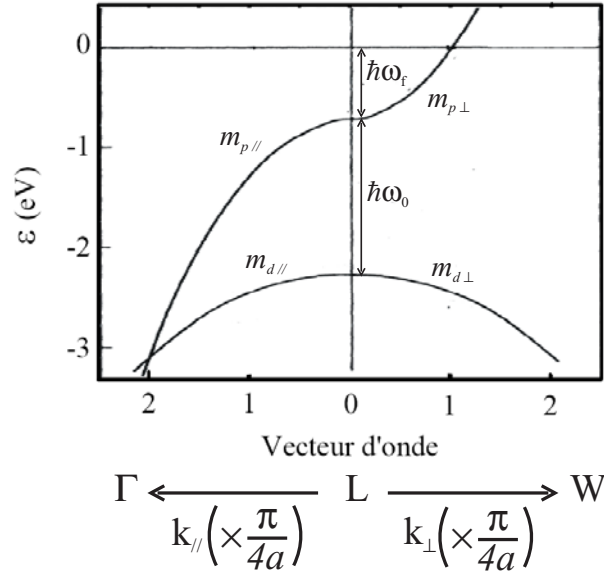


FIG. 2.6: Modélisation de la structure de bandes de l'or au point L dans l'approximation de la masse effective, où seules sont prises en compte les bandes d et sp (d'après [17]). La signification des paramètres ainsi que leur valeur sont détaillées dans le texte. L'origine des énergies est toujours prise relativement au niveau de Fermi et les vecteurs d'onde sont exprimés en unité de $\pi/4a$ où a est le paramètre de maille de l'or.

positives. Leurs valeurs sont extraites de la référence [47] et sont résumées dans la tableau 2.1. Au point L , l'écart en énergie entre les deux bandes ainsi que celui entre la bande sp et le niveau de Fermi sont notés respectivement $\hbar\omega_0$ et $\hbar\omega_f$ et leur valeur (par convention positive) est elle aussi extraite de la référence [47] : $\hbar\omega_0 = 1,55$ eV et $\hbar\omega_f = 0,71$ eV.

| | Bande d | Bande sp |
|---------------------|-------------------|----------------------|
| Direction $L\Gamma$ | $m_{d//} = 0,871$ | $m_{d\perp} = 0,866$ |
| Direction LW | $m_{p//} = 0,271$ | $m_{p\perp} = 0,214$ |

TAB. 2.1: Valeurs des masses effectives (exprimées en unité de masse électronique) intervenant dans la modélisation de la structure de bandes de l'or au voisinage du point L (d'après [47]).

En prenant l'origine des vecteurs d'onde au point L et celle des énergies toujours au niveau de Fermi, la structure de bandes au voisinage de L est décrite par les deux équations suivantes :

$$\hbar\omega_d = -\hbar\omega_f - \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2}{2m_{d,\perp}} k_{\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{d,//}} k_{//}^2 \quad (2.16)$$

$$\hbar\omega_p = -\hbar\omega_f + \frac{\hbar^2}{2m_{p,\perp}} k_{\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{p,//}} k_{//}^2. \quad (2.17)$$

$k_{//}$ et k_{\perp} désignent respectivement les vecteurs d'onde dans les directions $L\Gamma$ et LW .

Considérons un photon d'énergie $\hbar\omega$. Ce photon peut exciter un électron de la bande d vers la bande sp . Le vecteur d'onde du photon est négligeable devant celui de l'électron, ce qui rend la transition quasiment verticale et impose donc la conservation de l'énergie :

$$E_p(\mathbf{k}) = \hbar\omega + E_d(\mathbf{k}), \quad (2.18)$$

E_d et E_p étant respectivement les énergies de l'électron dans les bandes d et sp . La probabilité $J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega)$ que le photon induise une transition est donc la somme sur tous les vecteurs d'onde \mathbf{k} de la zone de Brillouin des probabilités qu'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} absorbe le photon d'énergie $\hbar\omega$. Ces probabilités sont le produit de la densité d'états de vecteur d'onde \mathbf{k} dans la bande d , à la condition que les électrons occupant ces états puissent être excités en respectant la conservation de l'énergie (éq. 2.18), par le facteur d'occupation prenant en compte la présence d'un électron ou d'un trou de vecteur d'onde \mathbf{k} sur les bandes d et p . $J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega)$ s'écrit donc :

$$\begin{aligned} J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{k} [f_d(\mathbf{k})(1 - f_p(\mathbf{k})) - f_p(\mathbf{k})(1 - f_d(\mathbf{k}))] \delta(\hbar\omega_{d \rightarrow p}(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{k} [f_d(\mathbf{k}) - f_p(\mathbf{k})] \delta(\hbar\omega_{d \rightarrow p}(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \end{aligned}$$

où $\hbar\omega_{d \rightarrow p}(\mathbf{k}) = E_p(\mathbf{k}) - E_d(\mathbf{k})$. Or d'une part quel que soit le vecteur d'onde, $f_d(\mathbf{k}) = 1$ et d'autre part $f_p(\mathbf{k})$ correspond à la distribution électronique f calculée grâce à l'équation de Boltzmann, donc :

$$J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{k} [1 - f(\mathbf{k})] \delta(\hbar\omega_{d \rightarrow p}(\mathbf{k}) - \hbar\omega).$$

La quantité $J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega)$ est appelée densité d'états jointe (JDOS en anglais), le terme « jointe » précisant qu'il s'agit d'une densité d'état associée à une certaine transition d'énergie $\hbar\omega$. $J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega)$ est nulle pour des énergies inférieures au seuil des transitions au point L, passe ensuite par un maximum lorsque $\hbar\omega$ augmente avant de s'annuler progressivement.

Pour une transition d'énergie $\hbar\omega$ fixée, plusieurs vecteurs d'onde \mathbf{k} , ou de façon équivalente plusieurs énergies ϵ , peuvent contribuer à cette transition. Une méthode pour calculer $J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega)$ consiste à la décomposer en toutes ces contributions élémentaires à une énergie d'électron ϵ donnée dans la bande p , que l'on appelle distribution en énergie de la densité d'état jointe (EDJDOS en anglais) et que l'on note $D_{d \rightarrow p}(\epsilon, \hbar\omega)$:

$$J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega) = \int_{E_{inf}}^{E_{sup}} D_{d \rightarrow p}(\epsilon, \hbar\omega) (1 - f(\epsilon)) d\epsilon. \quad (2.19)$$

Les bornes d'intégration E_{sup} et E_{inf} traduisent la conservation de l'énergie (éq. 2.18) : l'intégrale est restreinte aux énergies ϵ pour lesquelles une transition d'énergie $\hbar\omega$ est possible entre les bandes d et p . En fait la borne E_{inf} n'est pas imposée car le terme $1 - f(\epsilon)$ s'annule aux basses énergies. En revanche, E_{sup} prend des valeurs bien déterminées, selon que l'énergie soit supérieure ou inférieure à $\hbar\omega_0$ [46] :

$$\begin{aligned} E_{sup} &= -\hbar\omega_f + \frac{m_{d//}}{m_{d//} - m_{p//}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \text{ si } \hbar\omega \leq \hbar\omega_0, \\ &= -\hbar\omega_f + \frac{m_{d\perp}}{m_{d\perp} + m_{p\perp}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \text{ si } \hbar\omega \geq \hbar\omega_0. \end{aligned}$$

L'expression de $D_{d \rightarrow p}(\epsilon, \hbar\omega)$ est définie par [46] :

$$D_{d \rightarrow p}(\epsilon, \hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{k} \delta[\hbar\omega_d(\mathbf{k}) + \hbar\omega - \hbar\omega_p(\mathbf{k})] \delta[\epsilon - \hbar\omega_p(\mathbf{k})]. \quad (2.20)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme d'une intégrale curviligne [46] :

$$D_{d \rightarrow p}(\epsilon, \hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dl_{pd}}{|\nabla_{\mathbf{k}}(\hbar\omega_p) \times \nabla_{\mathbf{k}}(\hbar\omega_d)|}.$$

L'intégrale précédente est réalisée sur la ligne d'intersection des deux surfaces isoénergétiques $\hbar\omega_p = E$ et $\hbar\omega_d = E - \hbar\omega$ et on obtient [46] :

$$D_{d \rightarrow p}(\epsilon, \hbar\omega) = \frac{F_{d \rightarrow p}}{16\pi^2 \hbar^2} \left[\frac{\hbar}{m_{p,\perp}} (\hbar\omega - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_f - \epsilon) - \frac{\hbar}{m_{d,\perp}} (\epsilon + \hbar\omega_f) \right]^{-1/2}, \quad (2.21)$$

où $F_{d \rightarrow p}$ est un facteur géométrique valant : $F_{d \rightarrow p} = \sqrt{\frac{m_{d\perp} m_{d//} m_{p\perp} m_{p//}}{m_{d\perp} m_{p//} + m_{d//} m_{p\perp}}}$.

Dans le cadre de la théorie de Lindhard de la constante diélectrique, exposée au §1.1.5, la contribution des transitions interbandes à la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'or s'écrit :

$$\epsilon_2^{d-p}(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} \int_{\mathbf{k} \in \text{ZB}} |M^{d-p}(\mathbf{k})|^2 [f_d(\mathbf{k}) - f_p(\mathbf{k})] \delta[\hbar\omega_{d \rightarrow p}(\mathbf{k}) - \hbar\omega] d\mathbf{k}. \quad (2.22)$$

Dans cette expression, la partie imaginaire a été obtenue en prenant la limite $\alpha \rightarrow 0$ de l'expression 1.20 et en utilisant la formule $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\frac{1}{x+i\alpha} \right] = -\pi\delta(x)$. De plus, les transitions interbandes sont supposées verticales (cf. §1.1.4), c'est-à-dire que l'expression 1.20 est évaluée en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ [48]. $|M^{d-p}(\mathbf{k})|$ est l'élément de matrice associé à la transition de vecteur d'onde \mathbf{k} entre les bandes d et p . Seules les transitions au voisinage du point L sont considérées, ce qui permet de supposer $|M^{d-p}(\mathbf{k})|$ constant [17]. On notera dorénavant cet élément de matrice $|M^{d-p}|$. Un passage d'une intégration sur les vecteurs d'onde à une intégration sur l'énergie permet alors de simplifier l'éq. 2.22 sous la forme :

$$\epsilon_2^{d-p}(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} |M^{d-p}|^2 J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega). \quad (2.23)$$

Dans cette dernière équation comme dans la suite, nous avons omis pour plus de clarté l'indice L . Dorénavant, la contribution des transitions interbandes à la fonction diélectrique de l'or sera toujours implicitement évaluée au point L , celle au point X ayant une influence négligeable sur la modification des propriétés optiques (cf. le début de cette partie sur le modèle de Rosei).

L'équation précédente fournit une relation de proportionnalité entre $\epsilon_2^{d-p}(\hbar\omega)$ et la densité d'états jointe $J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega)$. $J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega)$ s'obtient grâce aux expressions 2.19 et 2.21. Pour calculer $\epsilon_2^{d-p}(\hbar\omega)$, on divise alors dans un premier temps $J_{d \rightarrow p}(\hbar\omega)$ par ω^2 . Puis, grâce aux données expérimentales extraites de la référence [17], la valeur du produit de la constante de proportionnalité et de $|M^{d-p}|^2$ est ajustée de telle sorte que l'évolution de ϵ_2^{d-p} en fonction de $\hbar\omega$ se superpose aux données expérimentales (Fig. 8 de la référence [17]). Les résultats de cette normalisation sont présentés Fig. 2.7. Comme nous

venons de le préciser, nous avons seulement considéré la contribution du point L à la modification des propriétés optiques de l'or. Cependant, les deux points contribuent à la valeur de la fonction diélectrique à l'équilibre, comme le montre la Fig. 2.7, où l'on a reporté les contributions des points L et X en rouge et bleu, respectivement, ainsi que la somme des deux (en noir). Nos calculs sont donc validés par leur bon accord avec les données expérimentales.

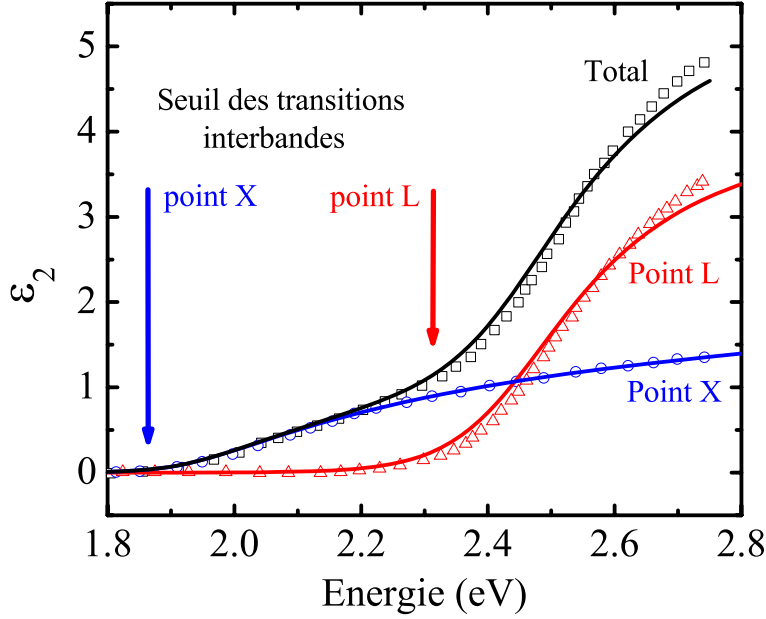


FIG. 2.7: Partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de l'or en fonction de l'énergie des photons. La courbe matérialisée par des carrés noirs correspond aux données expérimentales (d'après [17]). Les courbes en traits continus correspondent à nos calculs. Enfin, celles faites de triangles rouges et de ronds bleus représentent les ajustements respectifs des contributions des points L et X obtenus par M. Guerrisi *et al.* [17].

La quantité physique pertinente pour comprendre la réponse du matériau à une impulsion laser n'est pas $\epsilon_2^{d-p}(\hbar\omega)$ mais la variation de cette quantité par rapport à la situation d'équilibre, c'est-à-dire en l'absence d'excitation. Nous noterons cette variation $\Delta\epsilon_2^{d-p}(\hbar\omega)$. Connaissant cette dernière, les relations de Kramers-Kronig nous permettent de calculer $\Delta\epsilon_1^{d-p}(\hbar\omega)$, quantité définie au début du §2.2.1. Nous allons maintenant exposer brièvement la méthode utilisée pour ce calcul.

Relation de Kramers-Kronig

Nous avons adopté la démarche proposée par F. Castro et B. Nabet [49]. Les relations de Kramers-Kronig (cf. §1.1.3) permettent d'exprimer $\Delta\epsilon_1^{d-p}(\omega)$ en fonction de $\Delta\epsilon_2^{d-p}(\omega)$:

$$\Delta\epsilon_1^{d-p}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta\epsilon_2^{d-p}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (2.24)$$

L'expression ci-dessus implique de connaître $\Delta\epsilon_2^{d-p}(\omega)$ sur l'ensemble des fréquences ω , positives ou négatives. Cependant, $\epsilon_2^{d-p}(\omega)$ est une fonction impaire par rapport à l'origine des fréquences. La connaissance de $\epsilon_2^{d-p}(\omega)$ dans la partie positive du spectre permet donc de l'étendre par antisymétrie à la partie négative du spectre. De plus, les variations de $\epsilon_2^{d-p}(\omega)$ sont localisées au voisinage du seuil des transitions interbandes au point L de la zone de Brillouin. En dehors de cette zone spectrale de variation, nous avons donc imposé $\Delta\epsilon_2^{d-p}(\omega) = 0$. On peut alors se baser sur l'éq. 2.24 pour calculer $\Delta\epsilon_1^{d-p}(\omega)$. Pour ce calcul, l'utilisation d'une méthode classique d'intégration (comme par exemple la méthode des trapèzes) ne permet pas de s'affranchir de la divergence qui apparaît lorsque $\omega' = \omega$, quand bien même on utilise un pas en fréquence le plus petit possible.

Pour contourner cette difficulté numérique, F. Castro et B. Nabet [49] proposent d'utiliser une transformée de Hilbert pour réaliser ce calcul. La transformée de Hilbert $H[x(t)]$ d'une fonction $x(t)$ est définie par :

$$H[x(t)] = \frac{1}{\pi t} * x(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x(\lambda)}{t - \lambda} d\lambda, \quad (2.25)$$

où $*$ indique un produit de convolution. La comparaison des éq. 2.24 et 2.25 montre que $\Delta\epsilon_1^{d-p}(\omega)$ est l'opposé de la transformée de Hilbert de $\Delta\epsilon_2^{d-p}(\omega)$:

$$\Delta\epsilon_1^{d-p}(\omega) = -H[\Delta\epsilon_2^{d-p}(\omega)].$$

Le calcul de la transformée de Hilbert se fait via un passage dans l'espace réciproque grâce à une transformée de Fourier. Nous avons validé cette méthode en l'appliquant à la fonction sinus dont on connaît l'expression analytique de la transformée de Hilbert : $H[\sin(\omega)] = 1/\pi t$. Nous avons aussi vérifié que le résultat du calcul numérique est indépendant du pas en fréquence choisi.

Nous pouvons donc maintenant calculer le changement $\Delta\epsilon^{IB}(\omega)$ de la fonction diélectrique de l'or induit par la modification des transitions interbandes. Cependant, l'excitation des nanoparticules d'or par une impulsion laser peut aussi engendrer un changement des transitions intrabandes de l'or, celles-ci étant liées aux seuls électrons de conduction. Nous allons maintenant décrire brièvement la prise en compte de cette contribution $\Delta\chi^{Drude}(\omega, t)$.

Contribution des électrons de conduction

L'expression de la susceptibilité des électrons de conduction dans le cadre du modèle de Drude a été donnée au §1.1.4, éq. 1.15 :

$$\chi^{Drude}(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}. \quad (2.26)$$

ω_p , la fréquence plasma du métal, est proportionnelle à $\sqrt{n_c}$, où n_c est la densité d'électrons de conduction. Or, suite à l'excitation optique du matériau, celui-ci s'échauffe (la température T_l du réseau augmente), ce qui conduit à sa dilatation. Cette augmentation de volume a pour conséquence de réduire n_c et donc ω_p . M. Rashidi-Huyeh a montré dans sa thèse [6] que cette diminution de ω_p a une influence négligeable sur la modification de la réponse optique de l'or, comparée aux autres

conséquences d'un changement de température telle la dilatation du réseau métallique. Le paramètre Γ est lié au temps de vie des électrons, celui-ci étant limité dans le cas d'une nanoparticule métallique par les processus de diffusion électron-électron, électron-phonon et électron-surface décrits aux §1.1.4 et 1.2.2. Les différentes expressions dérivées dans ces paragraphes montrent qu'à cause de l'excitation optique, la valeur de Γ peut être différente de sa valeur d'équilibre suite à une évolution de la distribution électronique f (éqs. 1.17, 1.18 et 1.28) ou de la température du réseau T_l (éq. 1.18). Nous tiendrons compte d'une possible modification de Γ dans le dernier chapitre au §4.3 pour comprendre les résultats expérimentaux obtenus dans la partie rouge du spectre.

2.2.2 Fonction diélectrique du matériau nanocomposite : théorie de milieu effectif

Au chapitre 1, nous avons présenté le concept de milieu effectif et la théorie de Maxwell Garnett. Connaissant la réponse optique linéaire d'une nanoparticule (de fonction diélectrique ϵ) au sein d'une matrice diélectrique (de fonction diélectrique ϵ_d), cette théorie permet de décrire la réponse optique linéaire d'une assemblée de nanoparticules (de fraction volumique en métal p) grâce à une fonction diélectrique effective ϵ_{eff} dont nous rappelons ici l'expression (cf. éq. 1.33) :

$$\epsilon_{eff} = \frac{2(1-p)\epsilon_d + (2p+1)\epsilon}{(2+p)\epsilon_d + (1-p)\epsilon}.$$

A ce stade, grâce au calcul exposé au §2.2.1 de l'évolution des propriétés optiques intrinsèques à une nanoparticule (*i.e.* à la modification de sa fonction diélectrique ϵ) suite à une excitation laser, nous sommes donc en mesure de calculer l'évolution des propriétés optiques de l'ensemble du film mince nanocomposite.

2.2.3 Transmission de l'échantillon : modèle multi-couche

Dans nos expériences, les matériaux nanocomposites que nous étudions sont sous forme de film mince d'épaisseur de l'ordre d'une centaine de nanomètre, déposé sur un substrat de silice d'environ 1 mm d'épaisseur. Pour avoir accès expérimentalement aux modifications induites par l'impulsion lumineuse excitatrice, nous mesurons la transmission T de l'échantillon (le principe de la mesure sera détaillé dans le chapitre 3 consacré au dispositif expérimental). T dépend bien évidemment des propriétés optiques du film mince nanocomposite et sera sensible à une modification de ces propriétés. Cependant la réponse optique globale de l'échantillon (cf. Fig. 2.8) dépend aussi des réflexions et transmissions aux différentes interfaces (air-film, film-substrat et substrat-air).

A l'intérieur du film mince peuvent se produire des multiples réflexions donnant lieu à des interférences. Toutes ces contributions à la réponse optique de l'échantillon sont prises en compte dans un modèle multi-couche, dont le détail est donné dans la référence [20]. Le principe de ce modèle est basé sur le calcul des coefficients de Fresnel aux différentes interfaces (à la fois en réflexion et en transmission). On obtient alors l'expression de T mais aussi de la réflexion R et donc, par conservation de l'énergie, de l'absorption A ($A = 1 - T - R$) de l'échantillon.

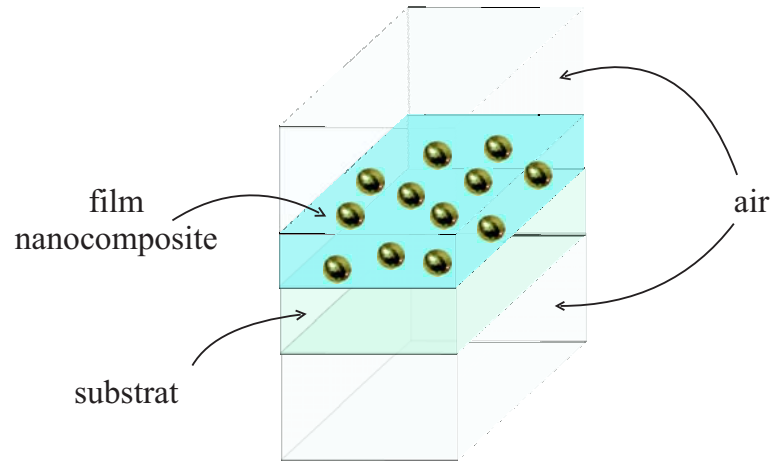


FIG. 2.8: Structure des échantillons étudiés. Un film mince nanocomposite d'une centaine de nanomètres d'épaisseur est déposé sur un substrat de silice d'environ 1 mm d'épaisseur.

2.3 Validation du modèle en régime athermal

Le but de cette partie est de valider le modèle théorique développé au §2.1 à propos du régime athermal. Dans un premier temps, nous le ferons dans le cas de l'argent. C. Voisin [14] considère ce métal dans sa thèse et présente à la page 91 l'évolution temporelle de la distribution électronique f en fonction de l'énergie des électrons ϵ suite à l'excitation par une impulsion laser, le calcul étant fait grâce à la méthode développée par N. Del Fatti *et al.* et décrite brièvement au §2.1.2. Nous comparerons ses résultats à ceux obtenus avec notre modèle. Ensuite nous considérerons le cas d'un film mince d'or, en comparant la dynamique de la réponse optique obtenue grâce aux modèles développés aux §2.1 et 2.2 à celle mesurée par C.-K. Sun *et al.* [33].

Notre modèle possède trois paramètres ajustables, τ_0 , \dot{q} et S , définis au §2.1. Notre démarche sera donc la suivante. Nous déterminerons dans les deux cas (argent et or) la valeur de ces paramètres permettant de reproduire soit les simulations de C. Voisin dans le cas de l'argent, soit les mesures optiques de C.-K. Sun dans le cas de l'or. Puis nous confronterons ces valeurs à celles rencontrées dans la littérature. Un bon accord avec ces dernières sera alors considéré comme une preuve de la validité du modèle que nous utilisons.

2.3.1 Régime athermal dans l'argent

Caractéristiques de l'excitation

C. Voisin considère l'excitation d'un échantillon d'argent *massif* par une impulsion de 20 fs avec une énergie par photon de 1,45 eV. Il n'est donc pas nécessaire de tenir compte de l'influence du confinement spatial sur les interactions $e - e$ et $e - ph$.

L'amplitude de l'excitation est caractérisée par la quantité d'énergie absorbée par unité de volume métallique, que l'on notera u_{abs} (cf. éq. 2.11). Ainsi, avant l'excitation, le gaz électronique contient une certaine quantité d'énergie par unité de volume métallique u_0 fixée par la température

à l'équilibre T_0 . Puis l'excitation permet l'injection d'une quantité d'énergie supplémentaire u_{abs} . Suite à cette excitation le gaz électronique est mis hors-équilibre, ce qui signifie que l'on ne peut pas définir de température électronique. Cependant, une autre façon de caractériser l'excitation est de définir une température équivalente T_{exc} , qui correspond à la température d'un gaz électronique à l'équilibre (*i.e.* décrit par une distribution de Fermi-Dirac) avec une énergie par unité de volume métallique $u_0 + u_{abs}$. Le lien entre T_{exc} et u_{abs} se fait grâce à la relation définissant la chaleur spécifique $du = C_e dT_e$, où u est l'énergie par unité de volume métallique, T_e la température électronique et C_e la chaleur spécifique des électrons. La dépendance en température de C_e a été rappelée au §1.1.1 : $C_e = \gamma_{Ag} T_e$, où $\gamma_{Ag} = 65 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$ [10]. Ainsi :

$$u_{abs} = \frac{\gamma_{Ag}}{2} (T_{exc}^2 - T_0^2). \quad (2.27)$$

L'excitation que considère C. Voisin correspond à une température équivalente T_{exc} de 370 K, soit une énergie injectée par unité de volume métallique $u_{abs} = 1,62 \text{ J cm}^{-3}$. Les éqs. 2.11 et 2.14 nous permettent alors d'imposer l'amplitude de la perturbation dans le terme $\left(\frac{\partial f(E,t)}{\partial t}\right)_{source}$ [via $P_{abs}(t)$] nécessaire pour avoir $T_{exc} = 370 \text{ K}$.

Détermination des paramètres ajustables

Les trois paramètres ajustables τ_0 , \dot{q} et S peuvent être déterminés de façon indépendante. En effet, l'influence de chacun sur l'évolution temporelle de f intervient sur des échelles de temps différentes. L'ensemble des études réalisées depuis plusieurs années sur le sujet ([7], [35], [36] ou [50] par exemple) ont montré que l'excitation provoque dans un premier temps la mise hors-équilibre du gaz électronique. La thermalisation interne de celui-ci est gouvernée par l'éq. 2.5 et la valeur de τ_0 influe sur la vitesse à laquelle cette thermalisation se fait : plus τ_0 est grand, c'est-à-dire plus le temps de vie des excitations est grand, plus la thermalisation est lente. Ce processus a lieu au cours des premières centaines de femtosecondes suivant l'excitation. Durant cet intervalle de temps, l'influence de \dot{q} et S sur la distribution électronique est négligeable : ces deux paramètres gouvernent la vitesse de l'échange d'énergie entre le bain d'électrons et le bain de phonons, échange qui ne devient important qu'après plusieurs centaines de femtosecondes. On est donc mesure de déterminer τ_0 indépendamment de \dot{q} et de S . Nous verrons ensuite qu'une fois τ_0 connu, la valeur de \dot{q} peut être ajustée indépendamment de celle de S .

C. Voisin caractérise l'évolution temporelle de f grâce à $\Delta f(\epsilon, t)$, qui correspond à la variation spectrale de f par rapport à sa valeur à l'équilibre f_0 (c'est-à-dire une distribution de Fermi-Dirac à température ambiante). Pour calculer $\Delta f(\epsilon, t)$, il résout l'équation de Boltzmann selon la méthode développée par N. Del Fatti *et al.* [45], évoquée au §2.1.2. Nous allons maintenant comparer nos résultats à ceux qu'ils obtiennent.

- Thermalisation interne du gaz électronique

Commençons par l'évolution temporelle de f dans les premières centaines de femtosecondes.

La Fig. 2.9 présente des valeurs de $\Delta f(\epsilon, t)$ pour différents temps, ces temps étant relatifs

au maximum temporel, pris comme origine, de l'impulsion excitatrice. Chaque couleur correspond à un temps différent, indiqué sur la figure. Les courbes matérialisées par des points correspondent aux simulations de C. Voisin, tandis que celles en trait continu correspondent à nos simulations.

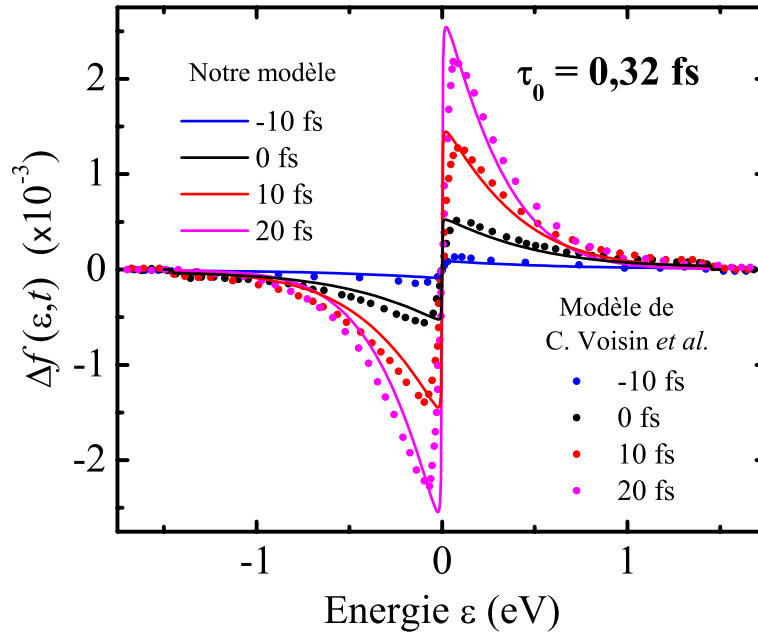


FIG. 2.9: Détermination du paramètre ajustable τ_0 . Les courbes représentent la variation spectrale de f par rapport à sa valeur à l'équilibre f_0 . Les temps indiqués sont relatifs au maximum temporel de l'impulsion laser excitatrice (d'une durée de 20 fs). Nos résultats ont été obtenus pour une valeur de τ_0 égale à 0,32 fs.

Il y a un bon accord entre les deux approches, tant du point de vue de l'amplitude que de la réponse spectrale. Dans notre cas, ces résultats ont été obtenus pour $\tau_0 = 0,32$ fs. Un calcul très simplifié, utilisant une vision classique de la collision entre électrons, a été donné au §2.1.3. Nous avons obtenu $\tau_0 \approx 0,3$ fs pour l'or. Les paramètres de maille de l'or et de l'argent diffèrent de moins d'1%, de même que leur vitesse de Fermi. Cette valeur est donc aussi valable dans le cas de l'argent. Les valeurs trouvées dans la littérature ([38] et [39] par exemple) sont elles aussi du même ordre de grandeur, variant de 0,3 fs à 1 fs pour l'or. Cela valide la valeur du τ_0 que nous avons obtenue. Nous avons aussi vérifié que τ_0 est le seul paramètre influençant l'évolution de f sur ces échelles de temps. Il est à noter que l'amplitude de $\Delta f(\epsilon, t)$ est très sensible à une petite modification de la valeur de τ_0 (« petite » signifiant inférieure à l'écart entre les valeurs trouvées dans la littérature). Cela conduit à une erreur sur τ_0 d'environ $\pm 0,05$ fs.

- Thermalisation du gaz électronique avec le bain de phonons

Nous allons maintenant déterminer la valeur de \dot{q} et de S . Là encore, les échelles de temps sur

lesquelles \dot{q} et S vont être influents sont différentes. En effet, dans le terme de l'équation de Boltzmann qui décrit la diffusion $e-ph$ (éq. 2.7), S n'intervient que dans la partie attribuée à l'absorption ainsi qu'à l'émission stimulée de phonons. Ce terme est proportionnel au nombre de phonons n_p (éq. 2.10) créés depuis l'excitation. Cela signifie que la valeur de S n'a d'influence qu'à partir du moment où n_p devient important. Par conséquent, il existe un domaine temporel pendant lequel seul \dot{q} gouverne l'évolution de f . Dans le cas présent, les simulations réalisées ont montré que S n'a pas d'influence pendant au moins 500 fs après le maximum temporel de l'impulsion excitatrice. Les résultats des calculs de C. Voisin pour les temps $t = 200$ fs et $t = 500$ fs nous permettrons donc d'ajuster la valeur de \dot{q} . Une fois cette dernière connue, nous pourrons déterminer la valeur de S grâce aux résultats des calculs aux temps $t = 1,5$ ps et $t = 2,5$ ps.

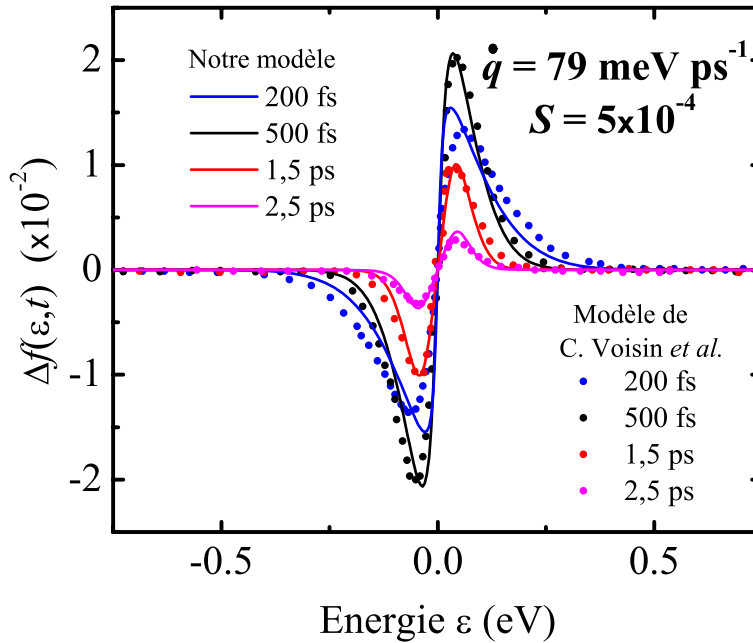


FIG. 2.10: Détermination du paramètre ajustable \dot{q} . Nos résultats ont été obtenus pour une valeur de \dot{q} égale à 79 meV ps^{-1} . La définition des temps apparaissant sur la figure est identique à celle utilisée pour la Fig. 2.9 et est précisée dans le texte.

La Fig. 2.10 est l'analogie de la Fig. 2.9 pour des temps compris entre 200 fs et 2,5 ps. Tout d'abord, la valeur de \dot{q} qui permet de reproduire les résultats de C. Voisin à $t = 200$ fs et $t = 500$ fs est $\dot{q} = 79 \text{ meV ps}^{-1}$, ce qui correspond d'après l'éq. 2.8 à $\lambda\langle\omega^2\rangle = 23 \text{ meV}^2$, soit une valeur très proche de celle trouvée dans la littérature et citée au §2.1.3 [42]. Ensuite, les résultats de nos simulations à $t = 1,5$ ps et $t = 2,5$ ps coïncident avec ceux de C. Voisin pour $S = 5 \times 10^{-4}$.

Ces comparaisons nous permettent donc de valider sur l'exemple de l'argent la modélisation du régime athermal que nous utilisons. Nous allons maintenant réaliser le même type de comparaison, cette fois-ci dans le cas de l'or.

2.3.2 Régime athermal dans un film mince d'or

Pour valider notre modèle dans le cas de l'or, nous avons utilisé un résultat expérimental obtenu par C.-K. Sun *et al.* [33] sur des films minces. Le choix de ce résultat a été motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, l'épaisseur du film (20 nm) est suffisamment élevée pour pouvoir négliger les effets dus au confinement sur les interactions $e - e$ et $e - ph$. Les données expérimentales pourront donc être supposées correspondre à celles de l'or massif. De plus, l'épaisseur du film est comparable à la profondeur de pénétration optique ζ de l'excitation ($\zeta \approx 10$ nm), ce qui permet de supposer la diffusion spatiale des électrons négligeable dans l'équation de Boltzmann (cf. §2.1.1). Enfin, la référence [33] précise les conditions d'excitation choisies et donne les mesures expérimentales en valeur absolue et non, comme cela arrive très souvent, en unité arbitraire, ce qui permet une comparaison plus approfondie.

La quantité comparée ne sera pas directement la modification de la distribution électronique $\Delta f(\epsilon, t)$ mais la modification de la transmission du film suite à l'excitation. La technique expérimentale employée pour réaliser cette mesure est identique à celle que nous avons utilisée et sera détaillée au chapitre 3. Nous donnerons donc ici seulement le principe général. Il s'agit d'une expérience de type « pompe - sonde ». Une impulsion laser intense, appelée la « pompe », excite l'échantillon et conduit à la modification de ses propriétés optiques. Suite à cette excitation, une seconde impulsion de faible intensité, la « sonde », traverse l'échantillon et vient sonder ces modifications. Un détecteur placé après l'échantillon permet alors d'accéder au changement de sa transmission par rapport au cas sans pompe. En faisant varier le délai pompe-sonde, on reconstitue l'évolution temporelle de ce changement. Ce type d'expérience permet donc d'accéder à la dynamique des modifications des propriétés optiques induites par la pompe, elles-mêmes directement liées aux modifications de la distribution électronique f , comme il a été montré au §2.2.

Nous allons procéder comme pour le cas de l'argent en présentant dans un premier temps les caractéristiques de l'excitation (*i.e.* l'impulsion pompe) ainsi que de la sonde, puis l'ajustement des paramètres τ_0 , \dot{q} et S .

Caractéristiques de l'excitation et de la sonde

Le film d'or considéré a une épaisseur de 20 nm et est excité par une impulsion laser d'une durée de 140 fs avec une énergie par photon $\hbar\omega_{laser} = 1,24$ eV. L'amplitude de l'excitation est caractérisée par une température électronique équivalente $T_{exc} = 310$ K (cf. §2.3.1 pour la définition de T_{exc}). Dans l'éq. 2.27, γ_{Ag} est remplacé par sa valeur pour l'or $\gamma_{Au} = 66$ J m⁻³ K⁻² [10] et on obtient l'énergie injectée par unité de volume métallique u_{abs} qui vaut 0,3 J cm⁻³. L'ajustement de l'amplitude du terme source dans l'équation de Boltzmann se fait alors grâce aux équations 2.11 et 2.14.

L'impulsion utilisée par C.-K. Sun *et al.* pour sonder les changements de transmission du film a une durée de 210 fs et une énergie par photon $\hbar\omega_{sonde} = 2,48$ eV. Pour comparer leur résultat expérimental à nos simulations, nous adoptons la démarche suivante. Dans un premier temps nous calculons la dynamique temporelle des modifications de la distribution électronique $\Delta f(\epsilon, t)$, calcul où interviennent les trois paramètres ajustables que l'on veut déterminer. Puis nous calculons grâce au modèle exposé au §2.2.3 la transmission du film avant l'excitation ainsi que celle pour un délai τ après l'excitation, respectivement $T_0(\hbar\omega_{sonde})$ et $T(\hbar\omega_{sonde}, \tau)$. On a ainsi accès au changement de transmission $\Delta T / T_0 = (T - T_0) / T_0$. Il reste ensuite à convoluer temporellement ce résultat par le profil d'une impulsion (supposée gaussienne) d'une durée de 210 fs.

Détermination des paramètres ajustables

Pour les mêmes raisons que dans le cas de l'argent, les trois paramètres τ_0 , \dot{q} et S peuvent être déterminés indépendamment les uns des autres. Le résultat expérimental de C.-K. Sun *et al.* (courbe matérialisée par des ronds noirs) ainsi que la simulation obtenue avec notre modèle (courbe rouge en trait continu) sont présentés sur les Figs. 2.11 et 2.12, respectivement en valeur absolue et avec une normalisation du maximum. Le profil temporel de l'impulsion pompe est indiqué sur ces deux figures par la courbes en pointillés. Le résultat de notre calcul a été obtenu pour $\tau_0 = 0,8$ fs, $\dot{q} = 86$ meV ps⁻¹ (c'est-à-dire $\lambda\langle\omega^2\rangle = 25$ meV², cf. éq. 2.8) et $S = 8,0 \times 10^{-4}$. Ce résultat appelle plusieurs commentaires.

- Les trois temps caractéristiques que nous trouvons, via τ_0 , \dot{q} et S , reproduisent bien la dynamique trouvée expérimentalement par C.-K. Sun (cf. Fig. 2.12).
- L'amplitude de la réponse (cf. Fig. 2.11) est assez bien reproduite. Il faut noter à ce propos qu'une incertitude de seulement 1 nm sur l'épaisseur du film peut considérablement modifier l'amplitude du changement de la transmission. La dynamique étant bien reproduite dans les trois premières picosecondes, ce changement dans l'amplitude ne peut pas se compenser par une modification des valeurs de τ_0 et de \dot{q} .
- Les trois paramètres sont ajustés avec une certaine incertitude que nous pouvons estimer. Ainsi $\tau_0 = 0,8 \pm 0,2$ fs, $\lambda\langle\omega^2\rangle = 25 \pm 2$ meV² et $S = 8,0 \pm 0,5 \times 10^{-4}$. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées dans la littérature [39, 43, 38] et données au §2.1.3.

Le bon accord entre l'expérience et notre simulation, tant du point de vue de l'amplitude que des différents temps caractéristiques, valide donc l'utilisation de notre modèle dans le cas de l'or massif.

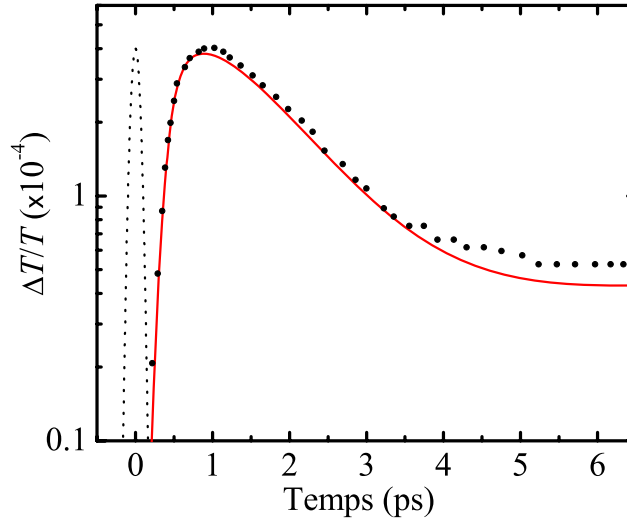


FIG. 2.11: Modification relative de la transmission d'un film d'or de 20 nm excité par une impulsion de 140 fs à 1, 24 eV et sondé par une impulsion de 210 fs à 2, 48 eV (échelle semi-logarithmique). Le résultat expérimental obtenu par C.-K. Sun *et al.* [33] est représenté par les ronds noirs. Le résultat de la simulation donné par notre modèle correspond à la courbe rouge. La courbe en pointillés indique le profil temporel de l'impulsion pompe. Cette comparaison nous permet de déterminer les paramètres ajustables τ_0 , \dot{q} et S pour l'or massif : $\tau_0 = 0,8$ fs, $\dot{q} = 86$ meV ps $^{-1}$ (équivalent à $\lambda(\omega^2) = 25$ meV 2) et $S = 8,0 \times 10^{-4}$.

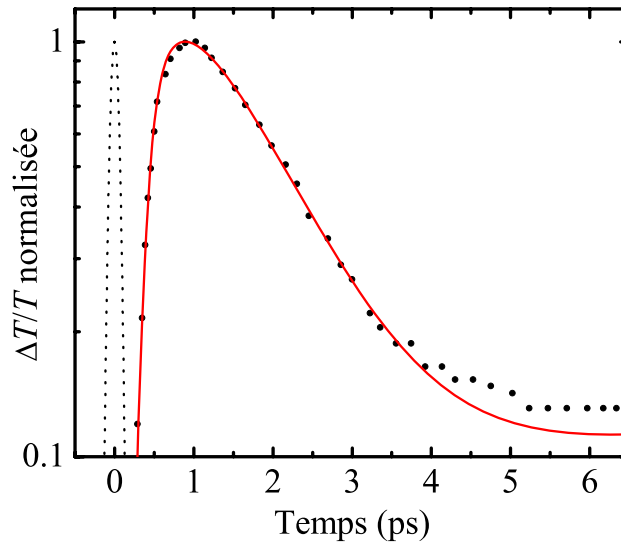


FIG. 2.12: Les quantités physiques tracées sur ce graphique sont les mêmes que celles présentes sur la Fig. 2.11. En revanche, le changement de transmission expérimental obtenu par C.-K. Sun (ronds noirs) et celui calculé avec notre modèle (courbe rouge) ont ici leur maximum normalisé à 1. Il est à noter que l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique, ce qui permet une comparaison plus facile des dynamiques respectives.

2.4 Effet du confinement spatial sur les valeurs des paramètres ajustables

Depuis le début de ce chapitre, excepté lors du calcul de la réponse optique au §2.2, nous avons considéré que les propriétés du métal étaient celles de sa phase massive, que ce soit pour l'argent ou pour l'or. Cependant, dans les matériaux que nous étudions, le métal est confiné sous forme de nanoparticules. L'influence de ce confinement sur la dynamique électronique a été l'objet dans les métaux nobles d'un grand nombre de travaux [44, 51, 52, 53, 54]. Il en ressort que pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nm, la présence de la surface accélère la dynamique électronique au sein de cette nanoparticule, tant du point de vue du retour à un état d'équilibre interne du gaz électronique, gouverné par τ_0 dans notre modèle, que de celui de la relaxation vers le réseau métallique de l'énergie injectée dans ce gaz électronique, reliée à \dot{q} puis au produit $S\dot{q}$ dans notre modèle (cf. éqs. 2.5 et 2.7).

Dans le cas de la thermalisation interne du gaz électronique, plusieurs causes peuvent expliquer cette accélération de la diffusion $e - e$ avec la diminution du rayon de la nanoparticule. Cette thermalisation n'est pas instantanée : elle est gouvernée par l'interaction coulombienne écrantée à la fois par les électrons de conduction (*i.e.* de la bande sp) et les électrons de cœur (*i.e.* de la bande d), et s'effectue d'autant plus rapidement que cet écrantage est faible. Or le confinement induit divers effets, appelés effets de taille, que nous avons exposés au chapitre 1. Deux au moins de ces effets ont une influence sur l'écrantage, à savoir d'une part le phénomène de *spill-out*, *i.e.* le débordement du gaz d'électrons de conduction au-delà du volume défini par la carcasse ionique positive, et d'autre part la plus forte localisation des fonctions d'onde associées aux électrons de cœur que celles associées aux électrons de conduction. Ces deux effets entraînent chacun une diminution de l'écrantage de l'interaction coulombienne à la surface de la nanoparticule. Or l'influence des effets liés à la surface, comparée à ceux liés au volume, est d'autant plus grande que le rayon de la particule est petit (le rapport entre la surface S et le volume V évolue comme $1/R$). Par conséquent, lorsque R diminue, la proportion d'électrons soumis à un plus faible écrantage augmente, conduisant donc à une accélération de la diffusion $e - e$. Un autre canal de diffusion électronique existe dans le cas d'une excitation interbande (*i.e.* $\hbar\omega_{laser} > \hbar\Omega_{IB}$). En effet, suite à cette dernière, un électron de la bande d est promu dans la bande de conduction, créant simultanément un trou d'énergie E_t dans la bande d . Un électron d'énergie E_e de la bande de conduction peut alors se recombiner avec le trou en émettant un plasmon de surface, ce processus étant résonant lorsque $E_e - E_t = \hbar\Omega_{RPS}$, où $\hbar\Omega_{RPS}$ est l'énergie du plasmon de surface associé aux nanoparticules [53]. Lorsque la taille de ces dernières diminue, l'efficacité de ce processus augmente, ce qui implique donc aussi une accélération de la diffusion $e - e$. Dans le cadre de notre modèle, l'ensemble de ces arguments implique une diminution de τ_0 (cf. éq. 2.5).

En ce qui concerne la relaxation vers le réseau métallique de l'énergie injectée dans le gaz électronique, plusieurs causes peuvent aussi être à l'origine de son accélération lorsque la taille des nanoparticules diminue. Comme pour la thermalisation interne du gaz électronique, la diminution de

l'écrantage de l'interaction coulombienne a pour conséquence d'augmenter le taux de diffusion $e-ph$ [52]. De plus, le confinement du métal entraîne une modification, par rapport au cas massif, de la densité d'états de phonons, notamment près de la surface (en raison de la brisure de l'invariance par translation) [44]. Il en résulte l'apparition de modes vibrationnels de surface. Ces modes sont de deux types [55] : dans le cas où la vibration n'implique pas de changement de volume de la nanoparticule, on parle de mode *capillaire* tandis que lorsque cette vibration provoque une modification de la densité au sein de la nanoparticule, on parle de mode *acoustique*. L'excès d'énergie dans le gaz électronique (par rapport à la situation d'équilibre) peut donc être transféré au réseau métallique via l'excitation de ces modes. Du fait de l'importance grandissante des effets liés à la surface par rapport à ceux liés au volume lorsque R diminue, un nouveau canal de diffusion $e-ph$ d'efficacité croissante apparaît donc via l'excitation de ces modes, ce qui conduit, quand R diminue, à une augmentation du taux de diffusion $e-ph$ par rapport au cas massif [51, 52]. Dans notre modèle, l'interaction $e-ph$ est traitée via l'éq. 2.7, où deux temps de relaxation apparaissent, ϵ/\dot{q} et $\hbar\bar{\Omega}_p/S\dot{q}$, selon que l'on considère respectivement l'émission spontanée de phonons d'une part ou l'absorption et l'émission stimulée de phonons d'autre part. Nous supposons ces deux temps affectés de la même manière. Par conséquent, une diminution de ces temps équivaut à une augmentation de la valeur de \dot{q} .

D'un point de vue expérimental, l'étude du temps caractéristique de thermalisation interne du gaz électronique τ_{e-e} et celle du temps caractéristique d'échange d'énergie entre ce gaz d'électrons et le réseau métallique τ_{e-ph} ont été effectuées en fonction du rayon des nanoparticules R ainsi que de la nature de la matrice environnante, et ce dans les cas de l'argent (Ag) et de l'or (Au) [44, 52, 54]. Ces temps sont connus dans le cas du métal massif (*i.e.* $R \rightarrow \infty$), indiqué par l'exposant m [44] :

$$\begin{aligned}\tau_{e-e}^m(\text{Ag}) &= 350 \text{ fs} \\ \tau_{e-ph}^m(\text{Ag}) &= 870 \text{ fs} \\ \tau_{e-e}^m(\text{Au}) &= 450 \text{ fs} \\ \tau_{e-ph}^m(\text{Au}) &= 1150 \text{ fs} .\end{aligned}$$

La Fig. 1 de la référence [44] résume les valeurs expérimentales obtenues pour les rapports $\tau_{e-e}(R)/\tau_{e-e}^m$ et $\tau_{e-ph}(R)/\tau_{e-ph}^m$ dans le cas de l'argent et de l'or. Il résulte de cette étude que les temps $\tau_{e-e}(R)$ et $\tau_{e-ph}(R)$ sont indépendants de la matrice environnante (l'échange d'énergie avec cette dernière se fait sur des échelles de temps plus longues, de l'ordre de plusieurs picosecondes). Nous pourrions donc nous servir de ces résultats dans le cas de nos échantillons. Connaissant le rayon des nanoparticules dans ces derniers, nous sommes en mesure de « renormaliser » les valeurs de τ_0 et de \dot{q} pour tenir compte du confinement du métal.

Par exemple, pour des nanoparticules d'or de rayon $R = 1,6 \text{ nm}$, d'après la Fig. 1 de [44] :

$$\begin{aligned}\tau_{e-e}(1,6 \text{ nm}) / \tau_{e-e}^m &\approx 0,50 \\ \tau_{e-ph}(1,6 \text{ nm}) / \tau_{e-ph}^m &\approx 0,65 .\end{aligned}$$

Or dans le cas de l'or massif, nous avons trouvé $\tau_0 = 0,8 \text{ fs}$ et $\dot{q} = 86 \text{ meV ps}^{-1}$. Par conséquent pour un rayon $R = 1,6 \text{ nm}$:

$$\begin{aligned}\tau_0(1,6 \text{ nm}) &= 0,5 \times \tau_0^m \\ &= 0,4 \text{ fs} \\ \dot{q}(1,6 \text{ nm}) &= \dot{q}^m / 0,65, \\ &= 132 \text{ meV ps}^{-1}.\end{aligned}$$

En introduction à ce chapitre, nous avons précisé que l'approche que nous utilisons pour tenir compte du régime athermal, basée sur l'équation de Boltzmann, n'est valable qu'aux temps courts. Nous allons maintenant détailler comment nous relierons cette approche à celle des trois bains aux temps longs.

2.5 Raccordement du modèle pour le régime athermal au modèle à trois températures

L'équation de Boltzmann présentée dans les paragraphes précédents n'est valable que dans les premières picosecondes qui suivent l'excitation, lorsque l'influence du milieu environnant sur le retour à un état d'équilibre interne du gaz électronique est négligeable. Pour des temps supérieurs, il faudrait inclure l'effet sur la population de phonons des interactions avec le milieu environnant, problème beaucoup trop complexe. C'est pourquoi, comme il a été précisé au §2.1.1, nous utiliserons le formalisme de Boltzmann jusqu'à un temps τ_{th} après l'excitation. Au-delà de ce temps, la matrice environnante influence l'évolution temporelle de la distribution électronique f ; cependant, f décrit alors un gaz électronique en équilibre interne, c'est-à-dire que f se met sous la forme d'une distribution de Fermi-Dirac à une certaine température électronique T_e . Pour des temps supérieurs à τ_{th} nous utiliserons donc un modèle classique, le « modèle à trois températures », qui couple l'évolution temporelle de T_e à celles de T_l , la température du réseau métallique, et T_m , la température de la matrice.

M. Rashidi-Huyeh a montré qu'à la différence de celle du gaz électronique, la dynamique de T_l est influencée par celle de T_m dès les premières centaines de femtosecondes après l'excitation [32]. Pour décrire cette dynamique nous utiliserons donc pour des temps inférieurs à τ_{th} un « modèle à trois températures modifié », puis ce même modèle dans sa version non modifiée pour des temps supérieurs à τ_{th} . La Fig 2.13 résume l'approche utilisée selon les domaines temporels considérés, en différenciant le gaz électronique du réseau métallique de la nanoparticule.

Je rappellerai dans un premier temps le système d'équations couplées utilisé dans le cadre du modèle à trois températures. Puis je détaillerai les modifications apportées à ce modèle pour décrire la dynamique de la température du réseau dans les premiers instants après l'excitation. Enfin, je donnerai le critère choisi pour réaliser la jonction au temps τ_{th} .

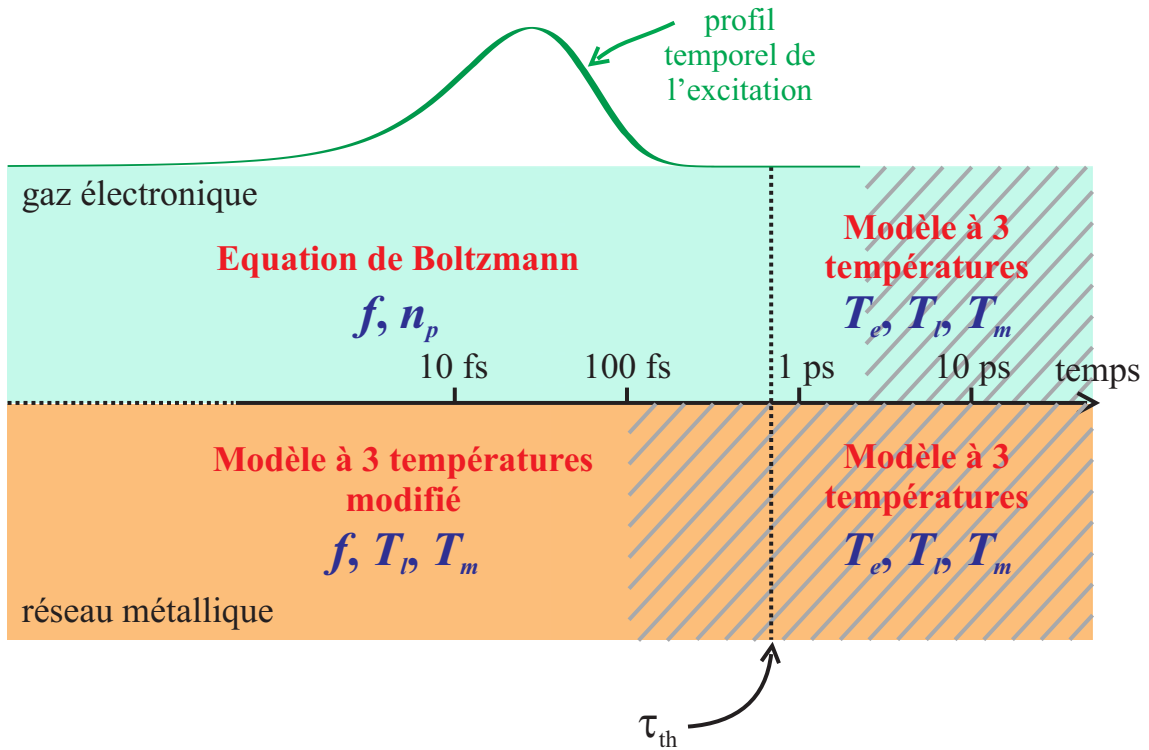


FIG. 2.13: Résumé des modèles utilisés pour décrire l'évolution temporelle de la distribution électronique ainsi que de la température du réseau, suite à l'excitation du milieu par une impulsion laser subpicoseconde dont le profil temporel est indiqué par la courbe verte. Le temps τ_{th} défini dans le texte marque la limite entre l'utilisation du formalisme de Boltzmann aux temps courts et celle du modèle à trois températures aux temps longs. L'influence du milieu environnant, qui ne peut être prise en compte qu'avec le modèle à trois températures, est indiquée par les zones hachurées. Les quantités physiques pertinentes utilisées pour décrire le système selon le domaine temporel considéré sont indiquées en bleu.

2.5.1 Modèle à trois températures

Avant que le régime athermal ne soit mis en évidence expérimentalement [7] puis pris en compte dans les simulations via l'équation de Boltzmann [34, 35, 36], le modèle couramment utilisé pour décrire l'évolution des propriétés optiques d'un métal soumis à une excitation lumineuse était celui développé par M. I. Kaganov *et al.* [56] en 1957, communément appelé modèle à deux températures. Applicable dans le cas d'un métal massif, il relie grâce à un système de deux équations couplées l'évolution temporelle des températures électronique (T_e) et du réseau métallique (T_l). Cette approche a été étendue dans le cadre des milieux nanocomposites à un système de trois équations couplées [30, 31] :

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \underbrace{-G(T_e - T_l)}_{\mathbf{1}} + \underbrace{P_{abs}(t)}_{\mathbf{2}}, \quad (2.28)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \underbrace{G(T_e - T_l)}_{\mathbf{3}} + \underbrace{\frac{3}{R} \kappa_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \Big|_{r=R}}_{\mathbf{4}}, \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial T_m}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial T_m}{\partial r} \right]. \quad (2.30)$$

L'éq. 2.28 donne la dynamique de la température électronique T_e via d'une part l'échange d'énergie entre le gaz électronique et le réseau métallique au sein de la nanoparticule (terme n°**1**) et d'autre part le terme source P_{abs} (terme n°**2**) qui désigne la puissance instantanée injectée par unité de volume métallique.

L'éq. 2.29 fournit la dynamique de la température du réseau T_l . Le terme n°**3** décrit les échanges d'énergie du réseau avec le gaz électronique dans la nanoparticule. La modification par rapport au modèle à deux températures concerne la prise en compte de l'échange de chaleur à l'interface particule-matrice (terme n°**4**), ici dans l'hypothèse d'un contact particule-matrice parfait, c'est-à-dire d'une résistance thermique d'interface nulle.

Enfin, l'éq. 2.30 gouverne l'évolution temporelle et spatiale de la température de la matrice à travers un mécanisme de diffusion. Nous avons supposé ici que cette diffusion pouvait être décrite grâce à la loi de Fourier. Cependant, il est à noter que cette loi n'est valable qu'à deux conditions [57] :

- la première est que le libre parcours moyen des phonons \bar{l}_{ph}^m dans la matrice soit bien inférieur aux longueurs caractéristiques du problème, afin de pouvoir négliger le transport balistique de phonons devant le transport diffusif de phonons au sein de la matrice ;
- la seconde porte sur le temps de vie des phonons τ_{ph}^m dans la matrice : ce temps doit être négligeable devant le temps caractéristique d'échauffement de la matrice τ_m , afin de pouvoir considérer que la température en un point donné de la matrice à un instant t est déterminée par la température en chaque point de la matrice à *ce même* instant t , ce qui équivaut à ne pas tenir compte d'une non-instantanéité de l'information concernant les phonons.

Ces deux hypothèses sont assez bien vérifiées dans le cas du couple métal-diélectrique Au:SiO₂ que l'on étudiera par la suite. En effet :

- $\bar{l}_{ph}^m \approx 0,5$ nm dans la silice [58]. Or dans nos échantillons, \bar{l}_{ph}^m est à comparer à la distance moyenne d_{p-p} entre nanoparticules. En effet, le transport balistique des phonons n'est important que sur des échelles spatiales de l'ordre de \bar{l}_{ph}^m alors que le transport diffusif intervient sur des distances supérieures à d_{p-p} . Par conséquent, plus le rapport \bar{l}_{ph}^m/d_{p-p} est faible, plus le transport balistique est négligeable devant le transport diffusif. Au §2.2.2, nous avons calculé que pour nos échantillons, la distance centre-à-centre entre les nanoparticules était d'environ 5 nm, d'où $d_{p-p} \approx 2$ nm. \bar{l}_{ph}^m est donc environ quatre fois plus petit que d_{p-p} ;
- $\tau_{ph}^m \approx 100$ fs dans la silice [58]. Dans nos échantillons, l'échauffement de la matrice est provoqué par un échauffement du réseau métallique des nanoparticules, lui-même échauffé suite à son interaction avec le gaz électronique de ces nanoparticules. Par conséquent, τ_m peut être assimilé au temps caractéristique d'interaction $e - ph$ au sein des nanoparticules, soit environ 1 à 2 ps, comme on le verra au chapitre 4. τ_{ph}^m est donc environ un ordre de grandeur plus petit que τ_m .

La loi de Fourier est donc applicable en première approximation pour les matériaux que nous considérerons dans la suite. Cependant, une meilleure compréhension de la conduction de la chaleur dans ces matériaux impose de ne plus négliger \bar{l}_{ph}^m et τ_{ph}^m . C'est actuellement le travail de post-doctorat de M. Rashidi-Huyeh au sein de l'équipe, en collaboration avec S. Volz de l'École Centrale de Paris.

Les différents paramètres intervenant dans les trois équations 2.28-2.30 sont résumés dans les deux tableaux suivants, qui portent respectivement sur les caractéristiques du métal et de la matrice, les valeurs étant données respectivement pour l'or et la silice.

| Quantité | Valeur |
|---------------------------------|---|
| Chaleur spécifique électronique | $C_e = \gamma_{Au} T_e$ avec $\gamma_{Au} = 66 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$ [10] |
| Chaleur spécifique du réseau | $C_l = 2,49 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ [30] |
| Constante de couplage $e - ph$ | $G = 2,8 \times 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$ (éq. 2.31) |

TAB. 2.2: Définition et valeur pour l'or des paramètres caractérisant le métal dans les trois équations couplées 2.28–2.30.

Dans le premier tableau, la relation établie par P. B. Allen [41], qui lie $\lambda\langle\omega^2\rangle$ (paramètre caractéristique du couplage $e - ph$ dans l'équation de Boltzmann, cf. §2.1.3) à G , la constante de couplage $e - ph$ dans le modèle à trois températures, a été utilisée pour déterminer la valeur de cette dernière :

$$G = \frac{3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle\gamma_{Au}}{\pi k_B}, \quad (2.31)$$

où γ_{Au} est le coefficient de proportionnalité entre la chaleur spécifique des électrons et la température

| Quantité | Valeur |
|--|--|
| Chaleur spécifique de la matrice | $C_m = 1,84 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ |
| Coefficient de diffusion thermique dans la matrice | $D_m = 7,49 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ |
| Conductivité thermique de la matrice | $\kappa_m = D_m C_m = 1,38 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |

TAB. 2.3: Définition et valeur pour la silice [30] des paramètres caractérisant la matrice dans les trois équations couplées 2.28–2.30.

électronique dans le cas de l'or, rappelée au §1.1.1 ($\gamma_{Au} = 66 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$). Dans la formule ci-dessus, nous prenons pour $\lambda\langle\omega^2\rangle$ la valeur trouvée lors de l'ajustement de notre modèle avec les résultats expérimentaux de C.-K. Sun *et al.* au §2.3.2, à savoir $\lambda\langle\omega^2\rangle = 25 \text{ meV}^2$. La valeur obtenue pour G est en accord avec celle que l'on rencontre dans la littérature (cf. par exemple [30], où $G = 3 \times 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$). La valeur de G donnée dans le tableau correspond au cas de l'or massif. Or, d'après les relations 2.8 et 2.31, G est directement proportionnelle à \dot{q} . Par conséquent, l'effet du confinement spatial sur la valeur de \dot{q} , que nous avons décrit au §2.4, s'applique également à G .

Ainsi, par exemple, dans le cas d'une nanoparticule d'or de rayon $R = 1,6 \text{ nm}$, d'après la Fig. 1 de [44] :

$$\begin{aligned} G(1,6 \text{ nm}) &= G^m / 0,65, \\ &= 4,3 \times 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

où m désigne la valeur dans le massif.

Ce modèle à trois températures est appliqué pour des temps supérieurs à τ_{th} , comme indiqué Fig. 2.13. En revanche, pour tenir compte de l'influence de la matrice sur la dynamique de T_l durant les premières centaines de femtosecondes après l'excitation, nous utilisons un modèle équivalent au modèle à trois températures, la différence portant sur la façon de prendre en compte les électrons. C'est ce modèle que nous allons maintenant décrire.

2.5.2 Modèle à trois températures modifié

L'évolution temporelle de T_m est toujours décrite par l'éq. 2.30. Les modifications portent sur les éqs. 2.28 et 2.29. Pendant le régime athermal, nous remplaçons l'éq. 2.28 par l'équation de Boltzmann 2.2. Nous supposons donc implicitement, comme cela a été précisé au §2.1, que d'une part le gaz électronique est au contact d'un réseau métallique à température ambiante T_0 et que d'autre part l'interaction entre les électrons du métal et les phonons de la matrice est négligeable. L'équation de Boltzmann peut alors être résolue indépendamment des deux autres équations 2.29 et 2.30.

La majeure partie des changements concerne l'approche utilisée pour accéder à la dynamique de T_l . En effet, l'absence de température électronique et le remplacement de l'éq. 2.28 par l'équation

de Boltzmann signifie que le couplage entre le gaz électronique et le réseau métallique ne peut plus être décrit par le terme $G(T_e - T_l)$. Nous remplaçons donc ce terme par un terme source $\left. \frac{\partial E}{\partial t} \right|_{e-ph}$ qui décrit la quantité d'énergie fournie par unité de temps au réseau. $\left. \frac{\partial E}{\partial t} \right|_{e-ph}$ est obtenu de la façon suivante. Le terme de l'équation de Boltzmann $\left(\frac{\partial f_\epsilon(\epsilon, t)}{\partial t} \right)_{e-ph}$, multiplié par la densité d'états électroniques $\rho(E)$ (définie au §1.1.1), correspond au nombre (algébrique) d'électrons d'énergie E qui ont diffusé par unité de temps suite à leur interaction avec le bain de phonons. S'il s'agit de processus d'émission (spontanée ou stimulée) de phonons, ce nombre est négatif, et s'il s'agit de processus d'absorption de phonons, ce nombre est positif. Si l'on se place du point de vue du réseau, il faut multiplier ce nombre par -1 pour connaître la population de phonons émis ou absorbés par unité de temps. Enfin, en le multipliant par l'énergie de l'électron considéré et en sommant sur l'ensemble des énergies possibles, on accède à l'énergie que reçoit par unité de temps le réseau via l'interaction $e - ph$:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial t} \right|_{e-ph} = - \int_0^\infty E \rho(E) \left(\frac{\partial f_\epsilon(\epsilon, t)}{\partial t} \right)_{e-ph} dE. \quad (2.32)$$

L'éq. 2.29 devient donc :

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \left. \frac{\partial E}{\partial t} \right|_{e-ph} + \frac{3}{R} \kappa_m \left. \frac{\partial T_m}{\partial r} \right|_{r=R}.$$

Pour résumer, le modèle à trois températures modifié qui tient compte à la fois du régime athermal et de l'influence de la matrice sur la dynamique de la température du réseau est constitué des trois équations suivantes :

$$\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} \right)_{e-e} + \left(\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} \right)_{e-ph} + \left(\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} \right)_{source}, \quad (2.33)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = - \int_0^\infty E \rho(E) \left(\frac{\partial f_\epsilon(\epsilon, t)}{\partial t} \right)_{e-ph} dE + \frac{3}{R} \kappa_m \left. \frac{\partial T_m}{\partial r} \right|_{r=R}, \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial T_m}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial T_m}{\partial r} \right]. \quad (2.35)$$

Il est à noter que l'équation de Boltzmann sera utilisée depuis l'excitation jusqu'à deux ou trois picosecondes après celle-ci. Or le paramètre S qui apparaît dans le taux de diffusion $e - ph$ (éq. 2.7) n'a d'influence qu'après plusieurs picosecondes. Nos simulations ne seront donc pas sensibles à la valeur de ce paramètre, que ce soit dans les premières centaines de femtosecondes après l'excitation (l'influence de S y étant négligeable) ou plusieurs picosecondes après celle-ci (c'est alors le modèle à trois températures qui est utilisé).

Désormais, nous sommes en mesure de simuler les modifications des propriétés optiques du matériau nanocomposite aussi bien dans les premières centaines de femtosecondes que plusieurs picosecondes après l'excitation.

Il nous reste à indiquer le critère choisi pour réaliser la jonction au temps τ_{th} .

2.5.3 Continuité de l'énergie contenue dans le gaz d'électrons au temps τ_{th}

Les conditions initiales au temps $t = 0$ sont immédiates : le gaz électronique, le réseau métallique et la matrice sont à température ambiante, c'est-à-dire que f est une distribution de Fermi-Dirac à $T_e = 295$ K, et $T_l = T_m = 295$ K.

En revanche, le choix des conditions initiales à imposer pour le modèle à trois températures lorsque l'on réalise le raccord à $t = \tau_{th}$ est moins simple. Les valeurs des températures T_l et T_m sont celles obtenues au dernier pas de temps du modèle à trois températures modifié, grâce aux deux équations 2.34 et 2.35. Par contre nous avons besoin d'une température électronique alors que l'équation de Boltzmann nous fournit une distribution électronique. De plus, il reste dans le gaz électronique une très faible fraction d'électrons hors-équilibre. Nous supposons leur effet négligeable après $t = \tau_{th}$ mais leur existence rend délicat un ajustement de f à $t = \tau_{th}$ par une distribution de Fermi-Dirac.

La quantité physique pertinente pour caractériser l'amplitude ainsi que la dynamique des modifications induites par l'excitation est l'excès d'énergie $\Delta u_e(\tau)$ présent dans le gaz électronique suite à cette excitation [59]. Cet excès d'énergie dépend du temps, $\tau = 0$ correspondant au maximum temporel de l'impulsion excitatrice, et est obtenu à un instant donné en intégrant sur l'ensemble du spectre électronique le produit de l'énergie d'un électron, $E_F + \epsilon$, par la densité d'états et par la modification de la probabilité d'occupation à cette énergie :

$$\Delta u_e(\tau) = \int_{-E_F}^{\infty} (E_F + \epsilon) \rho(\epsilon) \Delta f(\epsilon, \tau) d\epsilon. \quad (2.36)$$

Dans l'expression ci-dessus, $\Delta f(\epsilon, \tau)$ est égal à $f(\epsilon, \tau) - f_0(\epsilon)$, où f_0 est la distribution électronique à l'équilibre, *i.e.* une distribution de Fermi-Dirac à température ambiante dans notre cas. Dans le cadre du modèle à trois températures, qui donne accès à la dynamique de la température électronique $T_e(\tau)$, $f(\epsilon, \tau)$ est une distribution de Fermi-Dirac à $T_e(\tau)$, tandis que pour le régime athermal, $f(\epsilon, \tau)$ est la distribution électronique calculée grâce à l'équation de Boltzmann.

Nous avons donc choisi d'imposer comme température électronique initiale en $t = \tau_{th}$ celle permettant d'assurer la continuité de $\Delta u_e(\tau)$.

Pour terminer ce chapitre sur la modélisation de la réponse optique d'un matériau nanocomposite, nous allons maintenant comparer les résultats des simulations qui prennent en compte le régime athermal à ceux obtenus grâce au modèle à trois températures, qui suppose une thermalisation instantanée du gaz électronique. Ces comparaisons porteront d'un côté sur l'amplitude des modifications induites par une perturbation et d'un autre côté sur la dynamique avec laquelle le milieu relaxe vers un état d'équilibre.

2.6 Comparaison avec les résultats obtenus en régime thermal

2.6.1 Cadre du calcul

Le matériau que nous allons considérer pour réaliser ces comparaisons sera présenté plus en détail au §4.1. Il s'agit d'un film mince (d'épaisseur une centaine de nanomètres) constitué de nanoparticules d'or sphériques dispersées dans une matrice de silice. La structure de l'échantillon a été indiquée Fig. 2.8 lors du calcul de la transmission.

L'impulsion laser excitatrice a une énergie par photon $\hbar\omega_{laser} = 1,55\text{ eV}$ et une durée de 250 fs, afin de se placer dans les mêmes conditions que dans le dispositif expérimental que nous avons développé (cf. chapitre 3). Le laser que nous utilisons dans l'expérience délivre des impulsions toutes les 200 μs . Cet intervalle de temps est suffisamment grand pour qu'il n'y ait pas d'effet cumulatif, c'est-à-dire que le matériau ait le temps de retrouver son état d'équilibre entre chaque impulsion excitatrice. Par conséquent, le paramètre u_{abs} défini précédemment (éq. 2.11 du §2.1.3) correspond à la quantité d'énergie injectée par unité de volume métallique pour *une* impulsion laser. u_{abs} a été calculée à partir du coefficient d'absorption linéaire à 1,55 eV de l'un des échantillons étudiés (cf. chapitre 4) et vaut ici 17 J cm^{-3} .

Le calcul de la réponse de cet échantillon suite à l'excitation procédera comme suit. Dans un premier temps, nous calculerons la modification de la distribution électronique selon trois approches différentes :

- cas *TH* (thermal) : l'évolution temporelle de la température électronique $T_e(t)$ dans le cadre du modèle à trois températures (cf. §2.5.1),
- cas *ATH* (athermal) : l'évolution temporelle de la distribution électronique $f(\epsilon, t)$ est calculée dans le cadre de l'équation de Boltzmann (cf. §2.1.1),
- cas *ATH-TH* : ce cas est la juxtaposition du cas *ATH* jusqu'au temps $t = \tau_{th}$ pour tenir compte du régime athermal et du cas *TH* à partir de $t = \tau_{th}$ pour inclure l'influence de la matrice. Cette dernière approche nous permettra d'étudier la relaxation de l'énergie dans le matériau aux temps longs (*i.e.* après plusieurs picosecondes). Rappelons que, comme nous l'avons indiqué au §2.5, la détermination de la valeur de τ_{th} résulte d'un compromis entre, d'une part, une thermalisation interne du gaz d'électrons la plus achevée possible et, d'autre part, une influence encore négligeable de la matrice sur la dynamique électronique.

Puis, comme indiqué au §2.5.3, c'est sur l'excès d'énergie (par rapport à l'équilibre) dans le gaz électronique que nous réaliserons les comparaisons. Cette quantité est notée $\Delta u_e(\tau)$ et son expression a été donnée à l'éq. 2.36.

2.6.2 Modèle *TH* vs modèle *ATH* : influence sur l'amplitude de $\Delta u_e(\tau)$

Dans le cas du modèle *ATH*, l'influence de la matrice entourant la nanoparticule n'est pas prise en compte dans l'équation de Boltzmann. Par conséquent, pour que la comparaison soit pertinente, le calcul dans le cas du modèle *TH* a été réalisé en négligeant la diffusion de l'énergie au sein de la matrice, ce qui revient à imposer $D_m = 0$, où D_m est le coefficient de diffusion thermique de la matrice (cf. éq. 2.30).

La Fig. 2.14 présente la dynamique de $\Delta u_e(\tau)$ (en valeur absolue) au cours des cinq premières picosecondes après l'excitation, et ce dans les cas *TH* (courbe noire) et *ATH* (courbe rouge). Le profil temporel (supposé gaussien) de l'impulsion excitatrice est indiqué par la courbe en pointillés.

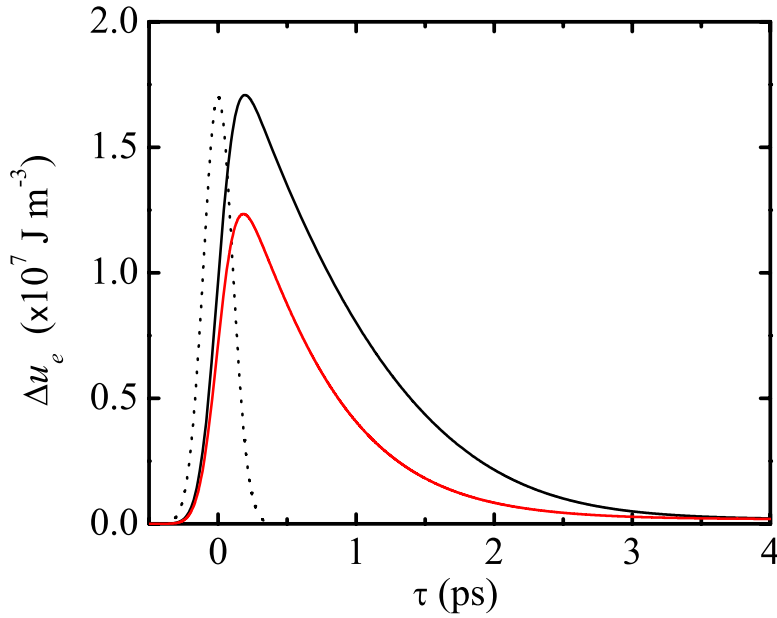


FIG. 2.14: Evolution temporelle de l'excès d'énergie par unité de volume métallique Δu_e présent dans le gaz d'électrons suite à l'excitation dans les cas *TH* (courbe noire) et *ATH* (courbe rouge). Le profil temporel de l'excitation, supposé gaussien, est indiqué par la courbe en pointillés.

La prise en compte du régime athermal réduit donc l'amplitude de Δu_e . Cela peut être interprété comme étant la conséquence d'une évacuation plus rapide vers le réseau métallique de l'énergie injectée dans le gaz d'électrons suite à l'excitation que dans le cas du régime thermique. L'origine de cette accélération réside sans doute dans les fortes discontinuités induites par l'excitation dans la distribution électronique aux énergies $\epsilon = \pm \hbar \omega_{laser}$ (cf. Fig. 2.2), discontinuités absentes dans une distribution de Fermi-Dirac. En effet, dans les premiers instants qui suivent l'excitation, le taux de diffusion électron-phonon, qui quantifie la rapidité du transfert d'énergie du bain d'électrons vers le bain de phonons, peut se mettre sous la forme : $\left(\frac{\partial f_\epsilon}{\partial t}\right)_{e-ph} = \dot{q} \frac{\partial f_\epsilon}{\partial \epsilon}$ (cf. éq. 7 de la référence [39]). L'apparition d'une discontinuité brutale dans la distribution électronique f_ϵ augmente donc

la valeur du membre de droite de cette dernière équation : le taux de diffusion électron-phonon est donc plus élevé si l'on tient compte de l'existence du régime athermal.

Ainsi, pour une excitation ayant les mêmes caractéristiques (à la fois temporelle et énergétique) que celle que nous utiliserons dans nos expériences, le régime athermal a une influence sur l'amplitude de la réponse, ce qui apporte une première justification au fait d'en tenir compte.

Nous allons maintenant réaliser le même type de comparaison sur la dynamique de cette réponse.

2.6.3 Modèle TH vs modèle ATH : influence sur la dynamique de $\Delta u_e(\tau)$

Comme dans le paragraphe précédent, nous négligerons l'influence de la matrice dans le cas du modèle TH .

La quantité représentée sur la Fig. 2.15 est la même que sur la Fig. 2.14, à savoir $\Delta u_e(\tau)$. Cependant, pour permettre une analyse plus facile des dynamiques en jeu, l'axe des ordonnées est ici en échelle logarithmique. La courbe noire (resp. rouge) correspond au cas TH (resp. ATH).

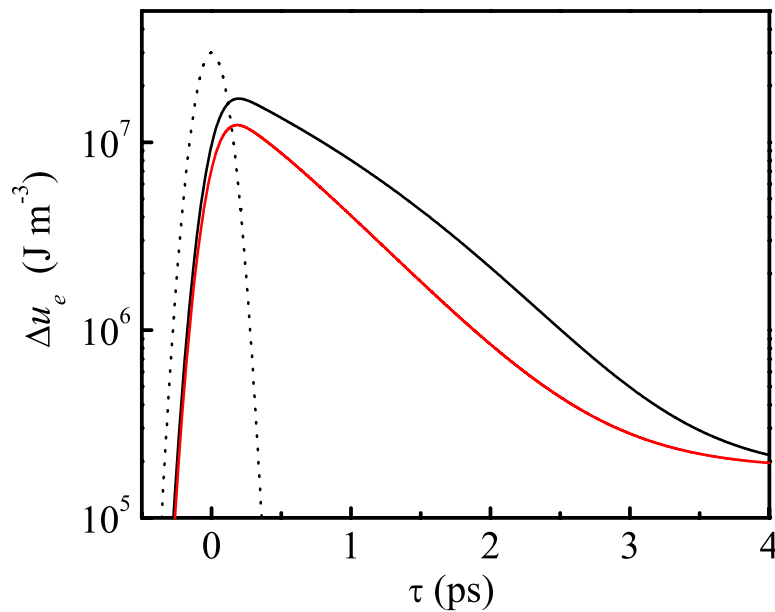


FIG. 2.15: Les quantités physiques tracées sur ce graphique sont les mêmes que celles présentes sur la Fig. 2.14. La différence entre ces deux graphiques vient de l'axe des ordonnées qui est ici en échelle logarithmique pour permettre une comparaison plus directe des différents temps caractéristiques apparaissant dans le profil dynamique de Δu_e , calculé avec les modèles TH (courbe noire) et ATH (courbe rouge).

Dans les deux cas (TH et ATH), Δu_e présente une dynamique de relaxation rapide dans les premières picosecondes après l'instant où il atteint son maximum. Pour le modèle TH , cette dynamique rapide dure jusqu'à $\tau \approx 5$ ps tandis que pour le modèle ATH , elle ne dure que jusqu'à

$\tau \approx 3$ ps. On constate que cette dynamique dans le cas *TH* s'accélère avec τ (la pente de la courbe noire augmente en valeur absolue quand τ augmente), mais reste cependant plus lente que dans le cas *ATH*. Cette différence est une conséquence directe de la plus grande amplitude atteinte par Δu_e dans le cas *TH* (cf. 2.6.2). Une façon de le comprendre est d'écrire l'équation 2.28, dans le cadre du modèle à trois températures, non pas en fonction de la température électronique T_e mais en fonction de Δu_e . Ce calcul est réalisé dans la référence [39] et on obtient :

$$\frac{\partial \Delta u_e}{\partial t} = -\frac{\Delta u_e}{\tau_e(\Delta u_e)} + P_{abs}(t), \quad (2.37)$$

où :

$$\tau_e(\Delta u_e) = \frac{C_e}{2G} \left[1 + (1 + \Delta u_e/u_e^0)^{1/2} \right]. \quad (2.38)$$

u_e^0 représente l'énergie du gaz électronique avant l'excitation, dans sa situation d'équilibre. L'expression 2.37 montre que τ_e est un temps caractéristique de décroissance de Δu_e . De plus, d'après la formule 2.38, τ_e est une fonction croissante de Δu_e . Il est donc logique que la dynamique de Δu_e dans les premières picosecondes après l'excitation soit plus lente dans le cas *TH* que dans le cas *ATH*.

Cette dynamique plus rapide aux temps courts dans le cas *ATH* que dans le cas *TH* conjuguée au plus faible maximum atteint par Δu_e implique que le retour à un état d'équilibre se fait lui aussi plus rapidement : la valeur asymptotique de Δu_e est atteinte après seulement 4 ps dans le cas *ATH* tandis qu'il faut attendre plus longtemps dans le cas *TH*.

Les comparaisons menées depuis le début de ce paragraphe montrent que la prise en compte du régime athermal aux temps courts a des répercussions sur l'amplitude atteinte par Δu_e , qui est surestimée dans le cadre du modèle à trois températures. Cette surestimation a alors des conséquences sur la dynamique de relaxation de Δu_e où cette fois le modèle à trois températures prédit une relaxation plus lente, et donc un retour à l'équilibre plus tardif, qu'en tenant compte du régime athermal.

L'influence de la matrice a jusque là été omise dans ces comparaisons. Nous allons donc maintenant comparer la dynamique de Δu_e aux temps longs dans les cas *ATH* et *ATH-TH*.

2.6.4 Modèle *ATH-TH* vs modèle *ATH* : influence de la matrice sur la dynamique de $\Delta u_e(\tau)$

La dynamique de Δu_e dans le cas *ATH-TH* (reps. *ATH*) est représentée Fig. 2.16 par la courbe verte (resp. rouge).

Le résultat du modèle *ATH-TH* présenté ici a été obtenu pour une jonction entre les deux approches *ATH* et *TH* au temps $\tau_{th} = 1,5$ ps. Nous avons vérifié que les deux conditions requises lors du choix de la valeur de τ_{th} sont bien satisfaites (cf. §2.6.1), à savoir une thermalisation interne du gaz électronique achevée et une influence négligeable de la matrice sur la dynamique électronique.

Pour des temps supérieurs à τ_{th} , le modèle utilisé est le modèle à trois températures. La condition initiale à $\tau = \tau_{th}$ pour la température du réseau T_l est déterminée en prenant la valeur de T_l trouvée avec le modèle à trois températures modifié en τ_{th} (cf. Fig. 2.13) : dans le cas présent, $T_l(\tau_{th}) = 298,93$ K. Puis la température électronique T_e en $\tau = \tau_{th}$ est ajustée de telle sorte que Δu_e soit continu en τ_{th} ; cette condition est réalisée ici pour $T_e(\tau_{th}) = 386$ K.

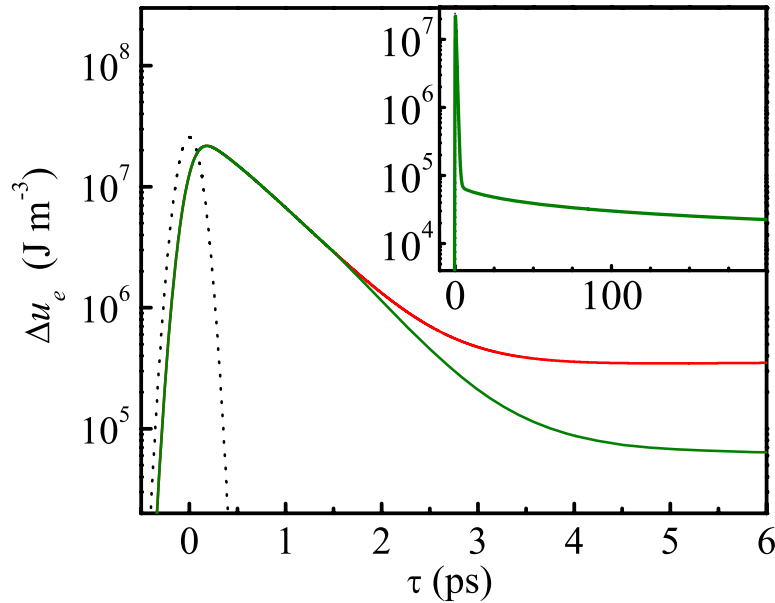


FIG. 2.16: Evolution temporelle de Δu_e dans les cas *ATH* (courbe rouge) et *ATH-TH* (courbe verte). Le profil temporel de l'impulsion excitatrice est indiqué par la courbe en pointillés. L'insert présente la dynamique de Δu_e dans le cas *ATH-TH* sur 200 picosecondes.

Dans le cas *ATH*, l'influence de la matrice n'est pas prise en compte et donc l'énergie injectée dans le gaz électronique reste confinée à l'intérieur de la nanoparticule, qui est alors un système fermé. C'est pourquoi Δu_e relaxe vers une valeur différente de zéro. Cette relaxation est gouvernée par l'interaction entre les électrons et les phonons de la nanoparticule, qui a un temps caractéristique τ_{e-ph} de l'ordre de la picoseconde pour l'or (cf. §2.4).

En revanche, le modèle *ATH-TH* inclut une possible évacuation vers la matrice de l'énergie injectée dans la nanoparticule, qui se comporte donc comme un système ouvert. Cela implique que Δu_e ne relaxe pas vers une nouvelle valeur d'équilibre non nulle mais tend vers zéro. Ce retour à l'équilibre se fait sur une échelle de temps de l'ordre de la centaine de picosecondes.

La matrice joue donc un rôle significatif sur la dynamique de la relaxation de Δu_e , même seulement 2 ou 3 picosecondes après l'excitation.

Conclusion

Suite à l'excitation lumineuse subpicoseconde d'un métal, le régime athermal aux temps courts joue un rôle important. Ce régime est caractérisé par un gaz électronique hors-équilibre, pendant lequel on ne peut pas définir de température électronique. Sa prise en compte impose donc de résoudre l'équation de Boltzmann, qui décrit le retour à un état d'équilibre interne de la distribution électronique f . La méthode que nous avons utilisée pour résoudre cette équation est intermédiaire entre une approche du type temps de relaxation et un calcul complet. Son principal avantage est de conjuguer une bonne prise en compte des interactions $e - e$ et $e - ph$ avec un temps de calcul très faible.

La fonction diélectrique est la quantité physique pertinente pour décrire les propriétés optiques d'un matériau. Une fois connue l'évolution temporelle de f , le modèle de Rosei permet de calculer les modifications de la fonction diélectrique de l'or induites par l'excitation. A l'aide ensuite d'un modèle de milieu effectif (le modèle de Maxwell Garnett dans notre cas) pour le film mince nanocomposite et d'un modèle multi-couche pour l'ensemble de l'échantillon, il est alors possible de déduire les changements de transmission, de réflexion ou d'absorption de ce dernier.

L'ensemble de ce calcul nous a permis de valider la méthode de résolution de l'équation de Boltzmann à la fois dans les cas de l'argent et de l'or dans leur phase massive. La validation sur l'argent a été réalisée en comparant nos résultats à des simulations présentées dans la thèse de C. Voisin [14] tandis que la validation sur l'or s'est faite en confrontant les changements de transmission obtenus avec notre modèle à ceux mesurés par C.-K. Sun *et al.* [33].

Nous avons ensuite indiqué comment tenir compte dans notre modèle du confinement du métal, qui a la propriété d'accélérer les processus de diffusion $e - e$ et $e - ph$.

L'équation de Boltzmann, telle que nous la considérons dans ce chapitre, ne prend pas en compte l'influence de la matrice sur la population de phonons de la nanoparticule métallique. Nous avons donc choisi d'utiliser cette équation jusqu'à un temps τ_{th} (défini par rapport au maximum temporel de l'impulsion excitatrice) à la fois suffisamment long pour que le gaz électronique ait relaxé vers un état d'équilibre interne et suffisamment court pour que l'influence de la matrice reste négligeable. Puis, pour des temps supérieurs, nous avons basculé sur le modèle à trois températures, bien adapté pour inclure l'évacuation de l'énergie dans la matrice. La jonction au temps $\tau = \tau_{th}$ se fait en imposant la continuité de l'excès d'énergie Δu_e présent dans le gaz électronique.

Enfin, nous avons confronté les résultats obtenus selon que l'on prenne ou non en compte l'influence du régime athermal et/ou de la matrice. Les calculs ont été réalisés pour l'un des échantillons qui seront étudiés expérimentalement dans le chapitre 4 et les comparaisons ont porté sur Δu_e . Il ressort de ces comparaisons que la prise en compte du régime athermal réduit assez significativement l'amplitude de Δu_e , et par conséquent accélère la dynamique de relaxation de Δu_e , le temps caractéristique de cette relaxation étant une fonction croissante de Δu_e . Puis, seulement 2 ou 3 picosecondes après l'excitation, l'évacuation vers la matrice de l'énergie initialement stockée dans la nanoparticule devient efficace.

Le modèle présenté dans ce chapitre permet donc de simuler le changement des propriétés

optiques d'un matériau nanocomposite suite à une excitation lumineuse subpicoseconde, depuis les premières centaines de femtosecondes jusqu'à plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de picosecondes après l'excitation. Ces simulations seront comparées dans le chapitre 4 à des résultats expérimentaux obtenus sur des films nanocomposites Au:SiO₂ de différentes concentrations. Nous allons dans le prochain chapitre décrire le dispositif expérimental que nous avons mis en place pour réaliser ces expériences.

Chapitre 3

Réalisation d'un dispositif pompe-sonde résolu spectralement

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.1 | Principe d'une expérience pompe-sonde | 92 |
| 3.2 | Développement expérimental prévu | 94 |
| 3.2.1 | Apport de l'interférométrie | 94 |
| 3.2.2 | Développement expérimental au cours de ma thèse | 95 |
| 3.2.3 | Sensibilité du dispositif interférométrique | 97 |
| 3.3 | Laser femtoseconde amplifié | 97 |
| 3.3.1 | Oscillateur femtoseconde | 97 |
| 3.3.2 | Amplification des impulsions | 101 |
| 3.4 | Génération et caractérisation d'un continuum de lumière blanche . . . | 103 |
| 3.4.1 | Principaux mécanismes physiques à l'origine du continuum | 103 |
| 3.4.2 | Réalisation expérimentale | 105 |
| 3.4.3 | Caractérisation | 107 |
| 3.5 | Dispositif pompe-sonde résolu spectralement : mesure de la transmis- sion différentielle | 109 |
| 3.6 | Détection et acquisition | 112 |
| 3.6.1 | Principe de la spectro-imagerie | 112 |
| 3.6.2 | Acquisition simultanée des spectres de la sonde et de la référence | 113 |
| 3.6.3 | Caractéristiques techniques du spectromètre | 114 |
| 3.6.4 | Caméra CCD | 114 |
| 3.6.5 | Acquisition | 115 |
| 3.7 | Limites du dispositif | 115 |

Introduction

Suite à l'excitation par une impulsion laser subicoseconde d'un système physique constitué d'une nanoparticule métallique immergée dans une matrice diélectrique, divers phénomènes physiques permettent le retour à l'équilibre de ce système (cf. §2), c'est-à-dire à une situation où les températures du gaz électronique et du réseau métallique de la nanoparticule, ainsi que celle de la matrice environnante, sont toutes égales. Pour comprendre la physique sous-jacente, il est instructif de pouvoir discriminer les différents processus physiques mis en jeu lors de ce retour à l'équilibre. Or tous ces processus ont des temps caractéristiques qui varient sur deux voire trois ordres de grandeur : nous avons vu au chapitre 2 que le gaz électronique de la nanoparticule se thermalise en quelques centaines de femtosecondes tandis que l'échange de chaleur entre la nanoparticule et le milieu environnant se fait sur des échelles de temps de l'ordre de la centaine de picosecondes. Les expériences résolues en temps présentent donc le double avantage de pouvoir séparer temporellement les interactions en jeu lors du retour à l'équilibre du système et de permettre l'étude de leur dynamique.

Je décrirai dans un premier temps le principe d'une expérience pompe-sonde, puis le contexte dans lequel ce type de dispositif a été mis en place dans l'équipe et enfin je détaillerai les différentes parties constituant le montage, à savoir la source laser, le banc de mesure pompe-sonde, le dispositif de détection ainsi que l'acquisition automatisée des données. Enfin, je terminerai en exposant les limites actuelles de cette expérience.

3.1 Principe d'une expérience pompe-sonde

Ce type d'expérience nécessite de travailler avec des impulsions lasers ultracourtes, ou du moins ayant une durée plus courte que le temps caractéristique des phénomènes que l'on veut étudier. Par ailleurs, une des conséquences de la très courte durée de ces impulsions est la grande puissance crête atteinte pour des puissances moyennes en sortie du laser de l'ordre du watt. Par exemple, une impulsion de $200 \mu\text{J}$ qui dure 200 fs a une puissance crête de 1 GW , soit l'équivalent d'un réacteur de centrale nucléaire. La seule différence est que ce dernier fonctionne la majeure partie de l'année tandis qu'en prenant un taux de répétition typique du laser de 5 kHz , ce dernier émet sur une année de la lumière pendant seulement $20 \mu\text{s}$... L'intérêt de cette puissance crête élevée est de pouvoir atteindre un régime d'excitation qui mette en évidence les non-linéarités du matériau étudié et qui permette donc de les étudier.

Dans un dispositif pompe-sonde (cf. Fig. 3.1), deux impulsions sont nécessaires. La première, dénommée *pompe*, provoque la mise hors-équilibre du système. Elle est suffisamment intense pour exciter les non-linéarités et est en général monochromatique. Le moment où elle pénètre dans le matériau pour y créer l'excitation est considéré comme l'instant $t = 0$ de l'expérience. Puis intervient une deuxième impulsion, appelée assez naturellement *sonde*. Son rôle est en effet de venir sonder les modifications induites par la pompe dans le matériau. Pour cela, elle doit être suffisamment intense

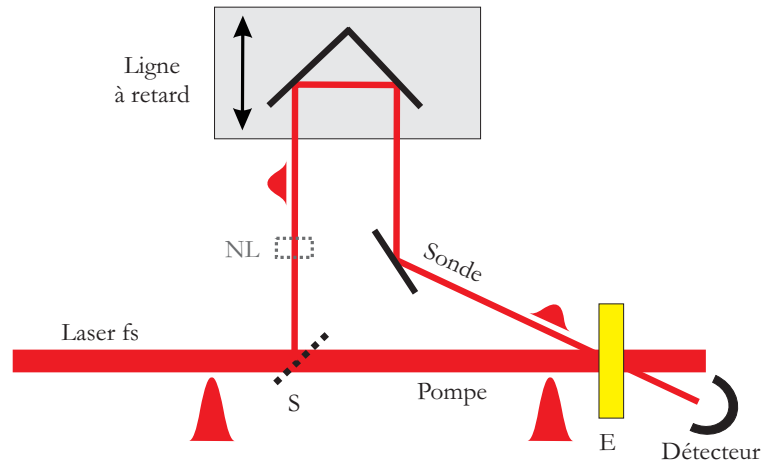


FIG. 3.1: Schéma de principe d'une expérience pompe-sonde (S : séparatrice, E : échantillon). Un matériau non-linéaire peut éventuellement être inséré sur le trajet de la sonde pour en modifier son contenu spectral.

pour pouvoir être détectée, mais l'excitation qu'elle induit elle-même doit être négligeable devant celle induite par la pompe : elle ne doit être là qu'en temps que spectatrice. L'impulsion sonde est donc obtenue en prélevant une très faible partie du faisceau en sortie du laser (c'est le rôle de la séparatrice S indiquée Fig. 3.1).

La réponse du matériau présente très souvent une dispersion spectrale qu'il peut être intéressant de caractériser. On modifie pour cela le contenu spectral de la sonde grâce à diverses techniques d'optique non-linéaire (indiquées par l'élément non-linéaire NL sur la Fig. 3.1) : on peut doubler, tripler sa fréquence, ou encore générer une impulsion de lumière blanche permettant de sonder la réponse du matériau sur une large bande spectrale.

Enfin, un des éléments incontournables d'une telle expérience est le dispositif qui permet de varier le délai τ entre la pompe et la sonde. En effet, pour accéder à la dynamique de la réponse du matériau, il est nécessaire de modifier ce retard et de contrôler très précisément sa valeur. Les phénomènes physiques étudiés se déroulent sur quelques picosecondes ; pour que l'incertitude sur ce retard soit négligeable, il faut donc pouvoir le contrôler à quelques femtosecondes près. Actuellement, aucune électronique n'est suffisamment rapide pour détecter de telles dynamiques : les streak-caméras constituent la limite existante et ne permettent pas de descendre en dessous de quelques centaines de femtosecondes. Depuis quelques années, la détection optique asynchrone (ASOPS pour « Asynchronous Optical Sampling » en anglais), basée sur l'utilisation de deux lasers dont les fréquences de répétition sont légèrement différentes, est accessible avec des impulsions femtosecondes [60]. Cependant, une des méthodes les plus couramment utilisées encore aujourd'hui reste le contrôle géométrique du chemin optique de la sonde au moyen d'une ligne à retard. La lumière se déplace à la vitesse $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, donc contrôler le chemin optique à $1 \mu\text{m}$ près revient à contrôler le temps de parcours de la sonde à 3 fs près. Pratiquement, la ligne à retard est généralement constituée d'un coin de cube rétro-réflécteur qui se déplace le long d'un axe et dont la position est contrôlée électroniquement au micron voire à la fraction de micron près.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons présenter le dispositif expérimental envisagé à terme dans l'équipe et insérer dans cette perspective le développement expérimental réalisé au cours de ma thèse.

3.2 Développement expérimental prévu

La perturbation engendrée par une impulsion lumineuse dans un métal tel que l'or, massif ou sous forme de nanoparticules, conduit à une modification de son indice complexe $\tilde{n} = n + i\kappa$, où n et κ sont respectivement les indices de réfraction et d'extinction. Pour comprendre les mécanismes physiques à l'origine de ces changements et maîtriser la réponse optique du matériau en vue de possibles applications, il est utile d'avoir accès expérimentalement à n et κ , ce qui est possible dans une expérience pompe-sonde : selon la configuration expérimentale adoptée, on peut mesurer les changements de transmission ou de réflexion du matériau suite à l'excitation par l'impulsion pompe (cf. partie gauche de la Fig. 3.3). Cette technique a été utilisée pour étudier les non-linéarités de films minces de cuivre [50], d'or [33, 61] ou d'argent [50, 36]. En revanche, pour des films minces nanocomposites ou des suspensions colloïdales, du fait de la faible quantité de métal présente, la valeur absolue de la réflexion devient très faible et une légère modification de celle-ci est donc très difficilement détectable. On est en général contraint de ne mesurer que la transmission.

3.2.1 Apport de l'interférométrie

Une alternative pour accéder aux variations de n et κ suite à l'excitation consiste à combiner un dispositif pompe-sonde et un système interférométrique [62, 63, 64, 65] et nous avons choisi l'approche développée par K. Misawa et T. Kobayashi en 1995 [65] qui permet d'obtenir la dynamique résolue spectralement de n et κ . La différence par rapport à un montage pompe-sonde « classique » se situe au niveau du trajet de la sonde sur lequel a été inséré un interféromètre de Sagnac, dont le principe est illustré Fig. 3.2. Sur le schéma de gauche, les normales aux trois miroirs et à la séparatrice sont dans le même plan (xy) : les chemins optiques parcourus par 1 et 2 sont identiques et on obtient en sortie une teinte uniforme (ou état interférentiel). Pour obtenir un interférogramme (schéma de droite), on profite de la distribution en vecteur d'onde du faisceau laser (due à sa divergence intrinsèque). Un des trois miroirs est incliné de telle sorte que sa normale possède une composante selon l'axe z : une différence de chemin optique propre à chaque vecteur d'onde apparaît en sortie de l'interféromètre entre 1 et 2, donnant lieu à une figure d'interférence (ou interférogramme). L'avantage d'un tel interféromètre réside dans le fait que ce sont les mêmes optiques qui réfléchissent les deux faisceaux. Par conséquent, l'interférence finale est très peu sensible aux vibrations mécaniques de ces optiques (si de telles vibrations se produisent, les deux chemins optiques sont modifiés de façon identique à l'échelle de la durée du parcours de l'interféromètre par les impulsions).

Pour chaque longueur d'onde de la sonde, on ne mesure donc plus une valeur de transmis-

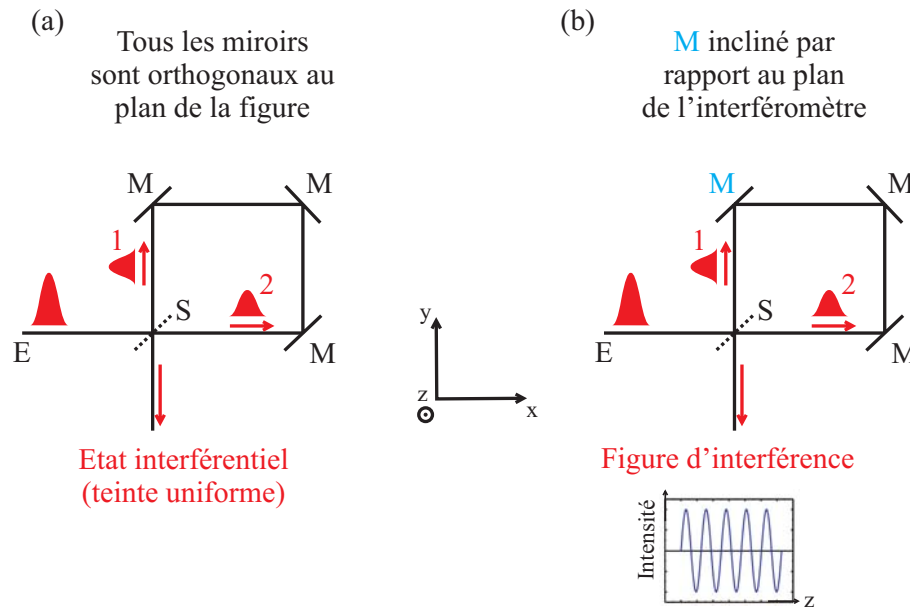


FIG. 3.2: Principe d'un interféromètre de Sagnac. Une impulsion qui arrive à l'entrée E de l'interféromètre est divisée, grâce à une séparatrice S, en deux impulsions 1 et 2 (avec environ la même énergie par impulsion). 1 et 2 se propagent en sens opposé dans l'interféromètre, où elles sont réfléchies par des miroirs M. Obtention (a) d'un état interférentiel et (b) d'une figure d'interférence.

sion (ou de réflexion), mais on acquiert un interférogramme. Cet interférogramme est le résultat de l'interférence entre la référence et la sonde. La référence arrive toujours sur l'échantillon avant l'excitation tandis que la sonde peut arriver avant ou après, selon le délai imposé par la ligne à retard (cf. le schéma temporel sur la Fig. 3.3 (b)). Pour un retard donné, on acquiert donc deux interférogrammes (l'un en présence de la pompe et l'autre en son absence comme indiqué Fig. 3.3 (b)), chacun caractérisé par un contraste et une phase (par rapport à une origine arbitraire). On peut alors montrer que la connaissance des variations du contraste et de la phase suite à l'excitation donne accès aux modifications des parties réelle et imaginaire de \tilde{n} . La Fig. 3.3 présente une comparaison des configurations pompe-sonde *classique* et *interférométrique*.

3.2.2 Développement expérimental au cours de ma thèse

Nous avons choisi de développer et de valider ce dispositif expérimental étape par étape. La partie expérimentale de mon travail de thèse a consisté à réaliser la première étape, c'est-à-dire le développement du montage *classique* donnant accès au changement de transmission de l'échantillon suite à l'excitation, et ce sur une large bande spectrale grâce à l'utilisation d'un continuum de lumière blanche sur la voie de la sonde. C'est le cas présenté Fig. 3.3 (a), où nous ne nous servons que de la mesure de la transmission différentielle, quantité définie par :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{\text{avec pompe}} - T_{\text{sans pompe}}}{T_{\text{sans pompe}}}, \quad (3.1)$$

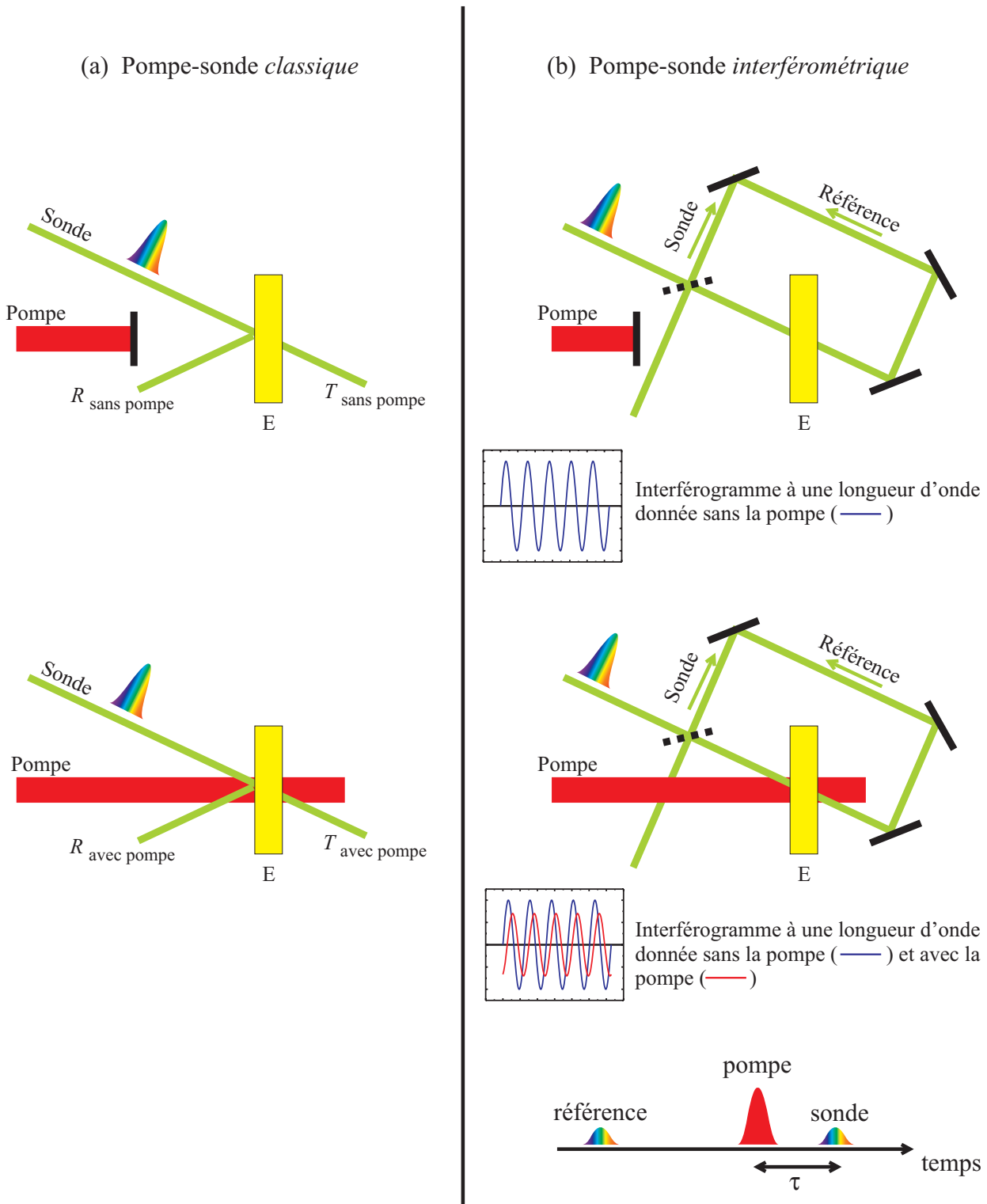


FIG. 3.3: (a) Configuration pompe-sonde *classique* : les coefficients de transmission et de réflexion de l'échantillon E sont mesurés (éventuellement avec une résolution spectrale si la sonde est un continuum de lumière blanche) dans la situation d'équilibre (schéma du haut) et hors-équilibre après l'excitation (schéma du bas) ; (b) configuration pompe-sonde *interférométrique* : l'échantillon E est maintenant placé à l'intérieur d'un interféromètre de Sagnac et pour chaque longueur d'onde contenue dans la sonde, on enregistre l'interférogramme en sortie de l'interféromètre dans la situation d'équilibre (schéma du haut) et suite à l'excitation (schéma du bas). Dans les deux cas (a) et (b), l'acquisition dans la situation hors-équilibre est réalisée pour différents retard τ entre la sonde et la pompe, permettant ainsi d'avoir accès à la dynamique des quantités mesurées.

où les grandeurs utilisées dans le membre de droite sont celles définies Fig. 3.3 (a).

3.2.3 Sensibilité du dispositif interférométrique

La modification du contraste de l'interférogramme induite par l'excitation renseigne principalement sur la modification de κ , de la même façon que la modification de la transmission du matériau dans une expérience pompe-sonde classique. Pour une excitation d'intensité donnée, on peut montrer que la variation du contraste par rapport à la situation d'équilibre est du même ordre de grandeur que la variation de la transmission, quantité que l'on utilisera dans la suite de ce manuscrit ; la sensibilité sur cette mesure sera discutée à la fin de ce chapitre.

Symétriquement, l'évolution de la phase de l'interférogramme suite à l'excitation révèle principalement la modification de n , comme le fait le changement de la réflexion du matériau dans une expérience pompe-sonde classique. En 1995, K. Misawa et T. Kobayashi [65] ont pu détecter dans une solution de CS_2 un déphasage d'environ π avec un bruit de l'ordre de $\pm\pi/10$ (une phase de 2π correspondant à une période de l'interférogramme). Puis en 2000, H. Kano *et al.* [66] ont réussi à mesurer, toujours dans une solution de CS_2 , un déphasage d'environ $\pi/5$ avec un bruit cette fois de l'ordre de $\pm\pi/50$. Nous avons estimé, grâce à des mesures antérieures, l'ordre de grandeur du déphasage susceptible d'être induit dans les matériaux que nous étudions suite à une excitation laser subpicoseconde et nous en avons conclu qu'il faudrait pouvoir détecter un déphasage de l'ordre de $\pi/5$. L'utilisation de ce dispositif expérimental semble donc bien adaptée à l'étude des matériaux qui nous intéressent. Il faut d'ailleurs noter en plus que depuis que ces expériences dans CS_2 ont été réalisées, des progrès technologiques ont permis d'accroître tant l'efficacité des systèmes d'acquisition, telles les caméras CCD (pour « charge coupled device »), que la stabilité des sources laser, conduisant à une réduction du bruit expérimental et donc à une amélioration du rapport signal sur bruit. Il est par conséquent raisonnable de penser que nous serons en mesure de détecter des déphasages plus faibles que ceux indiqués précédemment.

Avant de présenter l'ensemble du dispositif expérimental, nous allons donner quelques détails sur le fonctionnement de la source laser que nous utilisons.

3.3 Laser femtoseconde amplifié

Nous nous servons d'un laser amplifié de la compagnie Spectra-Physics (modèle Hurricane). Nous allons décrire successivement les principaux éléments constituant ce type de source (cf. Fig. 3.4).

3.3.1 Oscillateur femtoseconde

Pour obtenir une source laser femtoseconde amplifiée, la première étape consiste à produire des impulsions ultra-courtes. Cela est réalisé grâce à un oscillateur femtoseconde (dans notre cas le modèle MaiTai de chez Spectra-Physics). D'une façon générale, un laser peut être vu comme

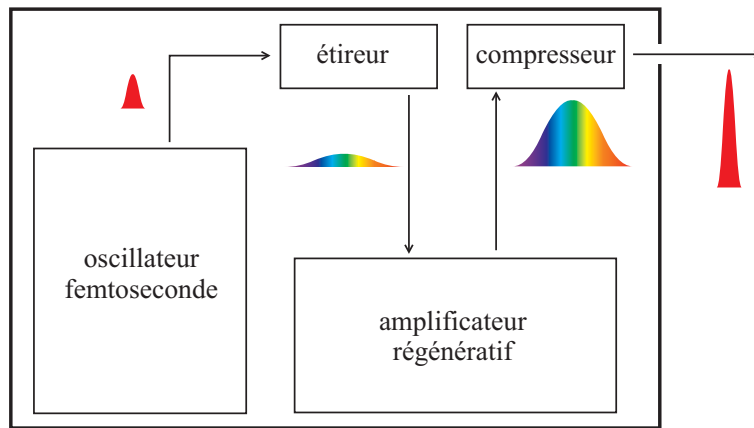


FIG. 3.4: Principaux composants du laser amplifié Hurricane (Spectra-Physics).

l'équivalent optique d'un oscillateur électronique, à savoir un milieu amplificateur associé à une boucle de rétroaction dont le rôle est joué dans le cas du laser par une cavité optique : de même qu'en électronique, lorsque le gain du milieu amplificateur est suffisamment élevé, une oscillation peut apparaître. Le laser est un système ouvert et nécessite donc un apport extérieur d'énergie. Pour obtenir des impulsions ultra-courtes, un ingrédient supplémentaire est nécessaire, que l'on appelle le blocage de modes.

Milieu amplificateur

Dans le MaiTai, le milieu amplificateur est un barreau de saphir cristallin Al_2O_3 dopé au titane ($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$) : des ions Ti^{3+} , responsables de l'effet laser, se substituent à une faible fraction des ions Al^{3+} . Ce matériau peut absorber des radiations de longueur d'onde comprise entre 400 et 650 nm et émettre par fluorescence entre 650 et 1100 nm. C'est sur cette bande de fluorescence que s'effectue l'émission stimulée à l'origine de la radiation laser. L'intérêt de ce matériau est la grande étendue spectrale de cette bande, rendant possible une accordabilité de la longueur d'onde des impulsions générées et la production d'impulsions de seulement quelques femtosecondes, en vertu du lien fondamental entre la durée de l'impulsion $\Delta\tau$ et sa largeur spectrale $\Delta\nu$ exprimé par $\Delta\tau\Delta\nu \geq C$ où C est une constante. Ainsi, une impulsion gaussienne dont le spectre est centré à 800 nm et de largeur 100 nm possède une durée d'environ 10 fs.

Cavité optique

Le barreau de $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ est inséré dans une cavité optique, qui joue comme nous l'avons dit le rôle d'une boucle de rétroaction. Cette cavité, qui est de type Fabry-Pérot, impose une interférence constructive entre le champ injecté et le champ amplifié et a pour conséquence de n'autoriser la propagation que de certains modes longitudinaux dont les fréquences, fixées par la longueur L de la cavité, sont régulièrement espacées d'une quantité c/L (dans le cas d'une cavité circulaire).

Le graphique du haut de la figure 3.5 représente schématiquement l'allure spectrale du gain $G(\omega)$

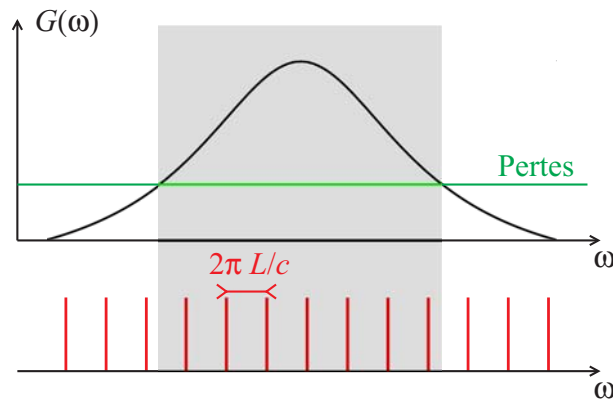


FIG. 3.5: Les modes longitudinaux autorisés par la cavité optique (traits rouges) ne peuvent être amplifiés qu'à condition que le gain du milieu amplificateur (courbe noire) soit supérieur aux pertes de la cavité, supposées ici constantes pour simplifier (courbe verte). Cette condition est réalisée dans le domaine spectral grisé.

du milieu amplificateur (courbe noire) ainsi que celle des pertes dans la cavité (dus à la réflectivité imparfaite de ses miroirs, à une absorption possible par les diverses optiques traversées et surtout au miroir de sortie de cette cavité qui a par construction une transmission non nulle). Le graphique du bas de la figure indique les différents modes longitudinaux autorisés par la cavité optique. L'amplification ne peut avoir lieu que dans le domaine spectral où le gain du milieu amplificateur est supérieur aux pertes. Par conséquent, seuls les modes appartenant à la zone grisée pourront être amplifiés.

Notons que comme la cavité optique est un système ouvert, il est nécessaire d'avoir une source d'énergie extérieure qui assure le pompage optique. Dans le cas du MaiTai, cela est réalisé optiquement en injectant de l'énergie dans le milieu amplificateur grâce à un laser Nd:YAG doublé (modèle Millennia) délivrant une radiation à 532 nm (*i.e.* dans le domaine spectral d'absorption du saphir dopé au titane).

Compensation de la dispersion de la vitesse de groupe

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'obtention d'impulsions ultracourtes suppose d'amplifier une large bande spectrale (en vertu de l'inégalité $\Delta\tau\Delta\nu \geq C$). Mais en raison de la dispersion du saphir, c'est-à-dire de la dépendance de son indice de réfraction en fréquence, chaque composante spectrale se propage avec une vitesse de groupe différente : ce phénomène est connu sous le nom de dispersion de la vitesse de groupe (GVD en anglais pour « group velocity dispersion »). Tous les matériaux usuels présentent dans le domaine des fréquences optiques une GVD telle que les grandes longueurs d'onde se propagent plus rapidement que les petites longueurs d'ondes : on qualifie une telle GVD de positive.

L'impulsion subit un élargissement temporel (sans que son spectre ne soit affecté) à chaque traversée du milieu amplificateur, la partie rouge du spectre se déplaçant plus rapidement que la partie bleue. Cela conduit à une modulation de la fréquence instantanée de l'impulsion, phénomène connu en anglais sous le nom de *chirp*, signifiant littéralement gazouilli, certainement en référence

au gazouilli d'un oiseau dont le son présente aussi une modulation de sa fréquence instantanée. Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène au §3.4. Notons que lors de son passage dans le milieu amplificateur, l'impulsion est aussi sujette à l'auto-modulation de phase, effet non-linéaire induisant lui aussi un chirp et sur lequel nous reviendrons au §3.4.

Il faut donc introduire dans la cavité un système permettant de compenser cet élargissement temporel, c'est-à-dire avec une GVD négative. Diverses solutions existent et parmi elles on peut citer l'utilisation d'une ligne à prismes, de miroirs à dispersion contrôlée ou de réseaux. Ce sont les prismes qui sont utilisés dans la cavité optique du MaiTai. Le principe, schématisé figure 3.6, en est le suivant : la partie rouge du spectre se déplaçant plus vite que la partie bleue, on s'arrange pour lui faire parcourir un plus grand chemin optique, et ce de façon contrôlée.

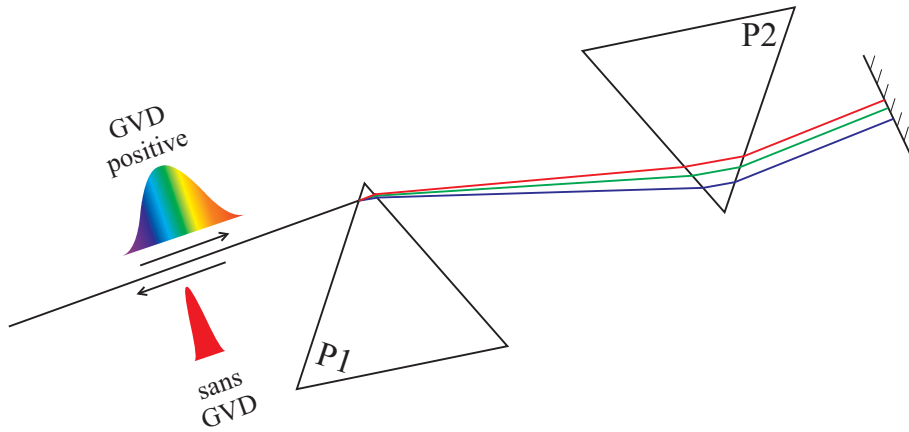


FIG. 3.6: Principe d'une ligne à prismes. Le chemin optique suivi par la partie rouge du spectre de l'impulsion est plus élevé que celui suivi par la partie bleue, de telle sorte que ce système a globalement une GVD négative.

L'orientation des prismes est choisie telle que l'on travaille à leur minimum de déviation et les prismes sont taillés de telle sorte que l'angle d'incidence du faisceau lumineux soit égal à l'angle de Brewster, ce qui permet de minimiser les pertes par réflexion (le laser est polarisé p , c'est-à-dire horizontalement). Le prisme P1 disperse les différentes composantes spectrales présentes dans l'impulsion, la partie bleue du spectre étant plus déviée que la partie rouge. Cette dernière traverse donc dans le prisme P2 une distance plus importante que la partie bleue, ce qui se traduit par un chemin optique plus élevé pour le rouge que pour le bleu. Ce système induit donc une GVD opposée à celle que subit l'impulsion dans la cavité, c'est-à-dire une GVD négative, dont la valeur est contrôlée grâce à différents paramètres : la distance entre les prismes, la dispersion du matériau constituant ces prismes et la distance parcourue dans le prisme P2. Le double passage dans les prismes après réflexion sur le miroir permet de superposer à nouveau spatialement toutes les composantes spectrales en sortie du système.

Blocage de modes (« mode-locking » en anglais)

Les divers éléments décrits précédemment permettent d'amplifier sur une large bande spectrale, grâce au cristal de saphir dopé titane pompé par un laser extérieur, un grand nombre de modes

longitudinaux autorisés par la cavité optique, condition nécessaire pour pouvoir générer des impulsions ultracourtes. Il reste cependant une dernière condition à satisfaire. En effet, l'amplification des différents modes ne permet pas d'imposer une relation de phase entre chacun d'eux. Or l'absence d'une relation de phase particulière entre tous les modes amplifiés conduit à une distribution temporelle aléatoire de l'intensité en sortie du laser. Pour obtenir un train d'impulsions, il faut donc mettre en phase tous les modes amplifiés : on parle de blocage des modes (ou « mode-locking » en anglais). Dans le MaiTai, cela est réalisé en plaçant dans la cavité à un modulateur acousto-optique. La fréquence de modulation de celui-ci est choisie de telle sorte qu'elle soit égale à l'écart en fréquence c/L entre les modes longitudinaux. Chaque mode possède alors une composante spectrale supplémentaire à $\pm c/L$, et se retrouve donc couplé avec les modes voisins. Ce couplage entre modes successifs a pour conséquence de bloquer leur phase et, de proche en proche, tous les modes amplifiés se retrouvent en phase.

Caractéristiques des impulsions fournies par l'oscillateur femtoseconde

Les caractéristiques du train d'impulsions délivré par l'oscillateur femtoseconde MaiTai que nous utilisons sont résumées dans le tableau ci-dessous.

| | |
|--|---------------------|
| Accordabilité en longueur d'onde | 710 à 920 nm |
| Taux de répétition f_{rep} | 80 MHz |
| Durée des impulsions | ≈ 100 fs |
| Puissance moyenne P_{moy} | 1,5 W |
| Energie par impulsion $E_{\text{pulse}} = P_{\text{moy}}/f_{\text{rep}}$ | ≈ 20 nJ |
| Polarisation | horizontale (p) |

TAB. 3.1: Caractéristiques du train d'impulsions en sortie de l'oscillateur femtoseconde MaiTai. La durée des impulsions est déterminée en supposant qu'elles ont un profil temporel du type sécante hyperbolique.

3.3.2 Amplification des impulsions

L'oscillateur femtoseconde fournit un train d'impulsions à haut taux de répétition (80 MHz), chaque impulsion ayant une énergie de 20 nJ. Le but de l'amplification consiste à ne prélever une impulsion que de temps en temps, environ 1 pour 10000 rejetées dans notre cas, et de l'injecter dans un nouveau système amplificateur pour atteindre une énergie environ 10000 fois plus grande qu'à la sortie de l'oscillateur (*i.e.* de l'ordre de 200 μJ), de telle sorte que la puissance moyenne en sortie soit toujours de l'ordre du Watt.

Amplificateur régénératif

Dans la source Hurricane, cette étape est réalisée grâce à un amplificateur régénératif, qui est conçu dans notre cas pour une impulsion à 800 nm. L'impulsion prélevée est piégée dans une

cavité laser. Cette dernière contient un milieu amplificateur : c'est un cristal de saphir dopé au titane pompé par un laser Nd:YLF doublé à 527 nm. Le piégeage de l'impulsion est obtenu grâce à l'utilisation combinée d'un polariseur large bande et d'une cellule de Pockels (qui modifie la polarisation selon qu'une tension lui soit ou non appliquée) contrôlée électroniquement. L'impulsion fait alors un certain nombre d'allers et retours dans la cavité jusqu'à avoir atteint la saturation, c'est-à-dire avoir extrait toute l'énergie stockée dans le milieu amplificateur (des passages supplémentaires conduiraient à des pertes plus importantes que l'énergie gagnée et seraient donc contre-productifs). Il peut cependant être intéressant de se placer légèrement au-dessus du seuil de saturation (en réalisant un aller-retour supplémentaire) car alors l'intensité en sortie de la cavité est moins sensible aux fluctuations d'intensité de l'oscillateur. Une fois cette saturation atteinte, l'impulsion est éjectée de la cavité grâce à une seconde cellule de Pockels.

Étirement/Compression des impulsions

Cependant, l'impulsion en sortie de l'oscillateur a une puissance crête telle qu'elle pourrait endommager les optiques ou le milieu amplificateur au cours de sa propagation dans la cavité, notamment en raison de l'autofocalisation que subit le faisceau par un effet non-linéaire appelé effet Kerr et que nous détaillerons au §3.4.1. Pour contourner ce problème, la technique couramment utilisée est l'amplification à dérive de fréquence (ou en anglais CPA pour « chirped pulse amplification ») [67], dont le principe, suggéré sur la figure 3.4, est le suivant : l'étirement et la compression des impulsions sont réalisés grâce à un système à réseaux permettant d'appliquer une GVD positive (pour l'étirement) ou négative (pour la compression) et dont le fonctionnement est analogue à celui de la ligne à prismes décrit au §3.3.1.

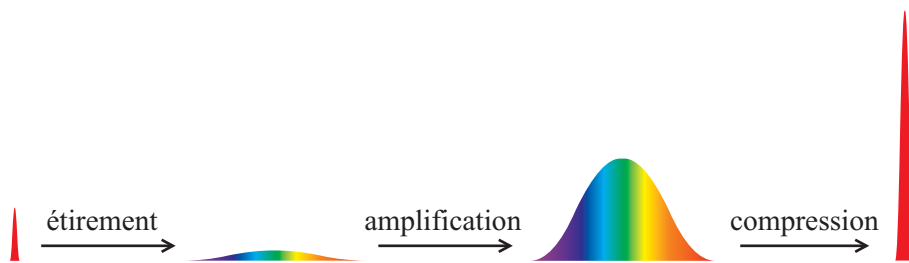


FIG. 3.7: Schéma de principe de l'amplification à dérive de fréquence. L'impulsion est dans un premier temps étirée temporellement pour diminuer sa puissance crête d'environ 3 ordres de grandeur. Elle est ensuite injectée dans l'amplificateur régénératif. Une fois l'amplification réalisée, l'impulsion est compressée pour retrouver sa durée d'origine.

Caractéristiques des impulsions fournies par le laser amplifié

Les caractéristiques du train d'impulsions délivré par le laser amplifié sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Nous allons maintenant consacrer une section à un des éléments centraux du dispositif expérimental, à savoir la génération d'un continuum de lumière blanche, qui joue le rôle de sonde dans les expériences pompe-sonde que nous réalisons. Cela nous permet d'accéder en une seule mesure à la

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Longueur d'onde | 800 nm |
| Taux de répétition | 5 kHz |
| Durée des impulsions | ≈ 130 fs |
| Puissance moyenne | 1 W |
| Energie par impulsion | ≈ 200 μ J |
| Polarisation | horizontale (p) |

TAB. 3.2: Caractéristiques du train d'impulsions en sortie du compresseur. La durée des impulsions est déterminée en supposant qu'elles ont un profil temporel du type sécante hyperbolique.

dynamique de la réponse optique des matériaux étudiés sur une large bande spectrale, entre 1,6 et 2,8 eV.

3.4 Génération et caractérisation d'un continuum de lumière blanche

La première observation d'un continuum de lumière blanche a été réalisée en 1970 par R. R. Alfano et S. L. Shapiro [68, 69] en focalisant un laser picoseconde dans une lame de verre. Puis en 1983, R. L. Fork *et al.* [70] démontrent expérimentalement la possibilité de générer un tel continuum avec des impulsions de 80 fs à 627 nm focalisées dans un jet d'éthylène glycol. Depuis, il a été montré que la focalisation d'impulsions femtosecondes dans un milieu transparent tel que l'eau, le saphir ou CaF₂ pour n'en citer que quelques-uns, crée une impulsion laser possédant une très grande largeur spectrale (au point qu'elle apparaisse blanche) de même polarisation que celle du faisceau incident.

A l'heure actuelle, le continuum de lumière blanche est très couramment utilisé dans les expériences de spectroscopie résolues en temps par exemple, sans pour autant que la physique sous-jacente à sa création, très complexe, ne soit encore totalement comprise. Nous nous limiterons ici à la description des deux phénomènes physiques communément admis comme étant les causes principales de cet élargissement spectral de l'impulsion sur deux, voire trois ordres de grandeur [71, 72].

3.4.1 Principaux mécanismes physiques à l'origine du continuum

Il semble que l'autofocalisation de l'impulsion dans le milieu transparent accroisse suffisamment sa puissance crête pour rendre efficace l'automodulation de phase et donc la création de nouvelles fréquences. Ces deux phénomènes, liés à l'existence d'une réponse non-linéaire du troisième ordre du milieu transparent, ont pour origine l'effet Kerr, c'est-à-dire une dépendance de l'indice de réfraction n en intensité $I(\mathbf{r}, t)$ de l'onde incidente [73] :

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 + n_2 I(\mathbf{r}, t),$$

où n_0 est l'indice de réfraction linéaire et n_2 le coefficient de réfraction non-linéaire du matériau. Autofocalisation et automodulation de phase sont les conséquences respectives de la dépendance spatiale et temporelle de l'intensité.

Autofocalisation

Nous omettons ici la dépendance temporelle de l'intensité : $n(\mathbf{r}) = n_0 + n_2 I(\mathbf{r})$, avec $n_2 > 0$ pour les matériaux que nous considérons ici. Le principe de l'autofocalisation est illustré figure 3.8, en supposant que l'impulsion que nous utilisons ait un profil gaussien.

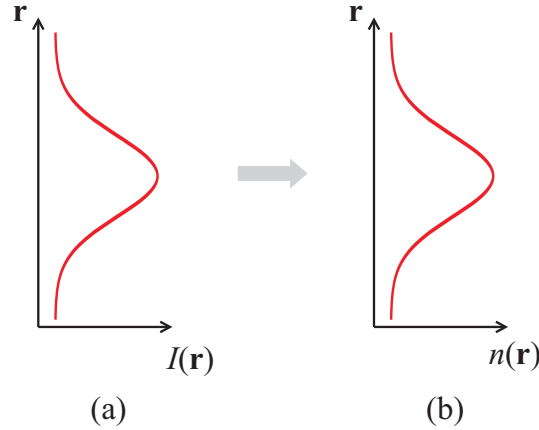


FIG. 3.8: Principe de l'autofocalisation par effet Kerr. (a) Profil spatial de l'impulsion supposé gaussien et (b) profil spatial de l'indice vu par l'impulsion.

L'intensité au centre du faisceau est plus grande que sur les bords (Fig. 3.8 (a)). Puisque $n_2 > 0$, l'indice vu par l'impulsion à sa traversée du milieu transparent est plus élevé au centre que sur les bords du faisceau (Fig. 3.8 (b)). Un rayon lumineux s'incurvant dans le sens du gradient d'indice, cet effet tend à focaliser le faisceau laser ; que le milieu transparent se comporte donc comme une lentille convergente. C'est donc le passage de l'impulsion elle-même dans le matériau qui génère cette focalisation, d'où le nom d'autofocalisation. Ce phénomène tend à augmenter la puissance crête de l'impulsion et accroît ainsi l'efficacité de l'automodulation de phase.

Automodulation de phase (ou en anglais SPM pour « self-phase modulation »)

Nous ne gardons cette fois que la dépendance temporelle de l'intensité et donc de l'indice : $n(t) = n_0 + n_2 I(t)$. De plus, nous considérons pour simplifier la propagation selon l'axe z d'une onde plane de pulsation ω_0 , de vecteur d'onde k , décrite par le champ $E(z, t) = E_0 \exp[i(\omega_0 t - kz)]$. Pour une onde plane, le vecteur d'onde a pour norme $\frac{\omega_0}{c} n(t)$. La phase globale $\phi(t)$ du champ électrique s'écrit donc, en remplaçant $n(t)$ par son expression en fonction de l'intensité $I(t)$:

$$\phi(t) = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n_0 z - \frac{\omega_0}{c} n_2 I(t) z . \quad (3.2)$$

La pulsation instantanée de l'onde $\omega(t)$ est égale à la dérivée par rapport au temps de $\phi(t)$ et s'écrit donc :

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} n_2 \frac{\partial I(t)}{\partial t} z . \quad (3.3)$$

La figure 3.9 illustre le principe de l'automodulation de phase, en prenant toujours $n_2 > 0$.

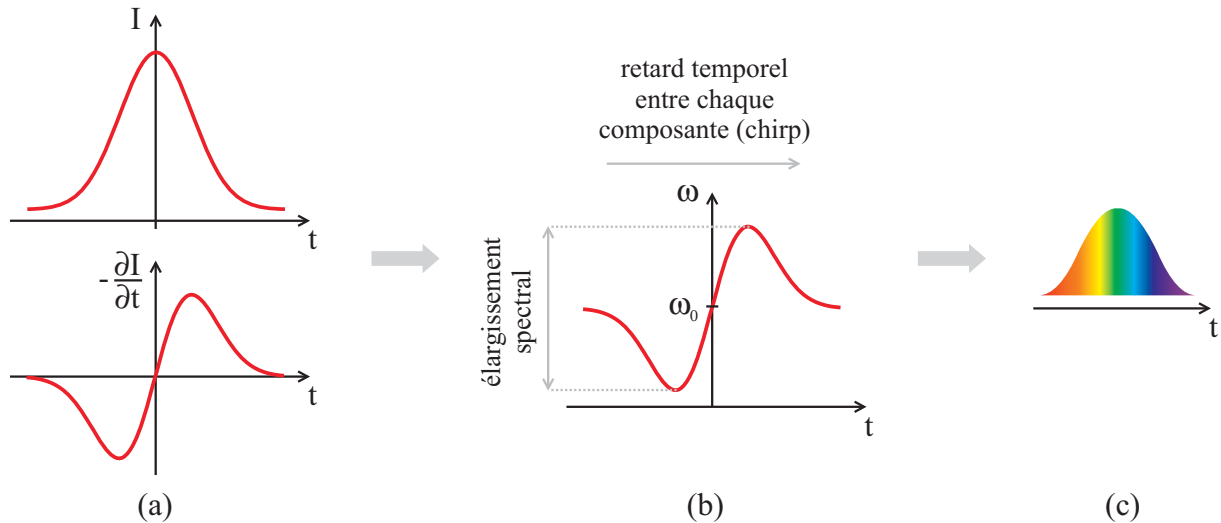


FIG. 3.9: Principe de l'automodulation de phase. (a) Profil temporel supposé gaussien de l'intensité de l'impulsion I et de la dérivée de I par rapport au temps, (b) dépendance temporelle de la pulsation instantanée (selon l'éq. 3.3) résultant en un élargissement spectral et (c) apparition de composantes différentes de ω_0 dans le spectre de l'impulsion avec comme conséquence intrinsèque l'apparition d'un chirp (évoqué au §3.3.1 à propos de la compensation de la GVD).

La figure 3.9 (b) montre que le principe même de la SPM fait que les nouvelles composantes spectrales sont créées à des instants différents. Cela signifie qu'une conséquence intrinsèque à la SPM est la génération d'une impulsion *chirpée*, c'est-à-dire présentant une modulation de sa fréquence instantanée dans le domaine temporel.

Comme nous l'avons vu au §3.3.1, les différentes optiques présentes sur le trajet de l'impulsion sonde, en raison de leur GVD, induiront elles aussi un chirp. Cette contribution peut être minimisée en utilisant le maximum d'optiques en réflexion.

Nous exposerons au §3.4.3 la méthode que nous avons utilisée pour déterminer le chirp global de l'impulsion à son arrivée sur l'échantillon. Nous allons maintenant présenter le montage expérimental adopté pour générer ce continuum.

3.4.2 Réalisation expérimentale

Nous avons opté pour la génération du continuum dans une lame de saphir (Al_2O_3 cristallin). Le continuum obtenu dans Al_2O_3 a une stabilité dans le temps bien meilleure que celui obtenu dans l'eau. De plus, le saphir présente une très bonne résistance à l'échauffement, autorisant de travailler à un même point de la lame pendant plusieurs semaines, contrairement par exemple à CaF_2 . Ce dernier permet d'obtenir un continuum s'étendant légèrement plus dans la partie bleue du spectre qu'avec Al_2O_3 mais s'endommage très rapidement, imposant de déplacer continuellement la lame de CaF_2 pour ne pas toujours focaliser au même point.

Comme tout effet non-linéaire, la génération d'un continuum n'est effective que pour une puissance crête de l'impulsion supérieure à une certaine valeur, qui dépend à la fois de l'énergie par impulsion, de la durée de l'impulsion et aussi de la plus ou moins forte focalisation de cette im-

pulsion dans le saphir. De plus, des effets tels que l'autofocalisation ou l'automodulation de phase sont d'autant plus efficaces que l'épaisseur de matériau traversée est grande. Il faut donc se mettre dans les conditions expérimentales permettant d'atteindre ce seuil, tout en prenant bien garde de ne pas trop le dépasser, car alors l'homogénéité spatiale et la stabilité temporelle s'effondrent dramatiquement, rendant le continuum inutilisable. Le grand nombre de paramètres intervenant dans l'optimisation du continuum fait que celle-ci est relativement empirique et qu'il n'existe pas de « recette » universelle.

La figure 3.10 (a) présente le montage expérimental que nous avons utilisé pour générer le continuum. La densité neutre variable permet d'ajuster l'énergie par impulsion pour se situer juste au-dessus du seuil évoqué précédemment, la lentille L focalise l'impulsion dans la lame de saphir S et le miroir parabolique MP recollimate le continuum. Le diaphragme D1 placé juste avant la lentille L est primordial pour obtenir un continuum stable, son rôle étant apparemment d'épurer le profil spatial du faisceau pour permettre une meilleure focalisation. Cette dernière est contrôlée dans le saphir en plaçant la lentille L sur une platine de translation micrométrique. Un dernier degré de liberté dans l'optimisation du continuum, non indiqué sur la figure 3.10, concerne la durée de l'impulsion, que l'on peut ajuster grâce au compresseur présent en sortie de l'amplificateur régénératif (cf. §3.3.2). Il est à noter que la durée optimale de l'impulsion pour le continuum ne correspond pas nécessairement à une compression maximale en sortie du laser amplifié.

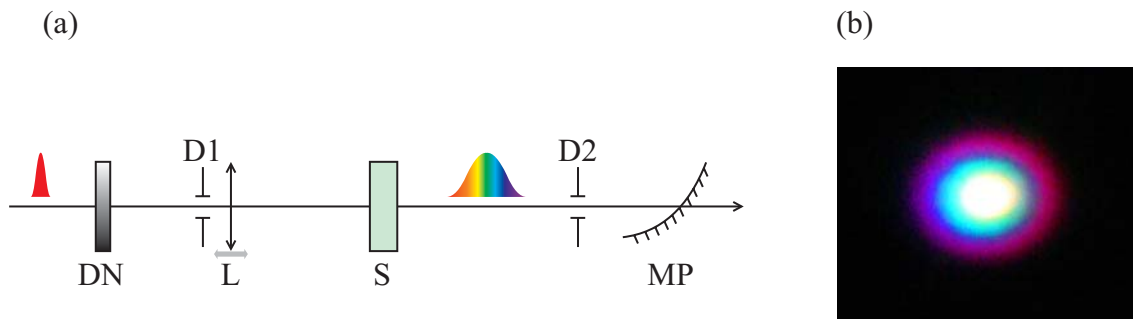


FIG. 3.10: (a) Montage expérimental permettant de générer le continuum de lumière blanche (DN : densité neutre variable, D1 et D2 : diaphragmes, L : lentille de focale $f_L = 6,5$ cm placée sur une platine de translation micrométrique symbolisée par la double flèche grise, S : lame de saphir de 4 mm d'épaisseur et MP : miroir parabolique de focale $f_M = 10$ cm). (b) Photo du faisceau laser en sortie de la lame de saphir ; le continuum de lumière blanche, sélectionné par le diaphragme D₂, correspond au rond blanc central.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des paramètres intervenant dans l'optimisation du continuum, dans les conditions de notre dispositif, et leur valeur respective.

La photographie de la figure 3.10 (b) présente l'allure typique du faisceau en sortie de la lame de saphir et le continuum correspond au rond blanc central. Le diaphragme D2 permet de ne prélever que cette partie centrale.

Nous allons maintenant présenter les caractéristiques spectrales et temporelles de ce continuum.

| | |
|--|--------------------------|
| Energie des photons | 1,55 eV |
| Energie par impulsion | $\approx 3 \mu\text{J}$ |
| Durée des impulsions | $\approx 250 \text{ fs}$ |
| Distance focale f_L de la lentille L | 6,5 cm |
| Epaisseur de la lame de saphir | 4 mm |

TAB. 3.3: Valeurs des principaux paramètres qui ensemble permettent de générer le continuum de lumière blanche dans notre expérience.

3.4.3 Caractérisation

Caractérisation spectrale

Comme nous le verrons dans la section 3.6 consacrée au système de détection, pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit possible sur l'ensemble du spectre du continuum lors des expériences pompe-sonde, il est nécessaire d'une part que l'intensité spectrale soit à peu près constante sur l'ensemble de ce spectre et d'autre part que ce spectre présente une bonne stabilité temporelle.

La figure 3.11 présente sur un graphique en échelle semi-logarithmique le spectre typique du continuum obtenu grâce au montage décrit ci-dessus. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un spectromètre couplé à une caméra CCD qui constituent le système de détection dans nos expériences pompe-sonde et dont les caractéristiques seront données au §3.6.

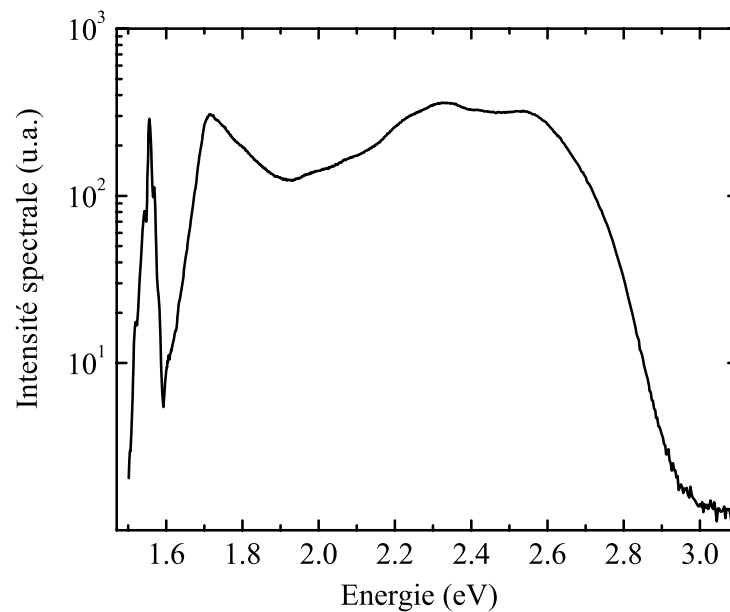


FIG. 3.11: Intensité spectrale du continuum (en unité arbitraire et sur une échelle logarithmique) en fonction de l'énergie du photon (en eV).

Les différents processus à l'origine de ce continuum ne font qu'élargir légèrement vers l'UV d'une part et le proche IR d'autre part les pieds du spectre de l'impulsion incidente centré dans notre cas autour de 1,55 eV : en sortie du saphir, l'intensité spectrale à 1,55 eV est en général 10^3 à 10^4 fois plus grande que l'intensité spectrale moyenne sur le reste du spectre du continuum. Pour pouvoir exploiter toute l'étendue spectrale de ce continuum, il est donc nécessaire d'utiliser un filtre rejetant la majeure partie de cette composante spectrale à 1,55 eV. Etant donné que nous voulons réaliser des expériences dans le domaine proche UV - visible, nous avons opté pour un filtre passe-haut (en énergie) et le spectre présenté figure 3.11 est celui mesuré après ajout de ce filtre sur le trajet optique de la sonde. La composante spectrale à 1,55 eV a donc été atténuée de 3 à 4 ordres de grandeur pour n'être plus qu'un pic résiduel tandis que l'étendue spectrale du continuum de 1,6 à environ 3,0 eV a été conservée, le spectre étant relativement plat dans cette région.

La figure 3.12 présente une série 10 de spectres acquis toutes les 50 s avec le spectromètre et la caméra CCD évoqués plus haut. Contrairement à la figure précédente, l'échelle verticale est linéaire et non logarithmique afin de mettre plus facilement en valeur l'écart entre chaque spectre.

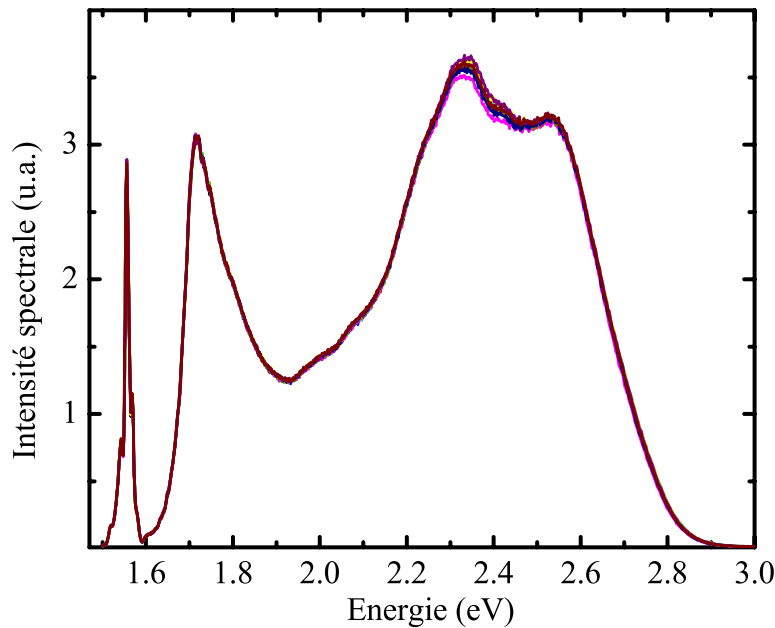


FIG. 3.12: Série de 10 spectres acquis toutes les 50 s et qui mettent en évidence la très bonne stabilité temporelle du continuum.

Le continuum que nous générons dans une lame de saphir possède donc une très bonne stabilité temporelle, condition nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant dans les expériences pompe-sonde.

Caractérisation temporelle

Comme nous l'avons exposé au §3.4.1, un des processus physiques à l'origine du continuum de lumière blanche est l'automodulation de phase. Une conséquence intrinsèque à cet effet non-linéaire est l'apparition d'un chirp dans l'impulsion en sortie du saphir. A ce chirp inhérent à la création du continuum s'ajoute un chirp induit par la présence d'éléments possédant une GVD positive sur le trajet du continuum telles des densités optiques neutres, des filtres ou encore des lentilles. Durant ma thèse, nous avons procédé à une correction numérique du chirp à partir des mesures de transmission différentielle et, depuis quelques mois, une correction partielle (à l'aide d'une ligne à prismes) et une mesure physique de ce chirp sont en cours de développement.

Après avoir détaillé le fonctionnement de la source laser que nous utilisons et présenté l'un des éléments centraux de nos expériences qu'est le continuum de lumière blanche, la fin de ce chapitre est consacrée à la description du dispositif expérimental global, en réservant des sections particulières au système de détection ainsi qu'à l'interfaçage informatique de l'expérience qui permet une acquisition automatisée.

3.5 Dispositif pompe-sonde résolu spectralement : mesure de la transmission différentielle

La figure 3.13 présente le dispositif expérimental complet.

Les impulsions de $200 \mu\text{J}$ délivrées par l'amplificateur régénératif sont divisées au niveau de la séparatrice S_1 en deux impulsions, l'une de $190 \mu\text{J}$ (environ 95 % de l'énergie incidente) et l'autre de $10 \mu\text{J}$ (environ 5 % de l'énergie incidente), représentées respectivement par les traits rouges épais et fin sur la figure ci-dessus. L'impulsion la plus énergétique est dirigée à l'aide de miroirs diélectriques jusqu'à l'échantillon E et joue le rôle de *pompe*. Son intensité est ajustée grâce à un atténuateur (constitué d'une lame $\lambda/2$ et d'un polariseur). L'autre impulsion est utilisée pour générer le continuum de lumière blanche, étape qui a été décrite en détail au §3.4.2 et qui correspond au cadre bleu ciel sur la fig. 3.13. La séparatrice S_2 divise alors l'impulsion de lumière blanche en deux impulsions de même énergie ($\approx 2 \mu\text{J}$). L'impulsion qui est transmise sert de *référence* pour la mesure. L'autre impulsion, la *sonde*, est dirigée vers une ligne à retard afin de contrôler le délai entre la sonde et la pompe. Puis la sonde est focalisée sur l'échantillon (E) grâce à un miroir parabolique (MP) de focale 100 mm. Enfin la référence et la sonde sont focalisées à l'entrée du spectromètre avec la lentille L_2 de focale 90 mm.

Dans cette partie nous allons rapidement décrire la ligne à retard que nous utilisons, puis les caractéristiques géométriques des faisceaux pompe et sonde au niveau de l'échantillon et enfin la voie de référence.

• Ligne à retard

Nous utilisons une ligne à retard Aerotech, modèle ALS10030, sur laquelle est monté un coin de cube rétro-réflécteur. La couche réfléchissante de ce dernier est constituée d'un film mince d'argent permettant de réfléchir l'ensemble du spectre du continuum. La ligne à retard possède

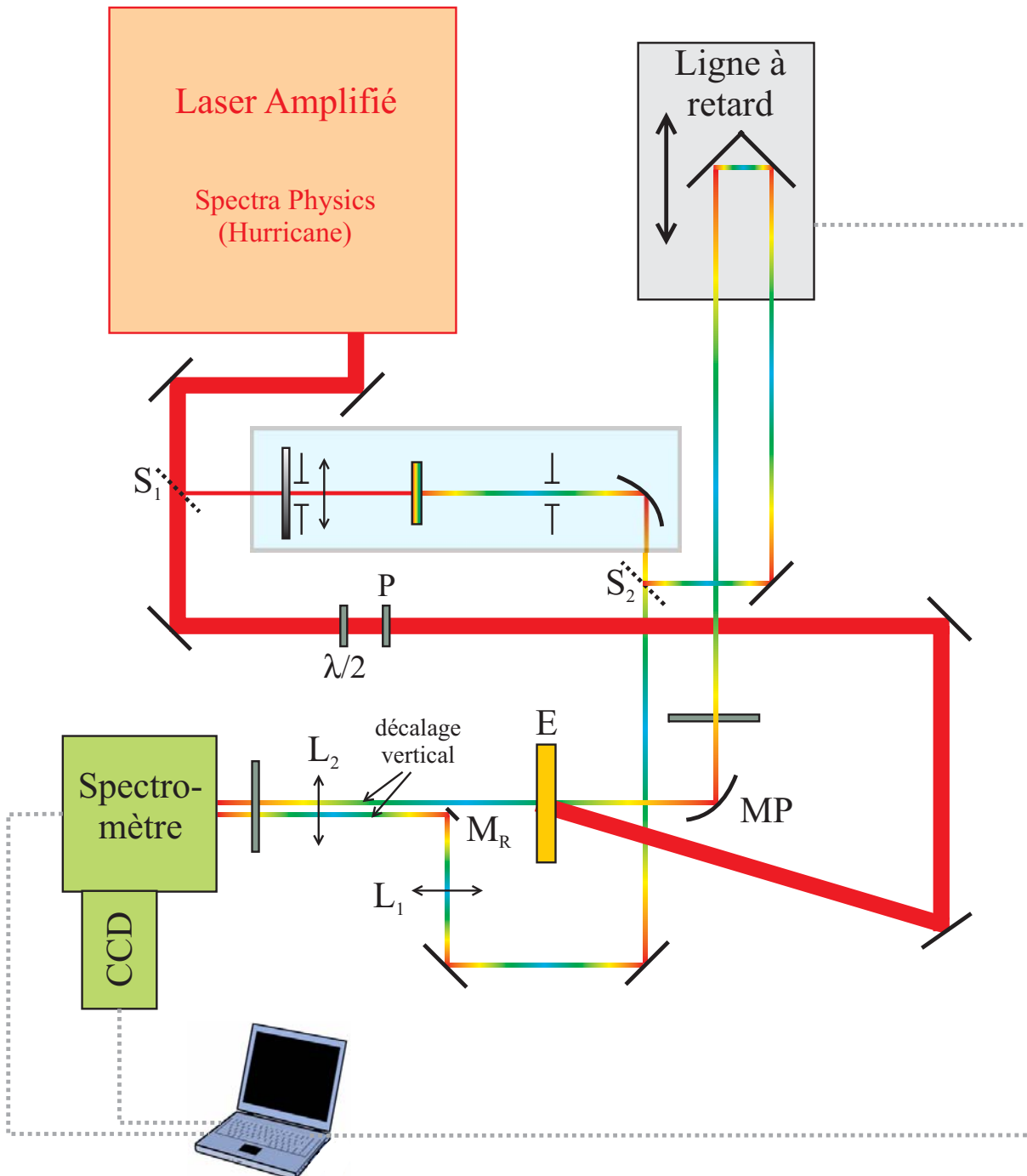


FIG. 3.13: Dispositif expérimental pompe-sonde résolu spectralement. Le fonctionnement de la source laser Hurricane a été détaillé au §3.3 et la génération du continuum (contenue dans le rectangle bleuté) a été décrite au §3.4. Le décalage vertical entre la sonde et la référence sera expliqué au §3.6.1. Le déplacement de la ligne à retard, le paramétrage du spectromètre et l'acquisition avec la caméra CCD sont pilotés par ordinateur.

une course de 30 cm, équivalente à un retard maximum entre la pompe et la sonde de 2 ns. La position du coin de cube est contrôlée électroniquement à $\pm 1 \mu\text{m}$, soit une précision sur le retard de ± 6 fs. Au cours de la translation du coin de cube, la position latérale du faisceau laser doit être fixe en sortie de la ligne à retard ; pour cela, l'axe de translation de cette dernière est ajusté de telle sorte qu'il coïncide avec la direction du faisceau laser sur l'ensemble de la course parcourue au cours des expériences.

- **Excitation et mesure au niveau de l'échantillon**

L'échantillon est placé sur une platine de translation micrométrique XYZ. La configuration spatiale des faisceaux pompe et sonde est représentée Fig. 3.14.

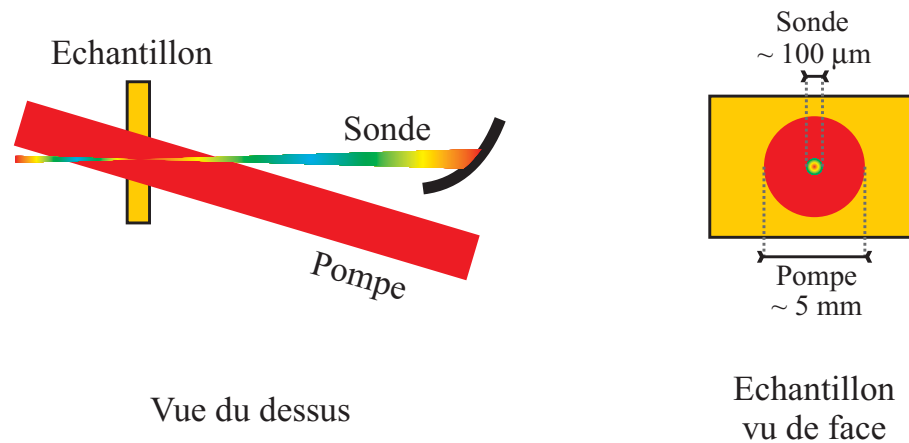


FIG. 3.14: (a) Pour des raisons d'encombrement, la pompe fait un léger angle avec la sonde. La pompe est un large faisceau collimaté tandis que la sonde est focalisée, de telle sorte que l'excitation peut être considérée comme spatialement homogène à l'échelle de la sonde.

En raison de l'encombrement des différentes optiques, la pompe fait un angle d'environ 10° avec la sonde. Pour faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux, nous nous sommes placés dans une configuration où, à l'échelle de la sonde, l'excitation peut être considérée comme homogène. Pour cela, la pompe est un large faisceau collimaté d'environ 5 mm de diamètre tandis que la sonde est focalisée sur l'échantillon grâce à un miroir parabolique de distance focale 100 mm, de telle sorte que la tache focale au niveau de l'échantillon est d'environ $100 \mu\text{m}$ (cf. partie droite de la Fig. 3.14).

- **Voie de référence**

Les impulsions en sortie de la source amplifiée présentent des fluctuations d'intensité inhérentes au fonctionnement de cette source. Par conséquent, le continuum de lumière blanche généré à partir de ces impulsions présente lui aussi des fluctuations d'intensité. La série de spectres présentée Fig. 3.12 met en évidence ces fluctuations : chaque composante spectrale du continuum possède une intensité qui fluctue légèrement autour d'une valeur moyenne au cours du temps. Les mesures que nous réalisons à l'aide de la caméra CCD couplée au spectromètre présentent donc un bruit qui provient de ces fluctuations. Afin d'en minimiser l'impact, nous avons choisi de mettre en place une voie de référence. Pour cela, une fraction d'environ 50

% du faisceau de lumière blanche en sortie de la lame de saphir est prélevée à l'aide d'une séparatrice (notée S_2 sur la Fig. 3.13). Ce faisceau est dirigé vers le spectromètre sans traverser l'échantillon. Ainsi, pour chaque retard temporel τ , la mesure consiste en l'acquisition, d'une part, du spectre du continuum après avoir traversé l'échantillon (et ce en présence ou non de l'excitation), et d'autre part du spectre *brut* du continuum I_{ref} grâce à la voie de référence. La transmission différentielle pour chaque longueur d'onde λ est alors :

$$\frac{\Delta T}{T}(\lambda, \tau) = \frac{\frac{T_{\text{ap}}(\lambda, \tau)}{I_{\text{ref,ap}}(\lambda)} - \frac{T_{\text{sp}}(\lambda, \tau)}{I_{\text{ref,sp}}(\lambda)}}{\frac{T_{\text{sp}}(\lambda, \tau)}{I_{\text{ref,sp}}(\lambda)}}, \quad (3.4)$$

où ap et sp sont les abréviations respectives de « avec pompe » et « sans pompe ».

La normalisation des mesures effectuée grâce à cette voie de référence est une méthode très efficace pour réduire le bruit car elle permet de gagner un ordre de grandeur sur le rapport signal sur bruit et d'être ainsi sensible à des changements de transmission de l'ordre du pour mille. Nous allons voir dans la section qui vient la configuration spatiale des faisceaux sonde et référence choisie pour permettre leur acquisition simultanée.

3.6 Détection et acquisition

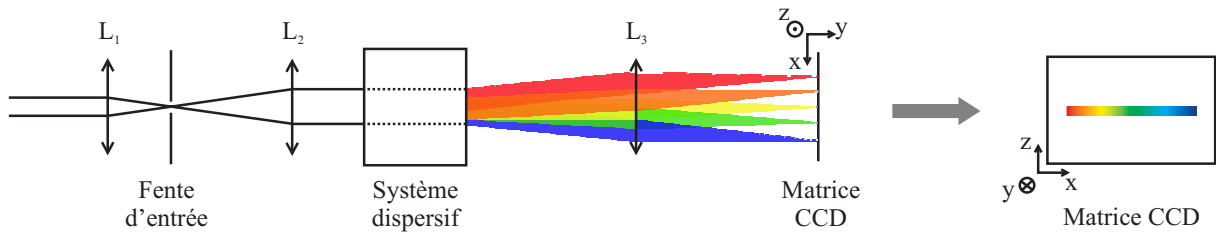
Comme nous l'avons indiqué à plusieurs reprises depuis le début de ce chapitre, l'acquisition des spectres se fait au moyen d'un spectromètre couplé à une caméra CCD. Nous exposerons dans un premier temps le principe de la spectro-imagerie. Puis nous indiquerons la géométrie choisie pour acquérir simultanément les spectres de la sonde et de la référence. Nous donnerons ensuite les principales caractéristiques du spectromètre et de la caméra CCD dont nous nous servons. Enfin, nous décrirons brièvement le déroulement d'une expérience.

3.6.1 Principe de la spectro-imagerie

Le spectromètre utilisé est un spectromètre imageur qui permet de combiner résolution spatiale et résolution spectrale. Cette dernière est obtenue de la même manière que dans un spectromètre classique (cf. Fig. 3.15 (a)). Le faisceau à analyser est focalisé grâce à une première lentille (L_1) sur la fente d'entrée du spectromètre. La tache focale dans le plan de la fente joue le rôle de point source pour le spectromètre. Une seconde lentille (L_2) recollimate alors le faisceau et le dirige vers un système dispersif (généralement un réseau) après lequel est placée une troisième lentille (L_3) qui fait l'image du faisceau dans le plan de sortie du spectromètre, où se trouve une barrette CCD permettant d'enregistrer le spectre. Notons qu'à la place des lentilles L_2 et L_3 , on trouve en général des miroirs paraboliques, mais le raisonnement est le même.

Le principe de l'imagerie (Fig. 3.15 (b)) est le suivant. Nous considérons dans la suite que la fente d'entrée est verticale. Une image est cette fois formée sur la fente d'entrée du spectromètre grâce à une lentille cylindrique. Le spectromètre imageur, couplé à une matrice CCD à deux dimensions, permet alors d'obtenir le spectre de la lumière issue de chaque point de la fente d'entrée.

(a) Spectromètre classique



(b) Spectromètre imageur

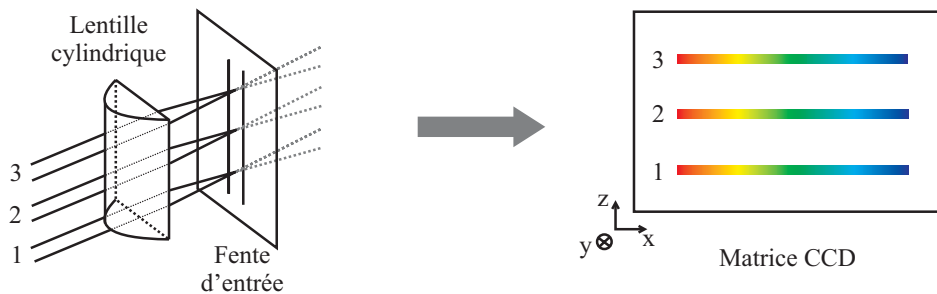


FIG. 3.15: (a) Principe de la spectrométrie classique et (b) principe de fonctionnement schématique d'un spectromètre imageur.

Le choix d'un spectro-imageur a été motivé par la nécessité dans le dispositif expérimental final (cf. Fig. 3.3 (b)) de résoudre d'une part spatialement les interférences issues de l'interféromètre de Sagnac et d'autre part le contenu spectral de ces interférences.

3.6.2 Acquisition simultanée des spectres de la sonde et de la référence

Dans la version initiale du dispositif, la fonction imagerie a été utilisée pour acquérir simultanément les spectres de la sonde et de la référence : les deux faisceaux sont injectés à deux hauteurs différentes sur la fente d'entrée, permettant ainsi de récolter séparément les deux spectres sur la caméra CCD en sortie. Pour des raisons pratiques, l'usage d'une lentille cylindrique pour focaliser sur la fente d'entrée du spectromètre n'a pas été possible et nous avons opté pour une lentille sphérique (cf. Fig. 3.16).

Grâce au miroir M_R indiqué Fig. 3.13, la référence arrive sur la lentille sphérique légèrement décalée vers le bas et légèrement inclinée par rapport à la sonde (d'où le décalage vertical indiqué Fig. 3.13). La tache focale de la référence sur la fente d'entrée du spectro est donc légèrement décalée vers le haut par rapport à celle de la sonde. Cela permet en sortie du spectromètre d'obtenir sur la matrice CCD les deux spectres décalés verticalement, et donc de les enregistrer séparément.

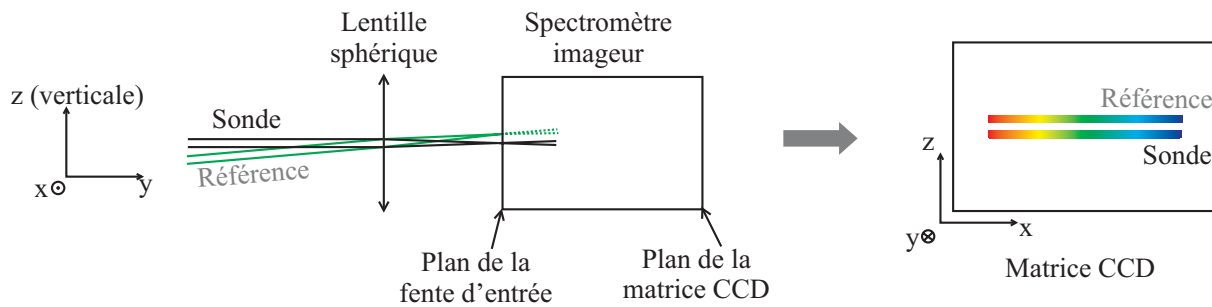


FIG. 3.16: Géométrie utilisée dans les expériences pour injecter la référence et la sonde dans le spectromètre imageur.

3.6.3 Caractéristiques techniques du spectromètre

Le spectromètre imageur que nous utilisons est un modèle TRIAX 180 de chez Jobin-Yvon. Les principales caractéristiques de ce spectromètre dans la configuration où nous l'utilisons pour les expériences sont listées ci-dessous :

- la fente d'entrée a une largeur de $150 \mu\text{m}$,
- les miroirs de collimation et de focalisation (équivalents respectivement des lentilles L_2 et L_3 sur la Fig. 3.15 (a)) ont une distance focale de 190 mm, le grandissement du spectromètre est donc de 1,
- le réseau, blazé à 500 nm et possédant 150 traits par mm, est placé sur une tourelle mobile qui permet de choisir la plage spectrale étudiée.

3.6.4 Caméra CCD

La caméra CCD que nous utilisons est un modèle de chez Andor Technology. L'élément central de cet appareil est la matrice CCD. Dans notre cas, cette dernière est une matrice 1024×1024 pixels, chaque pixel étant un carré de $13 \mu\text{m}$ de côté. La cellule est refroidie (per effet thermoélectrique) jusqu'à une température de $-45 \text{ }^\circ\text{C}$, afin de réduire le bruit d'obscurité intrinsèque à la CCD et de le rendre négligeable devant le bruit propre au signal que l'on mesure (principalement dû aux fluctuations d'intensité du laser).

Une caméra CCD fonctionne en deux étapes. Dans un premier temps, les photons arrivent sur les pixels de la cellule CCD. Le silicium qui constitue ces pixels absorbe alors les photons et chaque photon absorbé engendre avec une certaine probabilité la création d'un photoélectron. Dans un second temps, la caméra CCD « lit » le nombre de photoélectrons créés sur chaque pixel. Afin d'éviter que des photons arrivent sur la cellule CCD pendant cette phase de lecture, nous utilisons un obturateur (« shutter ») mécanique dont le temps d'ouverture, qui correspond au temps d'exposition de la cellule CCD, est contrôlé électroniquement grâce à un signal TTL.

Les spectres de la référence et de la sonde arrivent à deux hauteurs différentes sur la cellule CCD (cf. Fig. 3.16) et notre caméra permet leur acquisition simultanée. Avant toute mesure, l'ensemble spectro-imageur/caméra CCD a besoin d'être calibré spectralement : nous utilisons pour cela une

lampe à vapeur de mercure dont la position des raies est parfaitement connue.

3.6.5 Acquisition

L'ensemble des instruments présents sur la table optique (ligne à retard, obturateur sur le trajet de la pompe, obturateur réglant le temps d'exposition de la cellule CCD, spectromètre imageur et caméra CCD) sont pilotés depuis l'ordinateur grâce à un programme en langage LabView, afin d'automatiser entièrement la phase d'acquisition. Une partie de cet interfaçage a été réalisée dans un premier temps par S. Vincent (concernant la ligne à retard et l'obturateur de la pompe) puis je l'ai complétée en y incluant le pilotage du spectromètre et de la caméra CCD.

3.7 Limites du dispositif

Avant de conclure ce chapitre, nous allons résumer les performances du dispositif expérimental que nous avons construit, dans la version intermédiaire décrite ci-dessus, ainsi que ses limites.

1. *Rapport signal sur bruit* : nous sommes capables de mesurer, en un temps raisonnable, des transmissions différentielles de l'ordre de $1^\circ/\infty$.
2. *Gamme spectrale* : elle est limitée par la largeur spectrale du continuum, qui s'étend typiquement de 1,6 eV à 2,8 eV.
3. *Résolution spectrale* : elle est limitée par les performances du spectromètre et de la caméra CCD. Dans la configuration de routine de l'expérience, elle est de 6 nm.
4. *Retard temporel maximum* : il est limité par la longueur de la ligne à retard et vaut dans notre cas 2 ns.
5. *Résolution temporelle* : elle est limitée par la durée de l'impulsion et est de l'ordre de 200 fs.

Conclusion

Afin d'étudier la dynamique de la réponse optique non-linéaire de matériaux nanocomposites, nous avons mis en place une expérience de type pompe-sonde résolue spectralement. La source utilisée est un laser amplifié Ti:Sa qui délivre un train d'impulsions à 1,55 eV avec un taux de répétition de 5 kHz, chaque impulsion, d'une durée d'environ 200 fs, possédant une énergie de 200 μ J. L'excitation de l'échantillon se fait avec une impulsion pompe monochromatique à 1,55 eV, dont l'énergie peut varier de quelques dizaines de microjoules à un peu moins de 200 μ J. La dynamique de relaxation suite à cette excitation est obtenue à l'aide d'une impulsion sonde, dont le retard par rapport à la pompe est contrôlé grâce à une ligne à retard. La sonde est constituée d'un continuum de lumière blanche (généralisé dans une lame de saphir) dont le spectre, d'une très bonne stabilité temporelle, s'étend de 1,6 eV à 2,8 eV. L'utilisation d'un spectromètre imageur couplé à une caméra CCD permet alors de mesurer la dynamique de la transmission différentielle sur l'ensemble de l'étendue spectrale du continuum, le rapport signal sur bruit étant amélioré grâce à une voie de

référence qui permet de s'affranchir partiellement des fluctuations d'intensité du laser. L'ensemble de l'expérience est automatisé grâce à un interfaçage en langage LabView.

A ce dispositif expérimental initial viendront s'ajouter dans les mois qui viennent plusieurs améliorations. Comme évoqué au §3.4, une ligne à prismes est en cours de montage pour compenser partiellement le chirp de l'impulsion sonde. D'autre part, il est prévu d'insérer un amplificateur paramétrique optique (OPA) sur le trajet de la pompe afin de pouvoir accorder sa longueur d'onde : cela permettra par exemple de rendre plus efficace l'excitation optique en la réalisant à une énergie de photon plus proche de la RPS des nanoparticules. Par ailleurs, le système de détection interférométrique décrit au §3.2 est actuellement en cours de développement. Enfin, il est prévu à moyen terme d'acheter une nouvelle caméra CCD afin d'accroître la vitesse d'acquisition.

Chapitre 4

Etude expérimentale de films minces Au:SiO₂ - influence de la fraction volumique en or

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Description des films minces nanocomposites Au:SiO₂ étudiés | 118 |
| 4.1.1 | Elaboration et caractéristiques morphologiques | 118 |
| 4.1.2 | Propriétés optiques linéaires | 119 |
| 4.2 | Description d'un résultat expérimental typique | 120 |
| 4.2.1 | Conditions expérimentales et mesure | 120 |
| 4.2.2 | Principales caractéristiques du signal | 122 |
| 4.3 | Modification des interactions électromagnétiques entre particules aux temps courts | 123 |
| 4.3.1 | Caractérisation de l'excitation | 124 |
| 4.3.2 | Résultats expérimentaux | 125 |
| 4.3.3 | Modification de la contribution intrabande | 125 |
| 4.3.4 | Excitation sélective d'une fraction des nanoparticules | 129 |
| 4.4 | Influence de la fraction volumique en or sur la réponse optique non- linéaire aux temps longs | 138 |
| 4.4.1 | Dispositif expérimental | 138 |
| 4.4.2 | Conditions d'excitation et de détection | 139 |
| 4.4.3 | Principe du calcul | 139 |
| 4.4.4 | Transmissions différentielles mesurées et simulées | 140 |
| 4.4.5 | Influence de p sur les temps caractéristiques de la relaxation de $\Delta T / T_0$. . | 142 |

4.1 Description des films minces nanocomposites Au:SiO₂ étudiés

Les matériaux auxquels je me suis intéressé au cours de ma thèse sont des films minces composés de nanoparticules d'or dispersées aléatoirement au sein d'une matrice de silice. Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction du chapitre 1, avant de chercher à comprendre la réponse optique non-linéaire de tels échantillons il est nécessaire de parfaitement connaître leur réponse optique linéaire. Dans ce paragraphe, nous allons exposer succinctement la méthode expérimentale utilisée pour élaborer ces matériaux ainsi que leurs caractéristiques morphologiques. Puis nous présenterons leur réponse optique linéaire, à travers leur coefficient d'absorption linéaire.

4.1.1 Elaboration et caractéristiques morphologiques

Les films minces Au:SiO₂ sont élaborés dans notre laboratoire grâce à une technique de pulvérisation cathodique radiofréquence, qui consiste en un dépôt sous vide de matériau en couche mince sur un substrat, dans notre cas la silice [74, 75, 76]. Cette technique permet d'une part d'avoir accès à une vaste gamme de fraction volumique en or (p), allant de quelques pourcents à plusieurs dizaines de pourcents, et d'autre part de contrôler l'épaisseur du film. De plus, la distribution en taille des particules obtenues est relativement monodisperse, comme l'indique la Fig. 4.1 (b).

La Fig. 4.1 (a) présente un cliché de microscopie électronique à transmission dans le plan du film pour $p = 8\%$. Il y est mis en évidence la répartition aléatoire des nanoparticules sphériques au sein de la matrice.

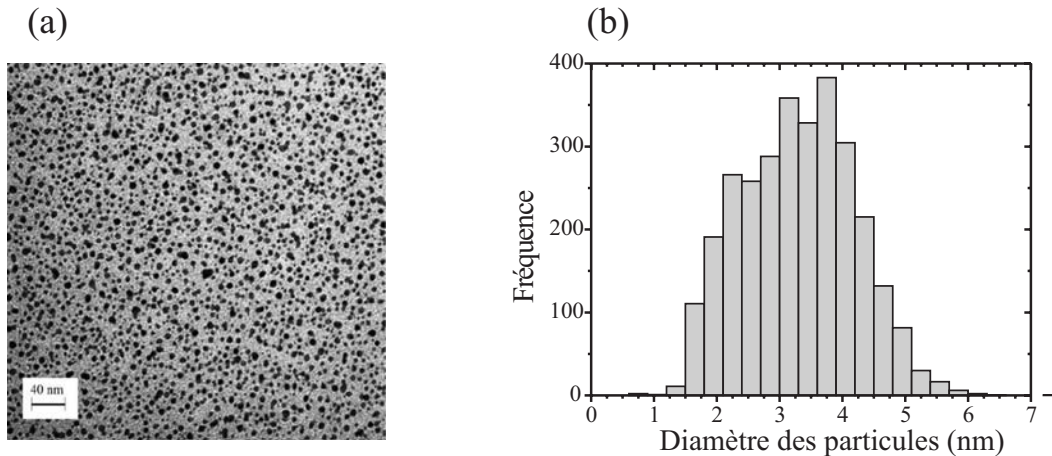


FIG. 4.1: (a) Cliché de microscopie électronique à transmission dans le plan d'un film mince nanocomposite Au:SiO₂ avec $p = 8\%$ et (b) distribution en taille des particules dans cet échantillon (statistique réalisée sur 2986 particules).

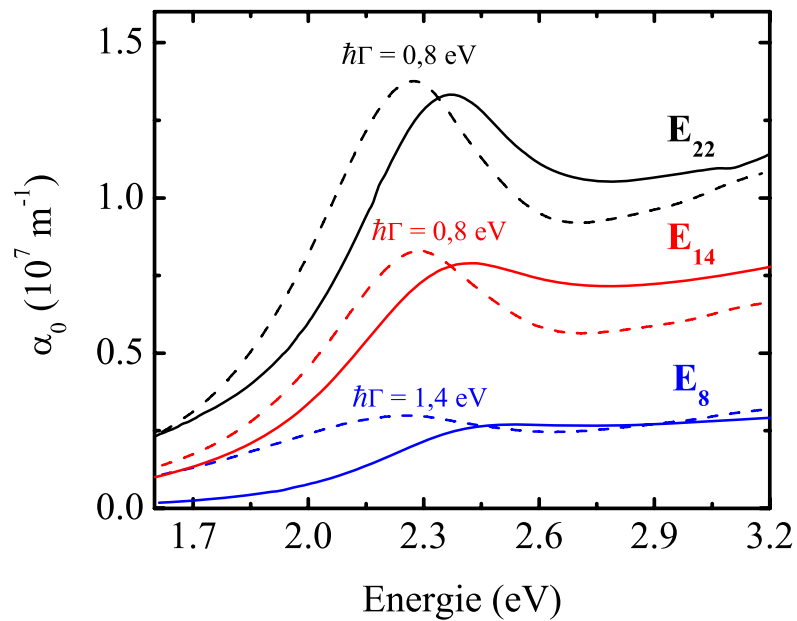
Afin d'étudier l'influence de p sur la réponse optique non-linéaire de ces films nanocomposites, des expériences pompe-sonde ont été réalisées sur trois échantillons dont la fraction volumique en or, le rayon moyen des particules (R) la distance moyenne entre particules (a) et l'épaisseur du film (L) sont donnés dans le tableau 4.1. a est la valeur issue du calcul approché indiqué au §1.3.2 : $a/R = (4\pi/3p)^{1/3}$. Par souci de simplicité, nous désignerons par la suite par E₈, E₁₄ et E₂₂ ces échantillons.

| Echantillon | E ₈ | E ₁₄ | E ₂₂ |
|---------------|----------------|-----------------|-----------------|
| <i>p</i> (%) | 8 | 14 | 22 |
| <i>R</i> (nm) | 1,3 | 1,5 | 1,6 |
| <i>a</i> (nm) | 4,9 | 4,7 | 4,3 |
| <i>L</i> (nm) | 136 | 113 | 88 |

TAB. 4.1: Paramètres morphologiques des trois échantillons étudiés.

4.1.2 Propriétés optiques linéaires

Les indices de réfraction et d'extinction des échantillons ont été obtenus grâce à l'utilisation combinée de l'ellipsométrie et de la spectrophotométrie. La première technique consiste en la mesure de la modification de l'état de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion à la surface de l'échantillon ; pour réaliser ces mesures, des dépôts analogues à ceux décrits précédemment ont été faits sur des substrats de silicium monocristallin. La spectrophotométrie donne quant à elle accès aux spectres de réflexion et de transmission de l'échantillon. Le coefficient d'absorption linéaire α_0 issu de ces mesures, en fonction de l'énergie du photon et pour chacun des trois échantillons, a été présenté Fig. 1.8 et nous le rappelons sur la figure ci-dessous (trait continu).

FIG. 4.2: Coefficient d'absorption linéaire α_0 mesuré (trait continu) et simulé (trait tireté) des trois échantillons étudiés E₈, E₁₄, et E₂₂.

Sur la Fig. 4.2 a été ajouté pour chaque échantillon le spectre de α_0 calculé tel que nous l'utilisons

dans nos simulations (trait tireté). Son calcul via la théorie de Maxwell-Garnett (cf. §1.3), dont les ingrédients sont les fonctions diélectriques des constituants dans leur phase massive, ne prend pas en compte d'éventuels effets de taille finie (limitation du libre parcours moyen, « spill-out », localisation des électrons d) sur les caractéristiques de la RPS. Or nous avons montré au §1.2.2 que de tels effets sont significatifs pour des nanoparticules de diamètre inférieur à une dizaine de nanomètres, ce qui est le cas dans les échantillons que nous étudions. Les conséquences sont multiples : pour schématiser, on peut dire que la limitation du libre parcours moyen tend à amortir la RPS, c'est-à-dire à l'élargir tout en diminuant son amplitude, tandis que le « spill-out » et la localisation des électrons d décalent spectralement la RPS respectivement vers le rouge et vers le bleu. La prise en compte de ce dernier point dans la modélisation de la réponse optique linéaire est un problème complexe et nous avons choisi une approche simplifiée qui consiste à tenir seulement compte de la limitation du libre parcours moyen : nous prenons comme valeur de $\hbar\Gamma$ (largeur de la RPS) non pas celle de l'or dans sa phase massive (soit entre 100 meV et 200 meV, cf. tableau 1.4) mais une valeur ajustée pour reproduire l'amortissement observé expérimentalement, c'est-à-dire de telle sorte que l'amplitude de la RPS dans les spectres simulés soit voisine de celle des spectres expérimentaux ; les valeurs de $\hbar\Gamma$ retenues pour chaque échantillon sont indiquées Fig. 4.2 à côté des spectres simulés. Le décalage entre la position de la RPS dans les spectres simulés et expérimentaux s'explique par la non prise en compte des effets liés à l'extension des fonctions d'onde des électrons (« spill-out » et localisation des électrons d), ce qui a aussi comme conséquence indirecte de surestimer la valeur de $\hbar\Gamma$ retenue. En effet, comme c'est le cas dans nos échantillons, l'amortissement de la RPS est dû non seulement à la limitation du libre parcours moyen mais aussi au couplage croissant de la RPS avec le continuum des transitions interbandes (dont le seuil est à 2,4 eV dans l'or) lorsque la RPS se déplace vers le bleu, effet non pris en compte dans nos simulations.

4.2 Description d'un résultat expérimental typique

Dans ce paragraphe, nous allons présenter un résultat expérimental obtenu avec le dispositif pompe-sonde décrit au précédent chapitre pour l'échantillon E₂₂ afin d'en faire ressortir les principales caractéristiques, à la fois spectrales et temporelles, que nous retrouverons tout au long de ce chapitre pour les différents échantillons.

4.2.1 Conditions expérimentales et mesure

L'excitation est réalisée à 1,55 eV avec le faisceau pompe d'une puissance de 330 mW, équivalent à une densité d'énergie absorbée par unité de volume métallique u_{abs} égale à 27 MJ m⁻³. La dynamique de la transmission différentielle $\Delta T / T_0$ est mesurée entre 1,6 eV et 2,8 eV (avec le réseau possédant 150 traits/mm et blazé à 500 nm) sur une plage temporelle de 7 ps. Cette acquisition est réalisée pas à pas toutes les 100 fs. De plus, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, le signal expérimental final est le résultat d'un moyennage de 170 acquisitions successives sur 7 ps, ce qui correspond à une durée typique de l'expérience de 4 à 5 heures.

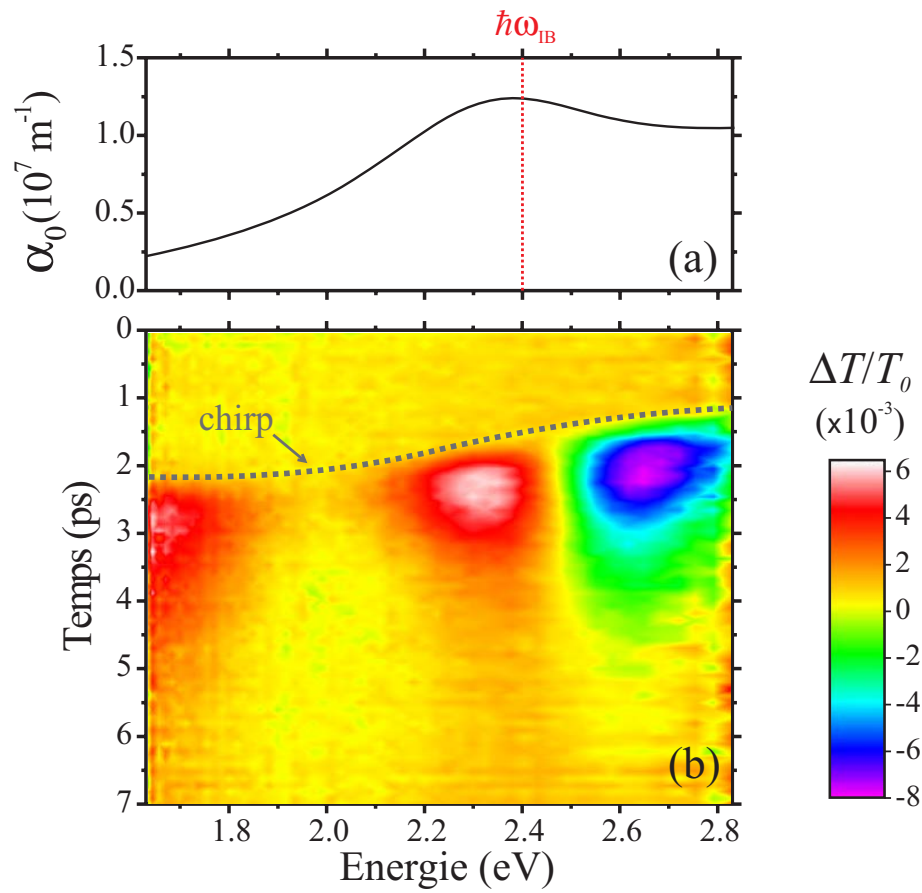


FIG. 4.3: (a) Coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon E_{22} , permettant de mettre en relief l'origine des diverses signatures spectrales de $\Delta T/T_0$. Le trait pointillé rouge indique la position du seuil des transitions interbandes. (b) Dynamique de la transmission différentielle (en valeur non normalisée) obtenue expérimentalement sur l'échantillon E_{22} . La courbe en pointillés indique l'allure de la coïncidence temporelle entre les impulsions pompe et sonde; en l'absence de chirp, cette courbe serait une droite horizontale.

Sur la Fig. 4.3 (a) est rappelé le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon E_{22} en fonction de l'énergie de photon, le trait rouge pointillé indiquant la position du seuil des transitions interbandes. La dynamique résolue spectralement de $\Delta T / T_0$ obtenue par l'expérience est donnée Fig. 4.3 (b). Ce résultat est présenté sous une forme qui sera utilisée dans la suite de ce chapitre : pour un temps et une énergie de photon donnés, la valeur de $\Delta T / T_0$ (ici en valeur non normalisée) est représentée grâce à une échelle de couleur, indiquée à droite de la figure.

La Fig. 4.4 présente le résultat de la même expérience mais sans utiliser la voie de référence (cf. §3.5). Nous constatons le gain, d'environ un ordre de grandeur, sur le rapport signal sur bruit que permet cette référence.

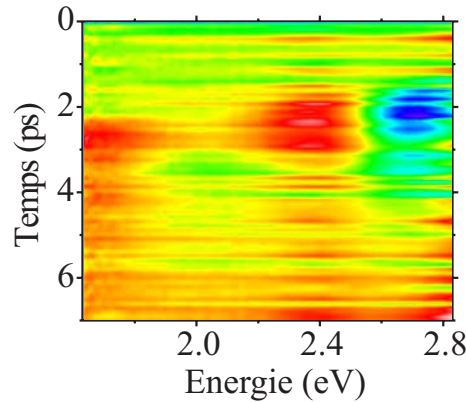


FIG. 4.4: Dynamique de $\Delta T / T_0$ obtenue dans les mêmes conditions expérimentales que pour le résultat de la Fig. 4.3, la seule différence étant ici l'absence de référence.

4.2.2 Principales caractéristiques du signal

1. Dérive de fréquence

En raison de la dérive de fréquence (chirp) présente dans l'impulsion sonde (cf. §3.4), la coïncidence temporelle entre cette dernière et l'impulsion pompe a lieu à un temps qui diffère selon l'énergie du photon sonde considéré. L'allure temporelle du chirp est indiquée par la ligne pointillée sur la Fig. 4.3 (b).

2. Caractéristiques spectrales

Les modifications majeures de la transmission de l'échantillon ont lieu pour des énergies proches de $\hbar\omega = 2,4 \text{ eV}$, énergie qui correspond au seuil des transitions interbandes $\hbar\omega_{IB}$ au point L dans l'or. L'augmentation (zone rouge-orangée) ou la diminution (zone bleu-violet) de la transmission de l'échantillon, pour des énergies respectivement inférieures et supérieures à $\hbar\omega_{IB}$, semble donc traduire la modification des transitions interbandes au voisinage de leur seuil. Cette vision serait exacte dans le cas d'un film mince de métal noble ([34], [45] et [77] respectivement pour l'or, l'argent et le cuivre). En revanche, pour les matériaux nanocomposites que nous considérons ici, la RPS se situe à une énergie proche de $\hbar\omega_{IB}$ (cf. §1.2.1). La modification des transitions interbandes induite par l'excitation est donc vue dans notre cas

au travers de la RPS, qui joue en quelque sorte le rôle de loupe. Mais cela n'est pas la seule cause d'une transmission différentielle non nulle dans cette gamme spectrale. En effet, la RPS elle-même peut voir ses caractéristiques (amplitude, largeur, position spectrale) modifiées par l'excitation.

La signature spectrale de $\Delta T / T_0$ pour des énergies supérieures à environ 2 eV est donc le résultat d'un subtil mélange entre la modification des transitions interbandes vue au travers de la RPS et la modification de la RPS elle-même.

On constate d'autre part sur la Fig. 4.3 (b) l'existence d'une transmission différentielle positive pour des énergies de photons inférieures à 2,0 eV. A notre connaissance, pour des échantillons similaires aux nôtres, c'est-à-dire constitués de nanoparticules de métaux nobles sphériques réparties aléatoirement au sein d'une matrice diélectrique, une telle non-linéarité n'a jamais été signalée. La seule référence que nous ayons trouvée où les auteurs s'intéressent à une problématique similaire est celle de P. K. Jain *et al.* [78]. Nous reviendrons sur l'origine supposée de la non-linéarité que nous observons ainsi que sur son évolution avec p au §4.3 et nous comparerons nos résultats à ceux présentés dans la référence [78].

3. Caractéristiques temporelles

La Fig. 4.3 (b) présente la signature spectrale d'un résultat typique obtenu avec notre dispositif expérimental sur les films minces nanocomposites Au:SiO₂ que nous étudions. Elle ne permet pas en revanche de mettre en évidence le rapport signal sur bruit. Pour cela, nous présentons Fig. 4.5 l'allure temporelle d'un tel résultat pour une énergie de photon de la sonde de 2,3 eV, l'axe des ordonnées correspondant ici à la valeur non normalisée de la transmission différentielle. Nous y avons superposé le signal pompe-sonde mesuré dans ZnO pour une même énergie de sonde.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la montée du signal traduit l'absorption de l'impulsion pompe par le métal. Le fait que le signal augmente moins vite que celui dans ZnO traduit l'existence du régime athermal, c'est-à-dire d'une thermalisation du gaz électronique non instantanée. Puis la décroissance durant les premières picosecondes après le maximum révèle la relaxation vers le réseau métallique de l'énergie injectée dans le gaz d'électron. Enfin, après plusieurs picosecondes a lieu la relaxation lente de l'énergie vers la matrice dans laquelle baignent les nanoparticules. Nous avons indiqué au chapitre 2 que ce dernier processus dépend de la fraction volumique en métal, dépendance qui est prise en compte dans le modèle numérique développé par notre équipe. Nous reviendrons plus en détail sur ce point au §4.4.

4.3 Modification des interactions électromagnétiques entre particules aux temps courts

Dans ce paragraphe, nous allons nous focaliser sur la non-linéarité, évoquée ci-dessus, qui apparaît dans la partie rouge du spectre, et sur sa dépendance vis-à-vis de p .

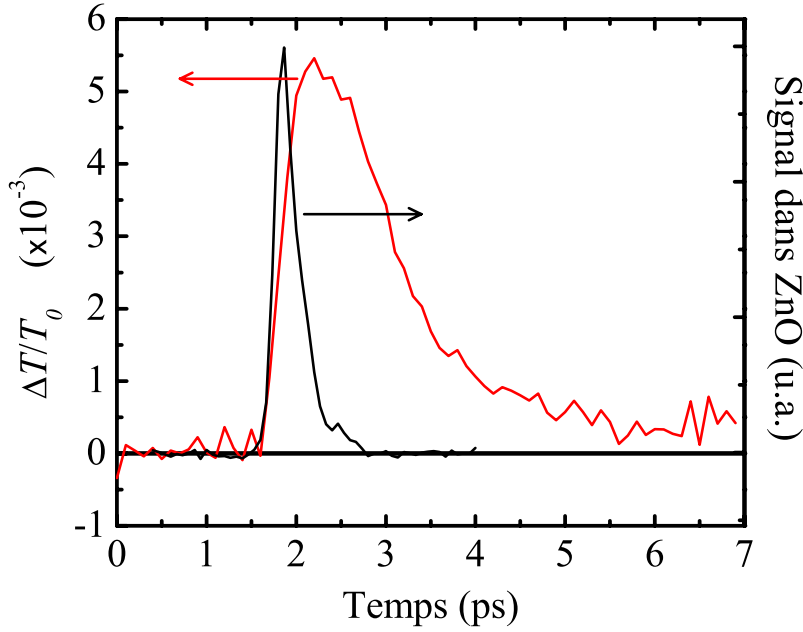


FIG. 4.5: Dynamique typique de $\Delta T/T_0$, ici pour l'échantillon E₂₂ et pour une énergie de photon de la sonde de 2,3 eV. Le signal pompe-sonde mesuré dans ZnO pour la même énergie de photon sonde est superposé (échelle de droite).

4.3.1 Caractérisation de l'excitation

L'excitation dans nos expériences est réalisée à 1,55 eV. Etant donné que $\alpha_0(1,55\text{eV})$ est différent pour les échantillons E₈, E₁₄ et E₂₂ (cf. Fig. 4.2), l'énergie par impulsion pompe n'est pas la quantité physique pertinente pour caractériser l'excitation. Il faut pour cela raisonner sur u_{abs} , grandeur définie au §2.1.3 et qui représente l'énergie injectée par unité de volume métallique suite à l'excitation par l'impulsion pompe.

Cependant, c'est la puissance moyenne P_p du faisceau pompe que l'on adapte expérimentalement. Il nous faut donc relier les valeurs de u_{abs} et de P_p . Nous avons précisé au §3.5 la configuration spatiale des faisceaux pompe et sonde au niveau de l'échantillon : la sonde a un diamètre 50 fois plus petit que celui de la pompe, de telle sorte qu'à l'échelle de la sonde, l'excitation peut être considérée comme homogène. Le lien entre u_{abs} et P_p dans ces conditions a été détaillé dans la thèse de M. Rashidi-Huyeh [6] et on obtient :

$$u_{abs} = \frac{T_{af} (1 - e^{-\alpha_0 L}) P_p}{f_{rep} \pi w^2 p L}, \quad (4.1)$$

où T_{af} , α_0 , f_{rep} , L et w sont respectivement le coefficient de transmission du dioptre air - film nanocomposite (cf. Fig. 2.8), le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon (cf. Fig. 4.2 pour une énergie de photon de 1,55 eV), la fréquence de répétition du laser (soit 5 kHz), l'épaisseur du film et le waist du faisceau pompe au niveau de l'échantillon, que nous avons mesuré égal à 2,5 mm.

4.3.2 Résultats expérimentaux

La Fig. 4.6 présente la dynamique temporelle de la transmission différentielle $\Delta T / T_0$ (en valeur non normalisée) dans les premières picosecondes après l'excitation pour des énergies de photon comprises entre 1,6 eV et 2,0 eV. Les graphiques de gauche à droite correspondent successivement aux résultats obtenus lors des expériences sur E_8 , E_{14} et E_{22} , la valeur de u_{abs} étant la même pour ces trois expériences, égale à 14 MJ m^{-3} . La faible valeur de la transmission différentielle (inférieure à 3×10^{-3}) est responsable de l'allure bruitée des signaux.

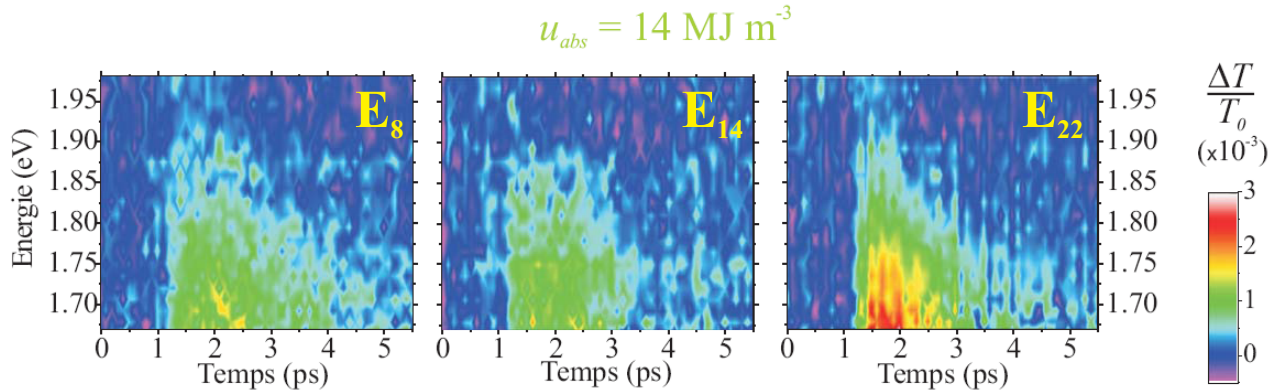


FIG. 4.6: Dynamique de $\Delta T / T_0$ pour des énergies de photon comprises entre 1,6 et 2,0 eV sur les échantillons E_8 , E_{14} et E_{22} . Dans les trois expériences, la valeur de u_{abs} est la même, égale à 14 MJ m^{-3} .

Ces trois expériences révèlent une non-linéarité significative des matériaux étudiés dans la partie rouge du spectre, pour des photons d'énergie inférieure à 2 eV. La modification des transitions interbandes (dont le seuil est à 2,4 eV) ne peut plus être invoquée ici pour expliquer cette transmission différentielle non nulle. Dans ce domaine spectral, seule la RPS contribue au coefficient d'absorption linéaire (cf. Fig. 4.2) et il semble donc que le signal dans la partie rouge du spectre ait pour origine une modification de la RPS suite à l'excitation. Pour comprendre l'origine supposée de cette non-linéarité, nous allons confronter dans le paragraphe qui vient ces résultats expérimentaux à ceux obtenus grâce au modèle que nous avons développé en prenant en compte une éventuelle modification des paramètres de Drude. Puis nous discuterons au §4.3.4 la dépendance de l'amplitude de cette non-linéarité vis-à-vis de p ainsi que la différence entre nos résultats et ceux obtenus par P. K. Jain *et al.* [78].

4.3.3 Modification de la contribution intrabande

La Fig. 4.7 (a) présente la dynamique expérimentale de $\Delta T / T_0$ obtenue pour l'échantillon E_{22} sur quelques picosecondes après l'excitation pour des énergies de photon comprises entre 1,65 eV et 2,75 eV. Dans cette expérience, $u_{abs} = 27 \text{ MJ m}^{-3}$. Ce résultat est identique à celui présenté Fig. 4.3, la seule différence étant que la dérive de fréquence a été corrigée numériquement. Pour analyser l'effet d'une possible modification de la RPS, nous allons comparer les spectres de $\Delta T / T_0$ mesurés et simulés au maximum temporel de la réponse (indiqué par la ligne pointillée noire sur la Fig. 4.7

(a)).

Principe du calcul

Dans le chapitre 2, nous avons détaillé le modèle que nous utilisons pour calculer la dynamique de la transmission différentielle sur des échelles de temps allant jusqu'à plusieurs dizaines de picosecondes et nous allons en rappeler ici les principales étapes :

- Pour des études sur plusieurs dizaines de picosecondes, il est nécessaire de tenir compte de l'influence de la matrice sur la dynamique de la distribution électronique (ou de façon équivalente sur la dynamique de la température électronique lorsque le gaz d'électrons est thermalisé). Cependant, nous nous intéressons ici au spectre de $\Delta T / T_0$ à son maximum temporel, qui a lieu quelques centaines de femtosecondes après l'excitation, c'est-à-dire avant le temps τ_{th} , défini au chapitre §2.1.1, auquel se fait la jonction entre le régime athermal et le modèle à trois températures. Les simulations présentées dans la suite de ce paragraphe seront donc réalisées uniquement dans le cadre du régime athermal.
- Une fois connue l'évolution temporelle de la distribution électronique f grâce à la résolution de l'équation de Boltzmann (dans laquelle le terme source décrit au §2.1.3 a les mêmes caractéristiques que l'excitation réalisée expérimentalement), on calcule la modification $\Delta\epsilon^{IB}$ de la contribution des transitions interbandes à la fonction diélectrique à l'aide dans un premier temps du modèle de Rosei pour la partie imaginaire puis des relations de Kramers-Kronig pour la partie réelle.
- On ajoute ensuite la contribution χ^D des électrons de conduction à la fonction diélectrique en utilisant le modèle de Drude (cf éq. 1.15) :

$$\chi^D(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}.$$

- On obtient alors l'expression de la fonction diélectrique à chaque instant et pour chaque énergie de photon $\hbar\omega$:

$$\epsilon(\omega, t) = \epsilon_0^{IB}(\omega) + \Delta\epsilon^{IB}(\omega, t) + \chi^D(\omega).$$

- La théorie de Maxwell-Garnett nous permet ensuite d'évaluer la modification de la fonction diélectrique effective $\Delta\epsilon_{eff}$ du film nanocomposite (cf. éq. 1.33) puis à l'aide du modèle multicouche, on accède à la transmission de l'échantillon, et donc à la transmission différentielle $\Delta T / T_0$.

Influence du paramètre $\hbar\Gamma$

Une possibilité pour expliquer la non-linéarité dans le rouge est d'invoquer une modification des caractéristiques de la RPS (amplitude, largeur et position) suite à l'excitation. La contribution $\chi^D(\hbar\omega)$ à la fonction diélectrique du métal fait intervenir le paramètre $\hbar\Gamma$, qui renseigne également d'après l'éq. 1.25 sur la largeur et l'amplitude de la RPS. Nous sommes donc en mesure de modifier

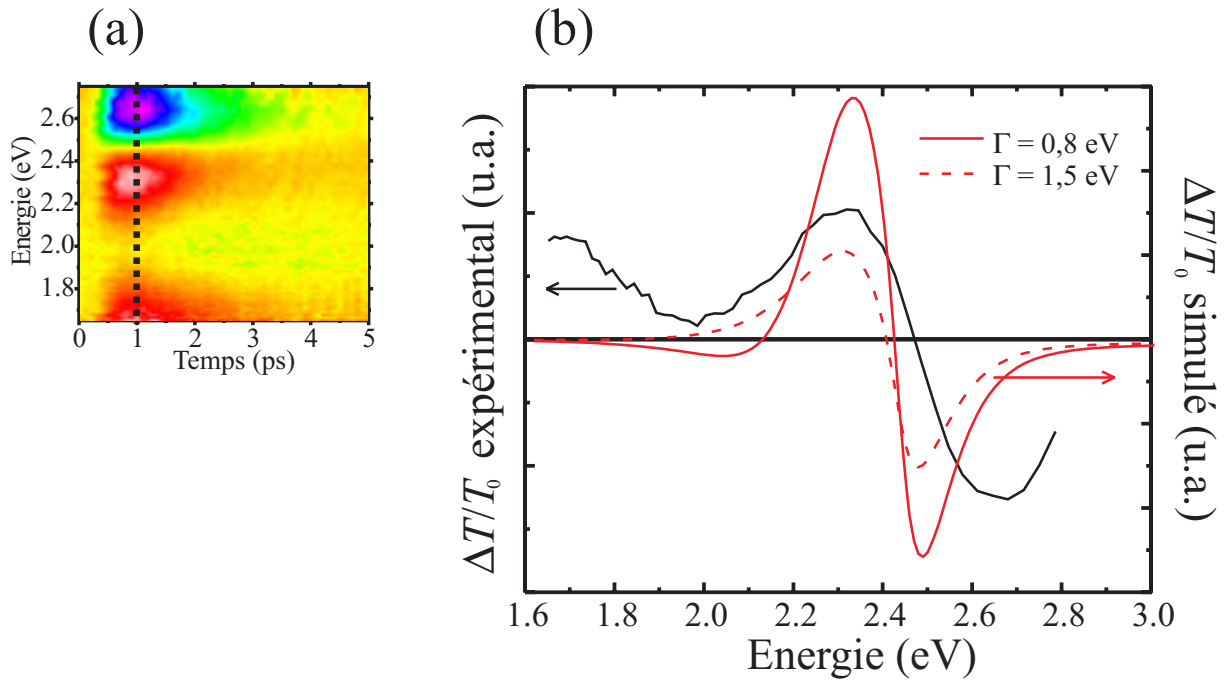


FIG. 4.7: (a) Dynamique expérimentale de $\Delta T/T_0$ pour l'échantillon E₂₂ (la dérive de fréquence a été corrigée numériquement). (b) Spectres expérimental (courbe noire) et simulés (courbes rouges en traits continu et pointillé, respectivement pour $\hbar\Gamma_0 = 0,8$ eV et $\hbar\Gamma_{exc} = 1,5$ eV) de $\Delta T/T_0$ au maximum temporel de la réponse (ligne pointillée de la Fig. (a)). Les échelles des ordonnées pour les données expérimentales et simulées sont indiquées en unité arbitraire respectivement à gauche et à droite du graphique.

la valeur de $\hbar\Gamma$ et d'en analyser les conséquences sur le spectre de $\Delta T / T_0$ simulé. Nous procédons pour cela à deux calculs dans lesquels toutes les étapes citées précédemment sont identiques, à l'exception du calcul de la susceptibilité des électrons de conduction χ^D :

- Dans un premier temps, nous supposons que l'excitation par l'impulsion pompe ne modifie pas la largeur de la RPS, donc nous prenons pour $\hbar\Gamma$ la valeur donnée au §4.1.2, soit $\hbar\Gamma_0 = 0,8 \text{ eV}$ pour l'échantillon E₂₂. La courbe rouge en trait continu de la Fig. 4.7 (b) représente le spectre de $\Delta T / T_0$ issu de ce calcul au maximum temporel de la réponse (l'amplitude, donnée en unité arbitraire, correspond à l'échelle de droite).
- Nous supposons maintenant que la RPS s'est élargie suite à l'excitation, comme cela a été montré pour des nanoparticules d'argent [50, 79] ou d'or [80]. Nous prenons donc pour $\hbar\Gamma$ une valeur supérieure à $\hbar\Gamma_0$: $\hbar\Gamma_{exc} = 1,5 \text{ eV}$. Notons que la valeur numérique choisie pour $\hbar\Gamma_{exc}$ n'a que peu d'importance tant qu'elle est supérieure à $\hbar\Gamma_0$ (i.e. que la RPS s'est élargie) : nous avons réalisé des simulations pour différentes valeurs de $\hbar\Gamma$ supérieures à $\hbar\Gamma_0$ et les modifications qui en résultent sur le spectre de $\Delta T / T_0$ sont qualitativement indépendante de la valeur de $\hbar\Gamma$. La courbe rouge en trait tireté de la Fig. 4.7 (b) représente le spectre de $\Delta T / T_0$ issu de ce calcul au maximum temporel de la réponse. Précisons que ce calcul est différent de celui consistant à simuler l'effet d'une évolution dynamique de la largeur de la RPS, son intérêt étant de montrer les conséquences d'une RPS plus large sur la transmission différentielle.

La courbe noire sur la Fig. 4.7 (b) correspond au spectre de la transmission différentielle obtenu expérimentalement au maximum temporel de la réponse, comme indiqué Fig. 4.7 (a). L'amplitude du $\Delta T / T_0$ est donnée en unité arbitraire et correspond à l'échelle de gauche du graphique. Plusieurs conclusions ressortent de la comparaison de ces trois courbes.

1. Les deux pics présents dans la transmission différentielle expérimentale, l'un positif vers 2,3 eV et l'autre négatif vers 2,7 eV, sont également prédits par les simulations, quelle que soit la valeur de $\hbar\Gamma$. En revanche, les énergies auxquelles sont situés ces deux pics ainsi que l'énergie à laquelle s'annule la transmission différentielle diffèrent légèrement entre l'expérience et la simulation. Ces écarts peuvent s'expliquer par l'absence de prise en compte, dans la modélisation de la réponse optique linéaire, des effets de « spill-out » et de localisation des électrons d qui provoquent un déplacement spectral de la RPS (cf. les deux courbes noires de la Fig. 4.2).
2. L'introduction d'un élargissement de la RPS implique une diminution significative de l'amplitude de la transmission différentielle dans les simulations. Cependant, cette diminution n'est pas la même pour le pic positif vers 2,3 eV et pour le pic négatif vers 2,5 eV. Soit $\Delta T / T_{\max}$ la valeur de la transmission différentielle à son maximum à 2,3 eV et $\Delta T / T_{\min}$ celle à son minimum à 2,5 eV et soit S le rapport $\left| \frac{\Delta T / T_{\max}}{\Delta T / T_{\min}} \right|$. $S > 1$ pour la simulation avec $\hbar\Gamma = 0,8 \text{ eV}$ tandis que pour la simulation avec $\hbar\Gamma = 1,5 \text{ eV}$ et pour l'expérience, $S < 1$. Cela semble donc indiquer que suite à l'excitation par la pompe, la RPS subit un élargissement. Notons que cette hypothèse est en accord avec les résultats présentés par S. L. Logunov *et al.* dans

la référence [81]. Les auteurs y étudient la spectroscopie d'absorption transitoire de nanoparticules d'or en fonction de leur taille et montrent que le rapport S défini précédemment est supérieur à 1 pour des particules de 30 nm de diamètre où les effets de taille sont absents et que, lorsque le diamètre diminue jusqu'à quelques nanomètres, ce rapport décroît, pouvant alors atteindre des valeurs inférieures à 1.

3. La simulation avec $\hbar\Gamma = 0,8 \text{ eV}$ présente un pic négatif vers 2,0 eV de plus faible amplitude que celui à 2,5 eV. Ce pic disparaît pour $\hbar\Gamma = 1,5 \text{ eV}$. Il est cependant difficile de comparer les résultats de ces simulations au $\Delta T / T_0$ expérimental dans ce domaine spectral. En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, le résultat expérimental révèle une non-linéarité pour des énergies inférieures à 2,0 eV. En revanche, la comparaison entre les simulations et l'expérience nous permet d'exclure un élargissement de la RPS à l'origine de cette non-linéarité : quelle que soit la valeur de $\hbar\Gamma$, la transmission différentielle ne présente pas de remontée dans le rouge lorsque $\hbar\omega$ diminue.

Il faut cependant nuancer ce dernier argument. En effet, la dernière étape du calcul rappelée plus haut fait intervenir la théorie de Maxwell-Garnett pour calculer la fonction diélectrique effective du film nanocomposite. Or nous avons indiqué au premier chapitre §1.3.1 que cette théorie ne prend pas en compte les interactions électromagnétiques entre particules qui ont une influence croissante lorsque la fraction volumique en or augmente. La conséquence de ces interactions a été présentée aux §1.3.1 et 1.3.3 : elles conduisent à un élargissement de la RPS vers le rouge, c'est-à-dire vers la zone spectrale où nous observons expérimentalement une non-linéarité. Cette dernière pourrait donc avoir comme origine une modification de la RPS dans ce domaine spectral, non prise en compte dans le modèle utilisant la théorie de Maxwell-Garnett. C'est ce dernier aspect que nous allons développer dans le paragraphe suivant.

4.3.4 Excitation sélective d'une fraction des nanoparticules

Différentes configurations morphologiques pour une réponse optique linéaire complexe

Nous allons dans un premier temps donner le résultat d'un calcul basé sur un modèle de diffusion multiple dépendante (cf. §1.3.3) pour l'échantillon E₂₂. Nous considérons un ensemble de 53 particules de 4 nm de diamètre réparties aléatoirement dans l'espace. Ces particules sont soumises à un champ électrique exciteur \mathbf{E}_0 et le calcul donne accès au champ électrique \mathbf{E}_i , ou de façon équivalente au facteur de champ local f_i ($\mathbf{E}_i = f_i \mathbf{E}_0$), au sein de chaque particule. Ce calcul est réalisé pour différentes longueurs d'onde du champ exciteur dans le domaine spectral qui nous intéresse. Le carré du module du facteur de champ local de chaque particule est représenté Fig. 4.8 en fonction de l'énergie du photon incident (ensemble de courbes grisées). La moyenne du carré du module du facteur de champ local $|f|^2$ qui en résulte correspond à la courbe noire. Pour mettre en évidence l'influence des interactions entre particules sur $|f|^2$, le spectre correspondant pour une particule isolée est indiqué en bleu.

Nous devons ici préciser deux points à propos de la méthode utilisée pour résoudre numériquement

ce problème :

- *Effets de bord*

L'échantillon virtuel pour lequel est effectué le calcul, censé représenter un milieu nanocomposite, se compose d'un nombre fini de particules (en l'occurrence 53 ici). Certaines d'entre elles se trouvent à proximité des bords de l'échantillon. Leur environnement n'est donc pas conforme au milieu que l'échantillon représente : le nombre de particules qui leurs sont voisines est inférieur à celui du milieu réel, que l'on retrouve au cœur de l'échantillon, imposé par la fraction volumique en or. Par conséquent, pour ces particules, le calcul qui conduit au spectre de $|f|^2$ sous-estime l'influence des interactions.

- *Contrainte fixée sur la distance minimale entre particules*

Lorsque nous avons présenté le modèle de diffusion multiple dépendante au §1.3.3, nous avons indiqué que pour une particule donnée le champ électrique diffusé par l'ensemble des autres particules est obtenu grâce à un développement multipolaire, dont l'ordre est choisi pour assurer la convergence du calcul. Or plus les particules sont proches, plus l'ordre doit être élevé. D'un autre côté, le temps de calcul croît de façon dramatique avec l'ordre du développement et impose une limite supérieure à ce dernier : dans la pratique, un développement au troisième ordre est le maximum envisageable pour une cinquantaine de particules, le temps de calcul étant alors de plusieurs jours.

Lors du tirage aléatoire de la position des particules dans l'échantillon, une condition est donc imposée sur la distance minimale entre deux particules voisines pour qu'un développement du champ électrique au troisième ordre suffise. Nous avons ici imposé une distance centre à centre entre les particules supérieure ou égale à $1,1d$, où d est le diamètre des particules. En procédant ainsi, nous excluons certaines configurations qui peuvent exister dans les échantillons réels et pour lesquelles la distance entre deux particules est inférieure à $1,1d$, voire même égale à d (cas du contact). Cette contrainte imposée dans le calcul conduit donc elle aussi à sous-estimer l'influence des interactions.

Le module au carré du facteur de champ local, traduisant la force d'oscillateur, est directement relié à l'absorption linéaire α_0 . Dans le cas de milieux dilués, on peut montrer que α_0 est proportionnel à $|f|^2$. On constate que le spectre de chaque $|f_i|^2$ présente un profil résonant. Cette résonance peut donc être associée à une résonance dans le spectre de α_0 , c'est-à-dire à la RPS.

La Fig. 4.8 montre que chaque particule, en raison de son environnement électromagnétique spécifique, présente une bande de résonance avec une position, une largeur et une amplitude différente (ensemble des courbes grisées). Certaines ont même une double résonance. On peut répartir ces spectres en deux grandes catégories :

- la majeure partie des résonances se situe vers 2,3 eV, i.e. peu éloignée de la résonance d'une particule isolée (courbe bleue) ; le nombre de particules présentant un tel spectre pour $|f|^2$ est surestimé en raison des effets de bords indiqués ci-dessus,
- il existe d'autre part un certain nombre de particules dont la résonance est décalée vers le

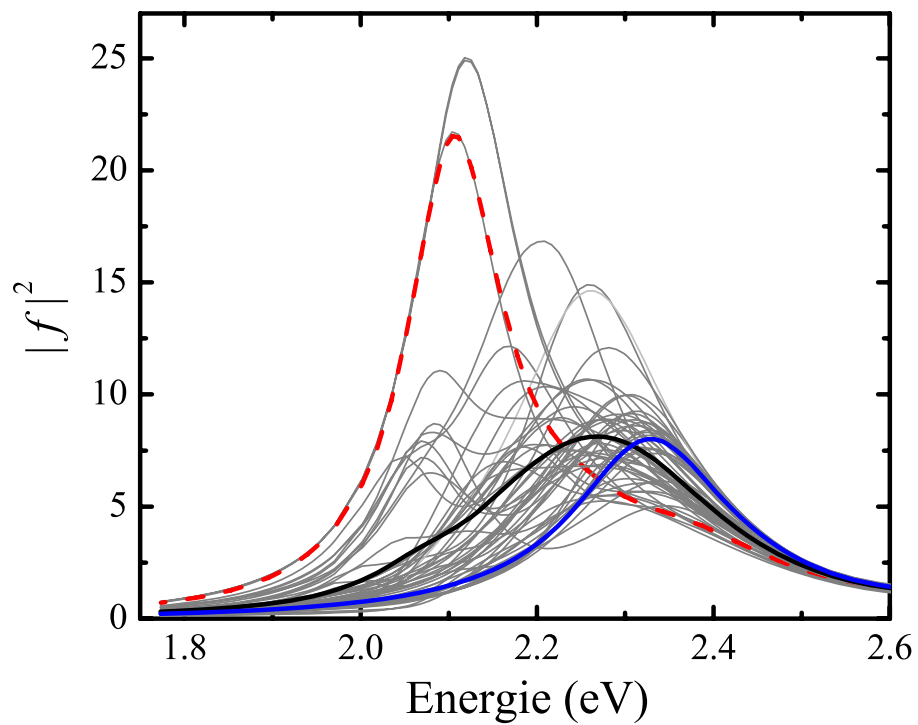


FIG. 4.8: Courbes grisées : spectre du module du facteur de champ local de chacune des 53 particules considérées dans le calcul basé sur un modèle de diffusion multiple dépendante. Courbe noire : moyenne des 53 courbes grisées. Courbe pointillée rouge : mise en relief du spectre de $|f|$ associé à une particule dont la RPS est décalée vers le rouge en raison des interactions électromagnétiques avec ses voisins. Courbe bleue : spectre de $|f|$ pour une particule isolée.

rouge. Comme nous l'avons indiqué au §1.3.1, ce sont des particules pour lesquelles l'interaction électromagnétique avec leurs voisines est significative : elles sont proches les unes des autres et leur polarisation mutuelle est majoritairement parallèle au champ appliqué (cf. Fig. 1.9). Notons ici qu'en raison de la limite inférieure imposée dans le calcul sur la distance entre particules, nous ne pouvons pas rendre compte du spectre de $|f|^2$ associé à des particules très proches voire au contact. De telles configurations conduiraient à des spectres encore plus décalés vers le rouge et d'amplitude encore plus élevée.

Cela explique le fait que la RPS d'un échantillon de fraction volumique en or élevée (courbe noire) soit décalée vers le rouge par rapport à celle d'une nanoparticule isolée (courbe bleue).

Nous allons dans un premier temps analyser la réponse optique non-linéaire d'un échantillon de concentration p fixée, puis nous étudierons l'influence de p .

Rôle de l'impulsion pompe

Supposons que toutes les particules dans l'échantillon aient la même réponse optique linéaire (i.e. toutes les courbes grisées de la Fig. 4.8 superposées). Dans ce cas, l'impulsion pompe excite de façon identique toutes les particules et l'énergie des photons de la pompe influence seulement, via la dispersion du coefficient d'absorption linéaire, l'amplitude de cette excitation. La situation est en revanche plus complexe pour nos échantillons.

Nous venons d'indiquer ci-dessus qu'il est possible que des particules soient très proches les unes des autres, voire au contact, dans les échantillons que nous étudions (cette probabilité augmentant fortement avec la concentration). Si l'axe formé par ces paires de particules a une composante majoritaire dans la direction du champ électrique incident, alors leur interaction conduit à des spectres de $|f|^2$ encore plus décalés vers le rouge et de plus forte amplitude que ceux obtenus par le calcul (cf. Fig. 4.8). L'excitation étant réalisée à 1,55 eV, ces configurations morphologiques spécifiques présentent pour cette énergie de photon un coefficient d'absorption linéaire bien supérieur à celui des particules dont la RPS est située vers 2,3 eV. La pompe ne réalise donc pas une excitation homogène de l'ensemble des particules mais une excitation sélective d'une certaine classe de particules : celles présentant une RPS décalée vers le rouge. Autrement dit, la quantité d'énergie absorbée par unité de volume métallique u_{abs} , calculée grâce au coefficient d'absorption linéaire moyen issu de mesures spectrophotométriques, n'est qu'une moyenne sur l'ensemble des particules, certaines absorbant plus d'énergie que d'autres. Ainsi, les particules dont la RPS est située vers 2,3 eV sont majoritaires dans l'échantillon mais absorbent moins que celles dont la RPS est décalée vers le rouge, ces dernières étant en revanche minoritaires.

Pour expliquer de façon simplifiée le rôle de la pompe, considérons une distribution bimodale des configurations morphologiques rencontrées dans l'échantillon : l'ensemble n°1 est constitué d'un nombre N_1 de particules présentant une RPS vers 2,3 eV (i.e. leur réponse optique linéaire n'est pas influencée par les interactions électromagnétiques entre particules) tandis que l'ensemble n°2 est constitué d'un nombre N_2 de particules avec une RPS vers 2,1 eV. L'allure du spectre du coefficient

d'absorption linéaire de ces deux types de particules est présentée Fig. 4.9 (a) (nous omettons par simplicité la contribution des transitions interbandes, le but étant de faire ressortir le principe de l'excitation sélective et ses conséquences sur la réponse optique non-linéaire). Ces deux classes de particules absorbent une quantité d'énergie par unité de volume métallique respectivement égale à $u_{abs,1}$ et $u_{abs,2}$, avec $u_{abs,2} > u_{abs,1}$ (cf. Fig. 4.9 (b)).

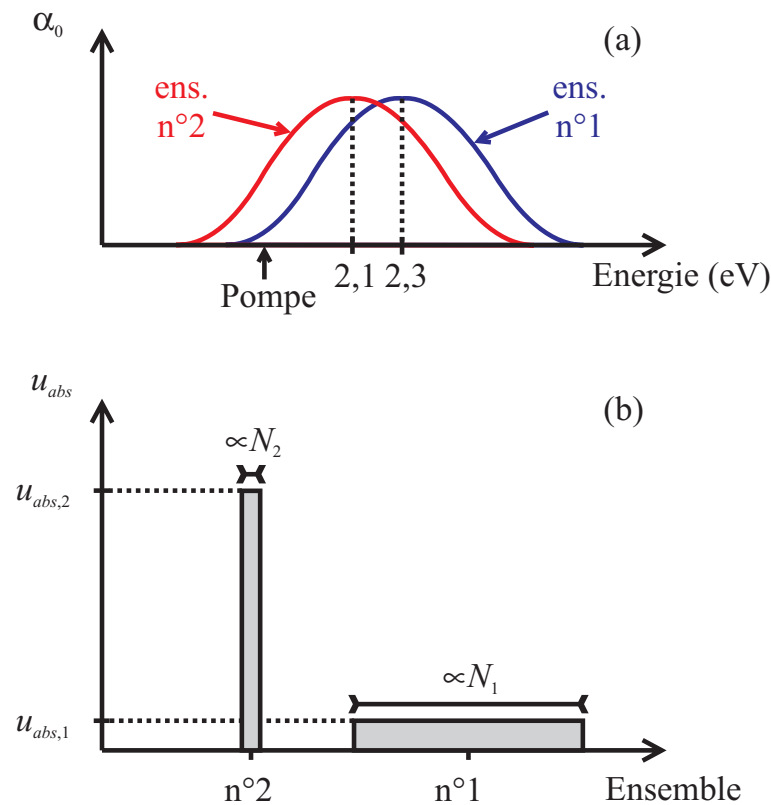


FIG. 4.9: Explication simplifiée de l'excitation sélective par la pompe à l'aide d'une distribution bimodale des configurations morphologiques rencontrées dans l'échantillon. (a) Spectre du coefficient d'absorption linéaire des particules appartenant aux deux sous-ensembles de la distribution. (b) La dimension verticale des rectangles traduit l'effet de l'impulsion pompe, qui injecte une quantité d'énergie par unité de volume métallique différente selon l'ensemble considéré. La dimension horizontale des rectangles traduit elle l'effet de l'impulsion sonde : la transmission différentielle détectée par la sonde pour une énergie de photon donnée est d'autant plus grande que le nombre de particules qui participent à la réponse optique linéaire à cette énergie de photon est grand. L'aire des rectangles traduit donc de façon très schématique l'amplitude de la réponse optique non-linéaire, autour de 2,3 eV pour l'ensemble n°1 et autour de 2,1 eV pour l'ensemble n°2.

Rôle de l'impulsion sonde

La transmission différentielle mesurée par l'impulsion sonde pour une énergie de photon donnée est d'autant plus élevée que le nombre de particules répondant à cette énergie est élevé. Nous verrons un peu plus loin la conséquence de cette dépendance pour l'analyse de la réponse optique non-linéaire de nos échantillons caractérisés par différentes valeurs de p .

Pour une valeur fixée de p , le signal mesuré par la sonde est le résultat d'un mélange complexe des réponses de différentes classes de particules, chacune caractérisée par une configuration mor-

phologique différente. Pour simplifier, nous nous ramenons à nouveau à la distribution bimodale considérée ci-dessus. La réponse de la sonde est la somme des réponses de toutes les particules : les réponses non-linéaires associées aux ensembles n°1 et n°2 sont donc proportionnelles respectivement à N_1 et N_2 . En supposant que l'origine de la non-linéarité soit une modification de la RPS, ces réponses sont en outre centrées respectivement autour de 2,3 eV et 2,1 eV (comme précédemment, nous omettons la contribution des transitions interbandes).

L'amplitude de la réponse non-linéaire de ces deux ensembles est schématisée Fig. 4.9 (b). L'amplitude de $\Delta T / T_0$ peut être vue de façon simplifiée comme étant proportionnelle à l'aire du rectangle dont les côtés horizontal et vertical sont proportionnels respectivement au nombre de particules constituant l'ensemble et à l'énergie absorbée par unité de volume métallique par les particules de chaque ensemble. Cette présentation met en lumière le fait qu'un faible nombre de particules (ensemble n°2) peut malgré tout contribuer de façon significative à la réponse non-linéaire.

Il se peut donc que la non-linéarité qui apparaît dans le rouge (cf. Fig. 4.7) ait pour origine une modification de la RPS dans ce domaine spectral suite à une modification des interactions électromagnétiques entre particules. Ces dernières sont d'autant plus fortes que la distance entre particules est faible, i.e. que p est élevée. Une façon de s'assurer que ce sont bien ces interactions qui sont en jeu dans ce signal est donc d'étudier son évolution avec p .

Mise en évidence du rôle des interactions électromagnétiques entre particules

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le signal détecté par l'impulsion sonde pour une énergie de photon est d'autant plus élevé que le nombre de particules (ou de façon équivalente la quantité totale de métal) répondant à cette énergie est grand. Or les trois échantillons étudiés dans cette partie ne contiennent pas exactement le même volume total de métal, comme l'indique le produit pL de la fraction volumique en or par l'épaisseur du film nanocomposite (cf. tableau 4.1) : pL vaut respectivement $1,06 \times 10^{-8} \text{ m}^{-1}$, $1,53 \times 10^{-8} \text{ m}^{-1}$ et $1,92 \times 10^{-8} \text{ m}^{-1}$ pour les échantillons E₈, E₁₄ et E₂₂. Pour pouvoir comparer la dynamique des transmissions différentielles obtenues expérimentalement, il nous faut donc diviser leur valeur par le produit pL .

Les données obtenues dans la partie rouge du spectre après cette normalisation sont présentées dans la partie haute de la Fig. 4.10. Les échantillons sur lesquels ont été obtenus ces résultats sont indiqués en jaune en haut à droite des graphiques. Les encadrés vert et orange correspondent à deux valeurs de u_{abs} , respectivement 14 MJ m^{-3} et 27 MJ m^{-3} . L'échelle de couleur est la même pour les cinq graphiques et est indiquée sur la figure en unités arbitraires. S'il semble hasardeux de dégager une dépendance en p de l'amplitude de $\Delta T / T_0$ normalisée par pL pour $u_{abs} = 14 \text{ MJ m}^{-3}$, cette dépendance est en revanche très nette sur les résultats à $u_{abs} = 27 \text{ MJ m}^{-3}$. Pour la mettre en évidence de façon plus marquée, nous avons tracé la dynamique de $1/pL \times \Delta T / T_0$ pour une énergie de photon sonde de 1,68 eV. Les courbes obtenues sont présentées au bas de la Fig. 4.10, les encadrés vert et orange ayant la même signification que précédemment. L'échelle verticale des deux graphiques est identique.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'ordre de grandeur de la transmission différentielle

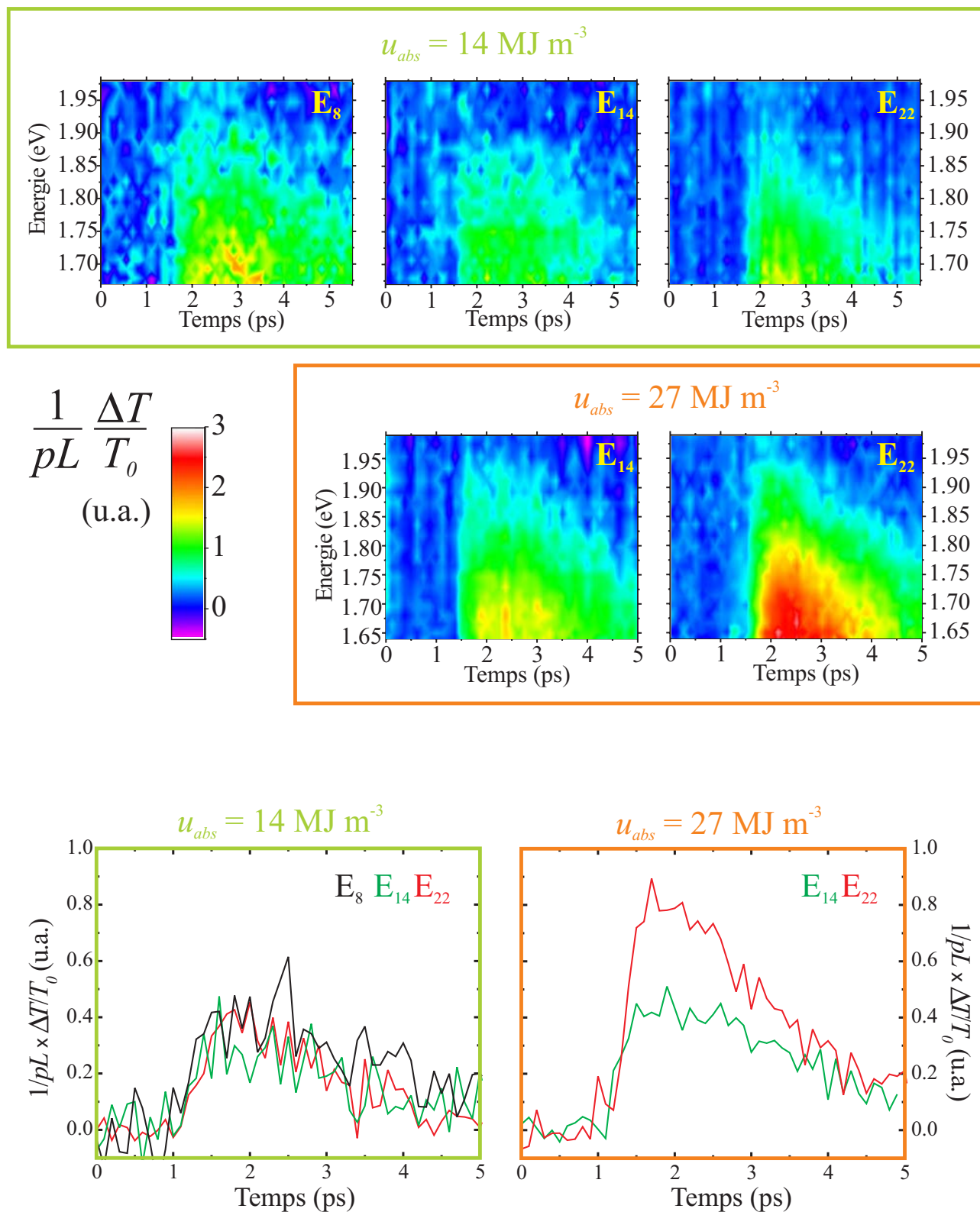


FIG. 4.10: Partie haute : dynamique expérimentale de $1/pL \times \Delta T / T_0$ (en unité arbitraire) pour deux valeurs de u_{abs} ; l'échantillon sur lequel a été effectué la mesure est indiqué en jaune en haut à droite des graphiques. Partie basse : dynamique de $1/pL \times \Delta T / T_0$ (en u.a.) pour un photon sonde d'énergie 1,68 eV et pour les deux valeurs de u_{abs} ; une couleur différente est associée à chaque échantillon.

mesurée n'est que de quelques pour mille, ce qui explique l'allure bruitée des signaux. Pour la plus faible valeur de u_{abs} , ce bruit ne nous permet pas d'affirmer qu'il existe une dépendance de l'amplitude du signal vis-à-vis de p . En revanche, pour la plus forte valeur de u_{abs} , le maximum du signal pour l'échantillon E₂₂ est environ deux fois plus élevé que celui pour l'échantillon E₁₄ (le temps caractéristique de décroissance est en revanche identique). Ainsi, pour une même quantité de métal et pour une même quantité d'énergie moyenne absorbée par unité de volume métallique, l'amplitude de la non-linéarité dans le rouge augmente avec p .

Cette observation permet de confirmer le fait que la pompe réalise une excitation sélective. Pour le comprendre, reprenons l'image simplifiée de la distribution bimodale utilisée plus haut, à savoir N_1 (resp. N_2) particules avec une RPS à 2,3 eV (resp. 2,1 eV). Nous travaillons à quantité de métal totale constante, ce qui signifie que $N_1 + N_2$ est constant. Or, plus p augmente, plus le nombre de particules pour lesquelles l'interaction électromagnétique avec leurs voisines devient significative est élevé. Cela signifie que N_2 augmente et donc que N_1 diminue. De plus, la valeur de $u_{abs,2}$ est supposée identique pour les trois échantillons. Par conséquent, si l'on adopte le mode de représentation de la Fig. 4.9 (b), on obtient pour l'ensemble n°2 (i.e. celui dont la RPS est décalé vers le rouge) les graphiques présentés Fig. 4.11.

N_2 augmente avec p tandis que $u_{abs,2}$ est constant. Par conséquent le produit des deux augmente avec p , et ce même si le volume total de métal et la quantité moyenne d'énergie (à l'échelle de l'ensemble des particules) injectée par unité de volume métallique sont constants. La non-linéarité observée dans la partie rouge du spectre, dont l'amplitude augmente avec p , a donc bien pour origine une modification des interactions électromagnétiques entre certaines particules excitées sélectivement par l'impulsion pompe et leurs voisines. Cette conclusion est en outre confirmée par la comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux de P. K. Jain *et al.* [78]. En effet, les auteurs de cette référence ont réalisé des expériences pompe-sonde sur des assemblées compactes de nanoparticules où les interactions électromagnétiques entre ces dernières se traduisent par un fort élargissement vers le rouge de la RPS. La seule différence entre leur expérience et la nôtre provient de l'énergie du photon pompe : 3,10 eV contre 1,55 eV pour nous. Les résultats des mesures d'absorption transitoire qu'ils ont réalisées ne présentent pas de non-linéarité dans la partie rouge du spectre, ce qui est en accord avec notre hypothèse d'excitation sélective. En effet, en pompant à 3,1 eV, ils n'excitent pas la fraction des particules responsables de l'élargissement vers le rouge de la RPS et donc, si l'on reprend l'image de la distribution bimodale, on a cette fois $N_2 < N_1$ et $u_{abs,2} < u_{abs,1}$, d'où $N_2 u_{abs,2} < N_1 u_{abs,1}$, i.e. l'aire du rectangle relatif à l'ensemble n°2 est beaucoup plus petite que celle du rectangle relatif à l'ensemble n°1.

Pour compléter ces résultats expérimentaux, il serait intéressant de pouvoir accorder l'énergie du photon pompe et ce pour deux raisons. Premièrement, cela permettrait de réaliser une excitation à une énergie de photon plus proche du maximum de la RPS et donc, pour une puissance moyenne du laser donnée, d'injecter plus d'énergie dans les particules ; cela conduirait à une transmission différentielle plus élevée et donc à un meilleur rapport signal-sur-bruit dans les expériences. Deuxièmement, accorder l'énergie du photon pompe permettrait de confirmer notre hypothèse d'une

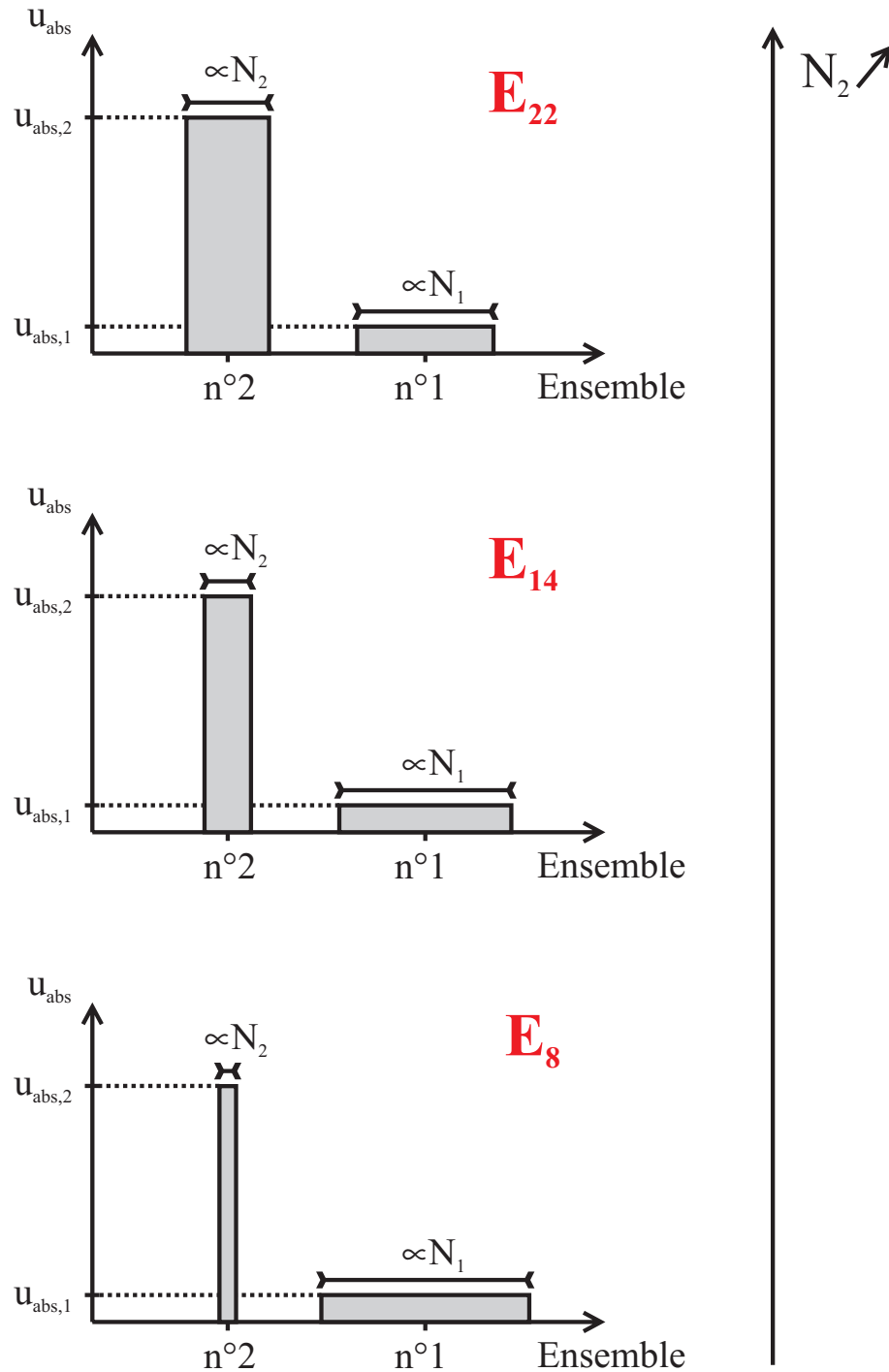


FIG. 4.11: Explication simplifiée de l'influence de p sur l'amplitude de la non-linéarité dans le rouge. Le mode de représentation est le même que celui adopté sur la Fig. 4.9 : l'aire des rectangles renseigne sur l'amplitude de la transmission différentielle. N_2 augmente avec p et donc pour une même valeur de u_{abs} , l'amplitude de $\Delta T / T_0$ dans le rouge augmente avec p .

excitation sélective : en déplaçant l'énergie du photon pompe vers le bleu, on devrait observer un déplacement de la non-linéarité vers le bleu. Nous pourrions réaliser ces expériences dans un futur assez proche grâce à l'acquisition d'un OPA prévue dans l'année qui vient.

Après nous être intéressés aux effets liés aux interactions électromagnétiques entre particules, nous allons consacrer la dernière partie de ce chapitre à l'étude de la dynamique des échanges thermiques entre une particule et son environnement, qui ont lieu sur plusieurs centaines de picosecondes.

4.4 Influence de la fraction volumique en or sur la réponse optique non-linéaire aux temps longs

Lors de la description au §4.2 d'un résultat typique obtenu avec notre dispositif expérimental sur les échantillons Au:SiO₂ que nous étudions, nous avons présenté Fig. 4.5 la dynamique de la transmission différentielle pour un photon sonde d'énergie 2,3 eV. Ce résultat montre qu'après 5 ps persiste une valeur non nulle de $\Delta T / T_0$ qui décroît beaucoup moins rapidement que le signal dans les premières picosecondes. Cette lente décroissance traduit l'échange d'énergie entre la particule et le milieu environnant dans lequel elle baigne, constitué non seulement de la matrice mais aussi des autres particules. Nous avons montré au chapitre 2 l'influence de la matrice sur la relaxation aux temps longs (cf. Fig. 2.16), conduisant à une évacuation de l'énergie injectée dans le gaz d'électrons de la particule sur une échelle de temps de l'ordre de plusieurs centaines de picosecondes. En outre, au cours de sa thèse, M. Rashidi-Huyeh a montré grâce à un modèle qu'il a développé que pour les fractions volumiques en or p considérées dans ce manuscrit, cette lente relaxation est aussi influencée par p [32, 6]. Nous avons voulu vérifier expérimentalement ces prédictions et nous allons dans cette dernière partie présenter des résultats obtenus sur les trois échantillons E₈, E₁₄ et E₂₂.

4.4.1 Dispositif expérimental

Nous souhaitons analyser la dynamique de la transmission différentielle sur plusieurs centaines de picosecondes. Or la Fig. 4.5 montre qu'après seulement quelques picosecondes la valeur de $\Delta T / T_0$ dans nos conditions d'excitation n'est que d'une fraction de pour mille, i.e. inférieure au rapport signal-sur-bruit de notre dispositif expérimental dans son état actuel (il est prévu dans un futur proche d'améliorer ce rapport en acquérant une nouvelle caméra CCD possédant une vitesse d'acquisition supérieure à celle de la caméra utilisée actuellement). Nous avons donc choisi de travailler sur le dispositif expérimental de L. Belliard au sein de l'équipe, mieux adapté à la détection de faibles signaux aux temps longs.

La laser utilisé est l'oscillateur femtoseconde MaiTai (Spectra-Physics) décrit au §3.3.1 qui délivre des impulsions de 130 fs à 1,55 eV avec un taux de répétition de 80 MHz. Le principe du dispositif est globalement le même que précédemment. La différence majeure provient du spectre de la sonde : dans le dispositif à impulsions amplifiées nous générons un continuum de lumière blanche tandis

que dans celle-ci la sonde est monochromatique, ce qui rend possible l'utilisation combinée d'une photodiode et d'une détection synchrone pour réaliser l'acquisition.

Pour cela, l'intensité du faisceau pompe est modulée à 1,8 MHz grâce à un modulateur acousto-optique. L'utilisation de la détection synchrone permet alors de ne détecter que les modifications induites à cette fréquence par la pompe, rejetant par la même occasion tout bruit de fréquence différente. C'est donc grâce à la détection synchrone que l'on peut atteindre un rapport signal-sur-bruit bien supérieur à celui du dispositif décrit au chapitre 3 : il devient possible de détecter des transmissions différentielles de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} .

4.4.2 Conditions d'excitation et de détection

Dans le modèle développé au chapitre 2 (cf. §2.1.3), nous avons supposé qu'il n'y avait pas d'excitation par l'impulsion pompe des électrons de la bande d vers la bande s . C'est pourquoi nous avons opté pour une énergie des photons pompe de 1,55 eV, i.e. sous le seuil des transitions interbandes. La valeur de u_{abs} qui nous permet de caractériser l'amplitude de l'excitation est une moyenne sur l'ensemble des particules de l'énergie absorbée par chaque particule.

Pour le faisceau sonde, nous avons choisi de doubler grâce à un cristal de BBO la fréquence des photons délivrés par le laser, i.e. de travailler à 3,1 eV, et ce pour deux raisons. La première est d'origine purement expérimentale. En effet, l'intensité de la pompe est modulée à la fréquence à laquelle se fait la détection donc, dans l'hypothèse où d'une part une légère fraction du faisceau pompe arrivait sur la photodiode et d'autre part les photons pompe et sonde étaient de même énergie (1,55 eV), le signal obtenu via la détection synchrone ne proviendrait pas uniquement de la sonde. Ce problème est écarté en travaillant avec des photons sonde et pompe d'énergie différente (ici respectivement 3,1 eV et 1,55 eV) : en insérant avant le détecteur un filtre passe-haut (en énergie), seul le faisceau sonde est transmis. La seconde raison découle des résultats présentés au paragraphe précédent. Sonder à 3,1 eV permet de s'affranchir partiellement du phénomène d'excitation sélective en se plaçant loin de la RPS des nanoparticules pour lesquelles les interactions électromagnétiques avec leurs voisines conduisent à un déplacement de celle-ci vers le rouge.

Enfin, à la différence du dispositif expérimental que j'ai développé, le diamètre des faisceaux pompe et sonde est identique, ce qui ne permet plus de supposer que l'excitation par la pompe est homogène à l'échelle de la sonde. Il faut donc modifier le terme source utilisé dans l'équation de Boltzmann (cf. §4.3.1).

4.4.3 Principe du calcul

Contrairement aux simulations qui ont été présentées au §4.3.4 où l'on s'est intéressé à la dynamique de $\Delta T / T_0$ sur quelques picosecondes, nous allons maintenant inclure l'influence du milieu environnant en utilisant le modèle développé au chapitre 2. Toutes les étapes résumées au §4.3.3 sont identiques exceptée la première. Pour des temps inférieurs à τ_{th} (cf. §2.1.1) où la dynamique de la distribution électronique est insensible à la présence de la matrice, nous utilisons le modèle à trois températures modifié qui permet de combiner la prise en compte du régime athermal et l'évolution

de la température du réseau métallique. Puis après $t = \tau_{th}$, nous enchaînons avec le modèle à trois températures (cf. §2.5.1) en y incluant l'influence des particules voisines (d'autant plus grande que p est élevé) à l'aide de la méthode développée par M. Rashidi-Huyeh au cours de sa thèse [6]. Comme au chapitre 2, nous avons choisi $\tau_{th} = 1,5$ ps (l'origine des temps est prise au maximum temporel de l'impulsion pompe).

La seconde différence par rapport aux calculs présentés au §4.3.4 concerne le terme source de l'équation de Boltzmann. Comme nous l'avons précisé plus haut, l'excitation ne peut plus être supposée homogène à l'échelle de la sonde. Pour être exact, il faudrait donc ajouter une dépendance spatiale dans ce terme au travers de la puissance instantanée injectée par unité de volume métallique dans le gaz électronique P_{abs} (cf. éqs. 2.11 et 2.12), ce qui rend le calcul extrêmement compliqué. Cependant, M. Rashidi-Huyeh a montré [6] qu'en première approximation et si l'on ne s'intéresse qu'à la puissance instantanée moyenne sur l'étendue spatiale du faisceau, il est équivalent de considérer un faisceau avec un profil transverse gaussien de largeur $2w$ et d'intensité I_0 et un faisceau cylindrique, i.e. avec un profil spatial uniforme, de diamètre $2w$ et d'intensité constante I'_0 . Cette dernière est déterminée en imposant comme condition la conservation de l'énergie totale par impulsion et on trouve $I'_0 = I_0/2$. Les caractéristiques spatiales de ces deux faisceaux sont résumées Fig. 4.12.

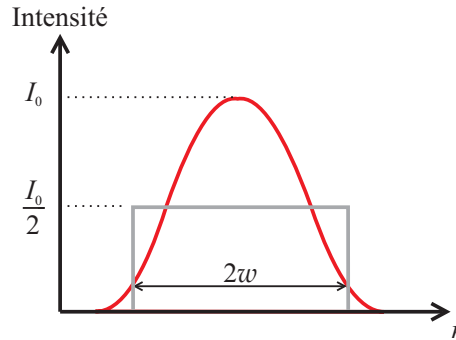


FIG. 4.12: Profil transverse de l'intensité du faisceau réel gaussien, de largeur $2w$, et du faisceau cylindrique uniforme équivalent (encore appelé « top-hat »), de même largeur. L'énergie totale par impulsion est conservée si l'intensité du faisceau cylindrique est égale à la moitié de celle du faisceau gaussien.

Pour une puissance du faisceau pompe donnée, l'expression de u_{abs} est donc identique à celle donnée éq. 4.1, à l'exception d'un facteur 2 au dénominateur :

$$u_{abs} = \frac{T_{af} (1 - e^{-\alpha_0 L}) P_p}{2 f_{rep} \pi w^2 p L}.$$

4.4.4 Transmissions différentielles mesurées et simulées

La puissance du faisceau pompe a été adaptée pour chaque échantillon afin d'avoir la même valeur de u_{abs} quelle que soit la valeur de p , dans les expériences comme dans les simulations. Les résultats donnés dans cette partie sont obtenus pour $u_{abs} = 90 \text{ kJ m}^{-3}$.

Les Figs. 4.13 (a) et 4.13 (b) présentent sur des graphiques semi-logarithmiques la dynamique de la transmission différentielle, respectivement expérimentale et simulée, sur 200 ps (à partir du

maximum temporel de la pompe) pour les échantillons E_8 (bleue), E_{14} (rouge) et E_{22} (noire). L'insert de la Fig. 4.13 (a) est un zoom sur la relaxation aux temps longs et sera exploité au paragraphe suivant.

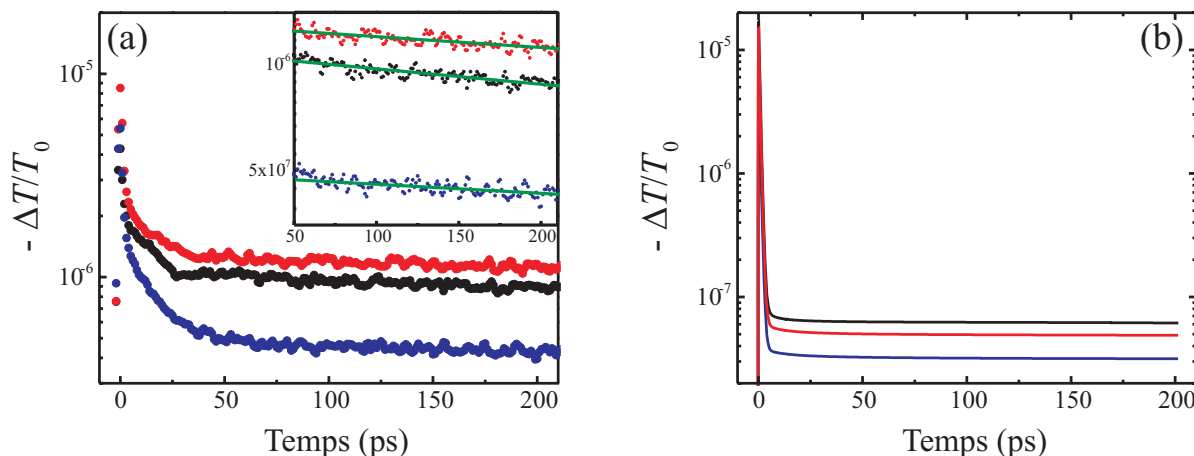


FIG. 4.13: Dynamiques (a) expérimentale et (b) simulée de la transmission différentielle, sur les 200 premières picosecondes après l'excitation ; axe des ordonnées est en échelle logarithmique. Les courbes bleue, rouge et noire correspondent respectivement aux échantillons E_8 , E_{14} et E_{22} . L'insert de la figure (a) présente les mêmes données expérimentales en se focalisant sur la relaxation aux temps longs. Les droites vertes sont les ajustements linéaires dans ce domaine temporel.

D'une part, la dynamique durant les premières dizaines de picosecondes est beaucoup plus lente dans l'expérience que dans les simulations, tandis que la valeur expérimentale de $\Delta T / T_0$ atteinte après 200 ps est plus élevée d'environ un ordre de grandeur que celle prédite par la simulation. Nous reviendrons sur ce point à la fin du §4.4.5.

D'autre part, on constate sur la Fig. 4.13 (b) qu'après ces quelques dizaines de picosecondes (au moment où un « plateau » est atteint), le calcul prédit que la valeur absolue de la transmission différentielle doit augmenter avec p , conformément aux conclusions de M. Rashidi-Huyeh [32]. Cependant, les résultats expérimentaux présentent une évolution non monotone de cette valeur avec p : si elle augmente bien entre $p = 8\%$ et 14% , elle diminue en revanche légèrement entre 14% et 22% . En réalité, en raison de l'excitation sélective par les photons pompe de certaines configurations morphologiques, décrite au §4.3, l'amplitude de la transmission différentielle n'est pas dans notre cas le paramètre pertinent permettant de confronter les résultats expérimentaux aux simulations.

Pour le comprendre, considérons tout d'abord un échantillon de fraction volumique en or donnée. Les particules ayant leur RPS décalée vers le rouge absorbent plus d'énergie de la pompe que les autres. Il en résulte une excitation inhomogène de l'ensemble des particules, que l'on a schématisée Fig. 4.14.

La contribution d'une particule à la valeur de $\Delta T / T_0$ au moment où le « plateau » évoqué précédemment est atteint dépend de façon non linéaire de la quantité d'énergie qu'elle a absorbée initialement [6]. Par conséquent, pour une même valeur moyenne de u_{abs} dans l'échantillon, l'amplitude de $\Delta T / T_0$ dans les situations (a) et (b) indiquées Fig. 4.14 n'a aucune raison d'être la

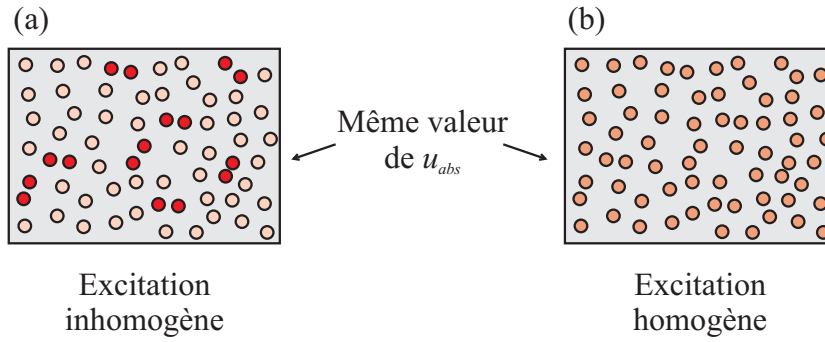


FIG. 4.14: (a) situation rencontrée dans nos échantillons où certaines particules, dont la RPS est décalée vers le rouge, absorbent une énergie par unité de volume métallique supérieure à u_{abs} et (b) situation hypothétique où toutes les particules absorbent la même quantité d'énergie.

même, quand bien même la valeur moyenne de u_{abs} est identique. Ainsi, pour une valeur de p fixée, il n'est pas possible de comparer directement l'amplitude de la transmission différentielle obtenue expérimentalement à celle prédite par notre modèle.

Cela montre l'intérêt que représenterait l'étude d'échantillons où des nanoparticules identiques sont réparties selon un arrangement périodique à deux ou trois dimensions, comme nous l'avons indiqué au §1.3.4. En effet, toutes les contributions des particules à la réponse optique linéaire sont alors égales, ce qui permet de s'affranchir de ce problème d'excitation sélective.

4.4.5 Influence de p sur les temps caractéristiques de la relaxation de $\Delta T / T_0$

Dynamique aux temps longs

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la relaxation lente de la transmission différentielle une fois le « plateau » atteint, relaxation que nous modélisons par une exponentielle décroissante de la forme $\exp(-t/\tau)$. τ est alors un temps caractéristique qui traduit d'une part le transfert de chaleur de la particule vers la matrice qui l'entoure et d'autre part le transfert thermique beaucoup plus lent de la zone chaude (au centre du faisceau) vers la zone à la température ambiante (aux bords du faisceau). Sur les graphiques semi-logarithmiques de la Fig. 4.13, on ajuste donc ces décroissances par des droites de pente $-1/\tau$. Dans le cas des simulations et pour les trois valeurs de p , ce temps caractéristique est quasi indépendant de p . En revanche, on observe son évolution notable avec p pour les résultats expérimentaux (cf. tableau 4.2) : la thermalisation de l'ensemble particules/matrice s'accélère quand p augmente.

| Echantillon | E ₈ | E ₁₄ | E ₂₂ |
|-------------|----------------|-----------------|-----------------|
| τ (ns) | 3,9 | 3,2 | 2,3 |

TAB. 4.2: Temps caractéristique de décroissance de la transmission différentielle expérimentale aux temps longs pour les trois échantillons à $\hbar\omega = 3,1$ eV. Ce temps est obtenu en réalisant un ajustement par une exponentielle de la forme $\exp -t/\tau$.

Pour comprendre cette tendance, il faut à nouveau faire appel à l'excitation sélective de certaines configurations morphologiques. Nous reprenons la vision simplifiée basée sur une distribution bimodales de ces configurations (cf. Fig. 4.15 (a)). La transmission différentielle est d'autant plus élevée que le volume de métal vu par le faisceau sonde est grand. Pour nous affranchir de cette dépendance, nous raisonnons donc à quantité de métal constante : N_1 et N_2 désignant le nombre de particules dans chacun des deux sous-ensembles, on a $N_1 + N_2 = \text{cste}$.

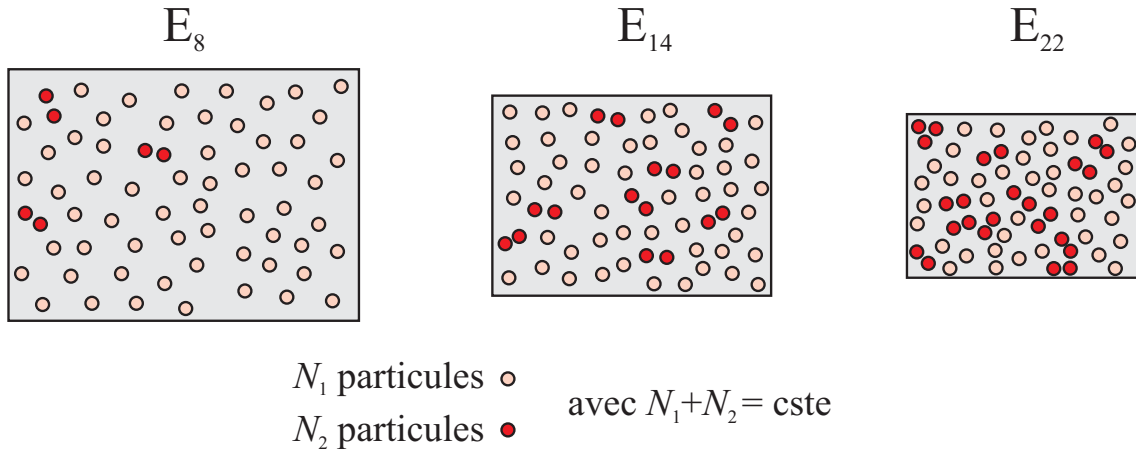


FIG. 4.15: Mise en évidence schématique de l'effet de l'excitation sélective pour les trois échantillons, à nombre total de particules constant. Les particules roses (resp. rouges) correspondent aux particules de l'ensemble n°1 (resp. n°2).

La Fig. 4.15 (b) présente de façon schématique l'action de la pompe pour les trois échantillons en discernant les deux classes de particules. Celles de l'ensemble n°1 (en rose sur la Fig. 4.15) absorbent par unité de volume métallique moins d'énergie que la valeur moyenne u_{abs} ; N_1 diminue quand p augmente. Celles de l'ensemble n°2 (en rouge) absorbent par unité de volume métallique plus d'énergie que la valeur moyenne u_{abs} ; N_2 augmente avec p .

Les photons sonde ont une énergie de 3,1 eV. A cette énergie, le coefficient d'absorption linéaire de toutes les particules est environ le même (cf. Fig. 4.8 extrapolée dans le bleu). Par conséquent, la sonde ne discrimine pas les particules selon l'ensemble (n°1 ou n°2) auquel elles appartiennent : toutes les particules contribuent avec un poids à peu près identique au temps de relaxation τ observé expérimentalement.

Dans l'échantillon E_8 , $N_1 \gg N_2$, et donc τ est dominé par la réponse des particules roses. En revanche, dans l'échantillon E_{22} , les particules rouges contribuent d'une manière relativement importante à la valeur de τ . Or elles ont absorbé plus d'énergie que les particules roses : le gradient de température entre une particule rouge et son environnement est plus élevé que pour les roses, et donc la relaxation de l'énergie vers le milieu environnant est plus rapide (conformément à la loi de Fourier). Lorsque l'on somme les contributions de toutes les particules dans chacun des échantillons, cela explique que τ diminue lorsque p augmente.

Dynamique aux temps courts

Nous nous intéressons maintenant à la relaxation de la transmission différentielle dans les premières dizaines de picosecondes qui suivent l'excitation. Les résultats expérimentaux font état d'une dynamique beaucoup plus lente que celle prédite par nos simulations (cf. Fig. 4.13). Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette différence.

La première raison a pour origine l'une des hypothèses inhérentes à l'éq. 2.29 qui intervient dans le modèle à trois températures et qui décrit les échanges d'énergie entre la particule et la matrice. Nous avons supposé un contact thermique parfait entre ces deux dernières, i.e. une résistance thermique d'interface nulle. Aucune étude n'a été réalisée sur ce point pour les échantillons que nous élaborons au laboratoire, mais il se peut que cette résistance thermique ne soit en réalité pas négligeable et contribue à un ralentissement de la relaxation de l'énergie de la particule vers la matrice. En revanche, la technique de fabrication est la même pour tous les échantillons. On peut donc supposer que la résistance thermique, si elle existe, est identique d'un échantillon à l'autre. Elle ne peut donc pas être responsable de l'accélération de la relaxation aux temps longs quand p augmente.

La seconde raison est liée à l'éq. 2.30 du modèle à trois températures. Pour l'établir, il a été supposé que le transport de la chaleur dans la matrice pouvait être décrit grâce à la loi de Fourier, i.e. par un mécanisme de type diffusif. Nous avons précisé au §2.5.1 les conditions de validité de cette hypothèse. Il faut d'une part que le temps de vie des phonons dans la matrice τ_{ph}^m soit négligeable devant le temps caractéristique d'échauffement de la matrice, qui est de plusieurs picosecondes dans nos expériences. Ce critère est donc assez bien vérifié pour nos échantillons puisque dans la silice $\tau_{ph}^m \approx 100$ fs [58]. En revanche, la seconde condition est que le libre parcours moyen des phonons dans la matrice \bar{l}_{ph}^m soit négligeable devant la distance moyenne séparant les particules d_{p-p} . Or dans la silice, $\bar{l}_{ph}^m \approx 0,5$ nm [58], tandis que pour les valeurs de p que nous considérons, $d_{p-p} \approx 2$ nm. Il se peut donc que la loi de Fourier soit mise en défaut dans nos échantillons et qu'il faille inclure le transport balistique des phonons dans la matrice. Cette hypothèse semble confirmée par les récents calculs de M. Rashidi-Huyeh au sein de l'équipe, obtenus dans le cadre d'une collaboration avec S. Volz du Laboratoire EM2C de l'Ecole Centrale de Paris. Ils ont en effet montré que, durant les premières dizaines de picosecondes qui suivent l'excitation, l'efficacité des processus diffusifs est considérablement diminuée et que le transport des phonons est majoritairement de type balistique. Il en résulte des dynamiques beaucoup plus lentes que celles prédites par la seule loi de Fourier.

Les deux raisons évoquées ci-dessus peuvent expliquer les différences notables observées entre les résultats expérimentaux et simulés sur les temps caractéristiques de décroissance de $\Delta T / T_0$ durant les 50 premières picosecondes. Ce ralentissement est également à l'origine du facteur ≈ 10 qui existe entre la valeur de $\Delta T / T_0$ atteinte dans les expériences ($\approx 10^{-6}$) et celle prédite par les simulations ($\approx 10^{-7}$) pour des temps supérieurs à 50 ps (cf. Fig. 4.13).

L'étude que nous avons menée sur la dynamique de la réponse optique non-linéaire pendant les premières centaines de picosecondes qui suivent l'excitation a permis de mettre en lumière l'impor-

tance des interactions entre particules, comme nous l'avons vu au travers du rôle joué par les impulsions pompe et sonde. En raison de la répartition aléatoire des nanoparticules dans nos échantillons, la comparaison des résultats prédits par notre modèle avec ceux obtenus expérimentalement est une tâche très délicate : le processus d'excitation sélective masque l'effet de la concentration sur les échanges thermiques d'une particule avec son environnement, tel qu'il est prédit par notre modèle.

Pour réaliser une analyse plus fine de la relaxation de l'énergie suite à une excitation subpicoseconde, il apparaît donc pertinent d'étudier des échantillons présentant un arrangement périodique des nanoparticules à deux ou trois dimensions. Cela permettrait en effet de s'affranchir du problème de la sélectivité de l'excitation discuté dans cette partie. De plus, la distance entre particules est un paramètre important pour connaître les poids respectifs des mécanismes balistique et diffusif pour le transport thermique au sein de la matrice. L'arrangement périodique des particules permet d'une part de faire en sorte que cette distance soit la même dans l'ensemble de l'échantillon, et autorise d'autre part à modifier cette distance d'un échantillon à l'autre, afin de quantifier l'importance plus ou moins grande des régimes balistique et diffusif.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'influence de la fraction volumique en or sur la réponse optique non-linéaire de films nanocomposites Au:SiO₂, étudiée par spectroscopie pompe-sonde subpicoseconde.

Nous avons dans un premier temps décrit les caractéristiques morphologiques et les propriétés optiques linéaires des échantillons élaborés au laboratoire. Ce sont des films minces constitués de nanoparticules d'or, dont la distribution en taille est relativement monodisperse, réparties aléatoirement au sein d'une matrice de silice. La fraction volumique en or dans les trois échantillons étudiés varie de 8% à 22%. Le faible diamètre des particules (seulement quelques nanomètres) impose de tenir compte d'un effet de taille finie pour reproduire le coefficient d'absorption linéaire de ces échantillons. Cette prise en compte se fait dans notre cas au travers de la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction, ce qui nous permet de reproduire l'amplitude du coefficient d'absorption linéaire à la RPS tandis qu'un décalage persiste sur la position de cette dernière entre les spectres mesurés et simulés.

Dans une seconde partie, nous avons présenté un résultat expérimental typique obtenu sur l'échantillon le plus concentré avec le dispositif pompe-sonde décrit au chapitre précédent. Nous avons mis en évidence la sensibilité de ce dispositif, avec notamment l'apport de la voie de référence. Cela nous a aussi permis de présenter les caractéristiques spectrales et temporelles de la transmission différentielle communes aux trois échantillons. Outre un signal observé de part et d'autre du seuil des transitions interbandes, une non-linéarité apparaît dans la partie rouge du spectre, à notre connaissance jamais évoquée dans la littérature. D'un point de vue temporel, la relaxation rapide de $\Delta T / T_0$ dans les premières picosecondes après l'excitation est suivie d'une relaxation beaucoup plus lente qui renseigne sur l'échange d'énergie entre une nanoparticule et son environnement. La

fin du chapitre a été consacrée à une étude de ces deux derniers points.

La troisième partie a porté sur l'origine de la non-linéarité dans le rouge. Nous avons montré l'importance des interactions électromagnétiques entre particules dans des échantillons où la concentration dépasse quelques pourcents. Comme le montre un calcul basé sur un modèle de diffusion multiple dépendante, ces interactions (dont l'importance augmente avec la concentration) sont responsables d'un élargissement vers le rouge de la RPS. Dans les expériences pompe-sonde que nous avons réalisées, l'excitation se fait à 1,55 eV. Les nanoparticules qui voient leur RPS décalée vers le rouge en raison des interactions sont certes peu nombreuses mais absorbent beaucoup plus d'énergie que la moyenne : l'impulsion pompe les excite sélectivement. De plus, l'impulsion sonde est d'autant plus sensible à cette classe spécifique de nanoparticules que celles-ci sont nombreuses (i.e. que la concentration est élevée). Cela explique que pour une même quantité de métal et une même quantité d'énergie moyenne absorbée par unité de volume métallique, l'amplitude de la non-linéarité augmente avec la concentration.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration sur les échanges d'énergie entre une nanoparticule et le milieu environnant. Nous avons pour cela étudié la dynamique de relaxation de la transmission différentielle (à 3,10 eV) durant les premières centaines de picosecondes qui suivent l'excitation (à 1,55 eV). En raison du processus d'excitation sélective, seule est permise la comparaison des temps de relaxation obtenus expérimentalement et par les simulations. Deux conclusions ressortent de cette étude. D'une part l'accélération de la relaxation aux temps longs lorsque la concentration augmente est principalement gouvernée dans notre cas par l'excitation inhomogène des particules. D'autre part la dynamique expérimentale durant les premières dizaines de picosecondes est extrêmement ralentie par rapport à celle prédite par nos simulations. Une première explication de cette différence vient de l'existence possible d'une résistance thermique à l'interface nanoparticule/matrice. De plus, en raison de la faible distance entre particules qui est de seulement 2 nm dans nos échantillons, la description du transport thermique au sein de la matrice par un mécanisme de type diffusif (loi de Fourier) a besoin d'être complétée par la prise en compte du régime balistique.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier par spectroscopie pompe-sonde subpicoseconde l'évolution avec la fraction volumique en métal des propriétés optiques non-linéaires de matériaux nanocomposites Au:SiO₂, et de confronter les résultats expérimentaux aux simulations de notre modèle.

Nous avons rappelé dans un premier temps les différences entre un milieu dilué et un milieu fortement concentré du point de vue de leur réponse optique linéaire. Le spectre de leur section efficace d'absorption présente dans les deux cas une résonance, attribuée à l'oscillation collective des électrons de conduction de part et d'autre de la carcasse ionique des nanoparticules : c'est la résonance de plasmon de surface (RPS). En revanche, les caractéristiques de cette résonance sont modifiées lorsque la fraction volumique en métal atteint plusieurs pourcents : les interactions électromagnétiques entre deux particules conduisent alors à un élargissement de la RPS vers le rouge (lorsque l'axe entre les deux particules présente une composante majoritaire dans la direction du champ électrique incident). Ces effets ne sont pas prédits par la théorie de milieu effectif de Maxwell-Garnett, très souvent utilisée pour décrire les propriétés optiques des milieux nanocomposites. En revanche, un calcul basé sur un modèle de diffusion multiple dépendante permet d'en rendre compte. Cette approche permet en outre de mettre en évidence la réponse spécifique de chacune des particules dans un milieu où leur répartition est aléatoire. Cet aspect s'est révélé primordial dans l'interprétation des résultats expérimentaux discutés dans la suite du manuscrit.

Le modèle développé dans l'équipe depuis plusieurs années pour prédire la dynamique de la réponse optique non-linéaire d'un milieu nanocomposite suite à une excitation subpicoseconde a été complété par la prise en compte du régime athermal dans les premières picosecondes. Pour cela, l'équation qui régit l'évolution de la température électronique dans le modèle à trois températures a été remplacée par l'équation de Boltzmann, qui décrit l'excitation puis le retour à l'équilibre (i.e. à une distribution de Fermi-Dirac) de la distribution électronique. Les termes de diffusion électron-électron et électron-phonon ont été modélisés selon l'approche proposée par G. Tas et H. Maris [8] en 1994. L'absorption de l'énergie lumineuse par le métal a été décrite par un terme source qui permet d'inclure l'effet de la durée de l'impulsion excitatrice. Cette approche ne permet certes pas de rendre compte du détail des processus de diffusion électronique, mais elle présente l'avantage de ne nécessiter qu'un très faible temps de calcul. Nous avons en outre validé cette méthode en comparant la dynamique des propriétés optiques qu'elle prédit, d'une part à celle obtenue suite à une résolution

plus complète de l'équation de Boltzmann, et d'autre part à des mesures expérimentales extraites de la littérature. Il en ressort des résultats très similaires. Comparée à ce que prédit le modèle à trois températures, la prise en compte du régime athermal résulte en une diminution de l'amplitude de la réponse optique non-linéaire du milieu et une modification de sa dynamique.

En revanche, contrairement au modèle à trois températures, l'équation de Boltzmann pour les électrons de conduction ne permet pas de rendre compte de l'influence du milieu environnant (à savoir la matrice et les autres particules) sur la dynamique des propriétés optiques non-linéaires du matériau. Nous avons donc réalisé la fusion de ces deux approches. Ainsi, pendant les premières picosecondes qui suivent l'excitation, nous utilisons ce que nous avons appelé le modèle à trois températures modifié qui permet de prendre en compte à la fois le régime athermal et l'évolution des températures du réseau métallique et de la matrice. Puis, une fois que la distribution électronique a relaxé vers une distribution de Fermi-Dirac et avant que l'influence de la matrice sur la température électronique n'ait d'effet significatif, nous passons au modèle à trois températures conventionnel, la jonction entre ces deux approches étant réalisée en imposant la continuité des propriétés optiques dans le temps.

L'étude expérimentale a été réalisée grâce à un dispositif pompe-sonde résolu spectralement que nous avons développé au cours de ma thèse et qui permet d'avoir accès à la dynamique de la transmission différentielle. Il utilise une source laser amplifiée délivrant des impulsions à 1,55 eV, d'énergie 200 μ J et de durée 130 fs, avec un taux de répétition de 5 kHz. La sonde est constituée d'un continuum de lumière blanche généré en focalisant sur une lame de saphir des impulsions de quelques microjoules. Après filtrage du fondamental, le spectre obtenu s'étend de 1,6 eV à 2,8 eV et présente une très bonne stabilité temporelle. L'emploi d'une voie de référence permet de détecter des transmissions différentielles de l'ordre du pour mille.

Nous avons étudié deux aspects de l'influence de la fraction volumique en or sur la réponse optique non-linéaire de matériaux Au:SiO₂. Pour cela, une série de films minces nanocomposites de différentes concentrations a été élaborée au laboratoire par pulvérisation cathodique radiofréquence.

Nous avons tout d'abord mis en évidence la modification dans ces matériaux des interactions électromagnétiques entre particules suite à une excitation subpicoseconde. Outre le signal habituellement détecté de part et d'autre du seuil des transitions interbandes (que le milieu soit dilué ou non), la transmission différentielle expérimentale normalisée par la quantité de métal présente une non-linéarité dans le rouge, à notre connaissance jamais reportée dans la littérature. Nous avons montré que son existence tient au fait que l'impulsion pompe excite sélectivement les particules sensibles aux interactions électromagnétiques avec leurs voisines et dont la RPS est décalée vers le rouge. L'augmentation de l'amplitude de la non-linéarité avec la concentration confirme cette analyse.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration sur les échanges thermiques au sein du matériau. Le modèle développé par M. Rashidi-Huyeh au cours de sa thèse prédit un ralentissement de la relaxation lorsque la concentration augmente [6]. Nous

avons réalisé des expériences pompe-sonde sur nos échantillons pendant les premières centaines de picosecondes. Il ressort de cette étude que les temps de relaxation de la transmission différentielle sont principalement gouvernés par l'échauffement inhomogène des particules qui résulte de l'excitation sélective induite par l'impulsion pompe. Nous avons aussi mis en évidence la nécessité de tenir compte du régime balistique pour décrire le transport thermique au sein de la matrice dans nos échantillons.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux et des conclusions qui en ressortent met en lumière l'apport que constituerait l'étude de milieux nanocomposites présentant un arrangement périodique à deux ou trois dimensions des particules. Cela permettrait de s'affranchir de l'excitation sélective d'une catégorie spécifique de configurations morphologiques. De plus, comme nous l'avons indiqué à la fin du chapitre 4, le contrôle de la distance entre particules faciliterait l'étude du transport thermique sur des distances de quelques nanomètres. La collaboration initiée au cours de ma thèse avec le LPN à Marcoussis a abouti il y a quelques semaines à l'élaboration par lithographie électronique de super-réseaux organisés à deux dimensions. Il sera donc intéressant d'étudier par spectroscopie pompe-sonde la réponse optique non-linéaire de ces matériaux, tant du point de vue des interactions électromagnétiques entre particules que du transport thermique dans la matrice.

Le dispositif expérimental actuel donne accès à la dynamique de la transmission différentielle. Dans quelques mois, un amplificateur paramétrique optique (OPA) sera inséré sur le trajet de la pompe afin de pouvoir accorder l'énergie de ses photons sur un large spectre. Cela permettra par exemple de compléter les résultats obtenus sur l'influence des interactions électromagnétiques entre particules. De plus, nous pourrons alors exciter le matériau à une énergie plus proche de la RPS moyenne et donc accroître l'amplitude de la perturbation induite. Il en résultera un meilleur rapport signal-sur-bruit. Il est aussi prévu d'améliorer ce dernier en nous dotant d'une nouvelle caméra CCD avec une vitesse d'acquisition plus rapide. Enfin, il serait intéressant de pouvoir déterminer expérimentalement la modification des parties réelle et imaginaire de l'indice complexe du matériau. Les perspectives de développement expérimentaux évoqués au début du chapitre 3 sont en cours de réalisation et permettront à terme d'accéder à ces deux quantités.

D'autre part, notre équipe travaille depuis quelques mois, en collaboration avec S. Volz de l'Ecole Centrale de Paris, sur un modèle prenant en compte le régime balistique pour décrire les échanges thermiques à l'interface particule/matrice. Des résultats préliminaires ont montré le rôle crucial joué par ce mécanisme lorsque l'on s'intéresse au transport des phonons sur seulement quelques nanomètres. Les premiers résultats montrent que l'abandon de la loi de Fourier au profit de la prise en compte du transport balistique et de la durée de vie finie des phonons résulte en un ralentissement considérable des échanges thermiques. Ils devront être confirmés par des expériences *ad hoc*.

Bibliographie

- [1] G. Mie. Beitrage zur Optic Truber Medien, Speziell Kolloidaler Metallosungen. *Ann. Phys. (Leibzig)*, **25** : 377, 1908.
- [2] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis. Optical nonlinearities of small metal particles : surface-mediated resonance and quantum size effects. *J. Opt. Soc. Am. B*, **3** : 1647–1655, 1986.
- [3] H. Ditlbacher, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles. *Opt. Lett.*, **25** : 563–565, 2000.
- [4] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, and J. L. West. Ultrafast electron relaxation via breathing vibration of gold nanocrystals embedded in a dielectric medium. *PNAS*, **100** : 13549–13554, 2003.
- [5] D. Prot, D. B. Stout, J. Lafait, N. Pinçon, B. Palpant, and S. Debrus. Local electric field enhancements and large third order optical nonlinearity in nanocomposite materials. *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, **4** : S99–S102, 2002.
- [6] M. Rashidi-Huyeh. *Influence des effets thermiques sur la réponse optiques de matériaux nanocomposites métal-diélectrique*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2006.
- [7] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor. Electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, **46** : 13592–13595, 1992.
- [8] N. Egede Christensen and B. O. Seraphin. Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold. *Phys. Rev. B*, **4** : 3321–3344, 1971.
- [9] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, **6** : 4370–4379, 1962.
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt Saunders International Editions, 1976.
- [11] J. M. Ziman. *Electrons and phonons*. Clarendon Press, Oxford, 1960.
- [12] E. D. Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, 1985.
- [13] R.N. Gurzhi. Mutual electron correlations in metal optics. *Sov. Phys. JETP*, **35** : 673, 1959.
- [14] C. Voisin. *Etude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques*, Thèse de l'Université Paris XI - Orsay, 2001.
- [15] J. B. Smith and H. Ehrenreich. Frequency dependence of the optical relaxation time in metals. *Phys. Rev. B*, **25** : 923–930, 1982.

- [16] M.-L. Thève. Investigation of the Optical Properties of Au by Means of Thin Semitransparent Films. *Phys. Rev. B*, **2** : 3060–3078, 1970.
- [17] M. Guerrisi, R. Rosei, and P. Winsemius. Splitting of the interband absorption edge in Au. *Phys. Rev. B*, **12** : 557–563, 1975.
- [18] H. Ehrenreich and H. R. Philipp. Optical Properties of Ag and Cu. *Phys. Rev.*, **128** : 1622–1629, 1962.
- [19] J. M. Ziman. *Principles of the theory of solids*. University Press of Cambridge, 1969.
- [20] B. Palpant. *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : étude expérimentale et interprétation théorique*, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon I, 1998.
- [21] J. D. Jackson. *Electrodynamique classique*, 3^{ème} édition. Dunod, Paris, 2001.
- [22] C. F. Bohren and D. P. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, New York, 1983.
- [23] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [24] A. Kawabata and R. Kubo. Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma Resonance Absorption. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21** : 1765–1772, 1966.
- [25] P. Apell and D. R. Penn. Optical Properties of Small Metal Spheres : Surface Effects. *Phys. Rev. Lett.*, **50** : 1316–1319, 1983.
- [26] A. Liesch. Effects of confinement on the electron and lattice dynamics in metal nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **48** : 11317–11328, 1993.
- [27] E. Anno. d-band broadening of noble-metal particles. *Surf. Sci.*, **260** : 245–249, 1992.
- [28] S. Berthier. *Optique des milieux composites*. Polytechnica, 1993.
- [29] J. C. Maxwell Garnett. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **203** : 385, 1904.
- [30] Y. Hamanaka, J. Kuwabata, I. Tanahashi, S. Omi, and A. Nakamura. Ultrafast electron relaxation via breathing vibration of gold nanocrystals embedded in a dielectric medium. *Phys. Rev. B*, **63** : 104302, 2001.
- [31] P. Grua, J. P. Morreeuw, H. Bercegol, G. Jonusauskas, and F. Vallée. Electron kinetics and emission for metal nanoparticles exposed to intense laser pulses. *Phys. Rev. B*, **68** : 35424, 2003.
- [32] Majid Rashidi-Huyeh and Bruno Palpant. Thermal response of nanocomposite materials under pulsed laser excitation. *J. Appl. Phys.*, **96** : 4475–4482, 2004.
- [33] C.-K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. Femtosecond investigation of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, **48** : 12365–12368, 1993.
- [34] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, **50** : 15337–15348, 1994.

- [35] Rogier H. M. Groeneveld, Rudolf Sprik, and Ad Lagendijk. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au. *Phys. Rev. B*, **51** : 11433–11445, 1995.
- [36] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée, and C. Flytzanis. Nonequilibrium Electron Interactions in Metal Films. *Phys. Rev. Lett.*, **81** : 922–925, 1998.
- [37] Guray Tas and Humphrey J. Maris. Electron diffusion in metals studied by picosecond ultrasonics. *Phys. Rev. B*, **49** : 15046–15054, 1994.
- [38] C. Suárez, W. E. Bron, and T. Juhasz. Dynamics and Transport of Electronic Carriers in Thin Gold Films. *Phys. Rev. Lett.*, **75** : 4536–4539, 1995.
- [39] Vitalyi E. Gusev and Oliver B. Wright. Ultrafast nonequilibrium dynamics of electrons in metals. *Phys. Rev. B*, **57** : 2878–2888, 1998.
- [40] D. Pines and P. Nozières. *The theory of quantum liquids, vol. I : normal Fermi liquids*. W. A. Benjamin Inc., New York, 1966.
- [41] P. B. Allen. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys. Rev. Lett.*, **59** : 1460–1463, 1987.
- [42] I. I. Mazin, E. M. Savitskii, and Y. A. Uspenskii. Electron-phonon effects in 4d metals : calculation of coupling constant and resistivity. *J. Phys. F : Met. Phys.*, **14** : 167–174, 1990.
- [43] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **64** : 2172–2175, 1990.
- [44] J. Lermé, G. Celep, M. Broyer, E. Cottancin, M. Pellarin, A. Arbouet, D. Christofilos, C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti, and F. Vallée. Effects of confinement on the electron and lattice dynamics in metal nanoparticles. *Eur. Phys. J. D*, **34** : 199–204, 2005.
- [45] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals. *Phys. Rev. B*, **61** : 16956–16966, 2000.
- [46] R. Rosei. Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : Theory. *Phys. Rev. B*, **10** : 474–483, 1974.
- [47] M. Perner. *Optische Untersuchung der Elektronen- und Gitterdynamik in Edelmetall-Nanopartikeln*, Thèse, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999.
- [48] H. Ehrenreich and M. H. Cohen. Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem. *Phys. Rev.*, **115** : 786–790, 1959.
- [49] F. Castro and B. Nabet. Numerical computation of the complex dielectric permittivity using Hilbert transform and FFT techniques. *J. Franklin Inst.*, **336** : 53–64, 1999.
- [50] J.-Y. Bigot, V. Halté, J.-C. Merle, and A. Daunois. Electron dynamics in metallic nanoparticles. *Chem. Phys.*, **251** : 181–203, 2000.
- [51] V. Halté, J.-Y. Bigot, B. Palpant, M. Broyer, B. Prével, and A. Pérez. Size dependence of the energy relaxation in silver nanoparticles embedded in dielectric matrices. *Appl. Phys. Lett.*, **75** : 3799–3801, 1999.

- [52] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer. Electron-Phonon Scattering in Metal Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, **90** : 177401, 2003.
- [53] T. V. Shahbazyan, I. E. Perakis, and J.-Y. Bigot. Size-Dependent Surface Plasmon Dynamics in Metal Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **81** : 3120–3123, 1998.
- [54] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer. Size-Dependent Electron-Electron Interactions in Metal Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **85** : 2200–2203, 2000.
- [55] E. D. Belotskii and P. M. Tomchuk. Surface electron-phonon energy exchange in small metallic particles. *Int. J. Electron.*, **73** : 955–957, 1992.
- [56] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov. Relaxation between electrons and crystalline lattices. *Sov. Phys. JETP*, **4** : 173, 1957.
- [57] G. Chen. Ballistic-Diffusive Equations for Transient Heat Conduction From Nano to Macro-scales. *J. Heat Transfer*, **124** : 320–328, 2002.
- [58] G. Chen. Nonlocal and Nonequilibrium Heat Conduction in the Vicinity of Nanoparticles. *J. Heat Transfer*, **118** : 539–545, 1996.
- [59] N. Del Fatti, A. Arbouet, and F. Vallée. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals. *Appl. phys. B*, **84** : 175–181, 2006.
- [60] C. Janke, M. Först, M. Nagel, H. Kurz, and A. Bartels. Asynchronous optical sampling for high-speed characterization of integrated resonant terahertz sensors. *Opt. Lett.*, **30** : 1405–1407, 2005.
- [61] H. E. Elsayed-Ali, T. Juhasz, G. O. Smith, and W. E. Bron. Femtosecond thermorefectivity and thermotransmissivity of polycrystalline and single-crystalline gold films. *Phys. Rev. B*, **43** : 4488–4491, 1991.
- [62] J.-M. Halbout and C. L. Tang. Femtosecond interferometry for nonlinear optics. *Appl. Phys. Lett.*, **40** : 765–767, 1982.
- [63] E. Tokunaga, A. Terasaki, and T. Kobayashi. Frequency-domain interferometer for femtosecond time-resolved phase spectroscopy. *Opt. Lett.*, **17** : 1131–1133, 1992.
- [64] Y. Li, G. Eichmann, and R. R. Alfano. Pulsed-mode laser Sagnac interferometry with applications in nonlinear optics and optical switching. *Appl. Opt.*, **25** : 209–214, 1986.
- [65] K. Misawa and T. Kobayashi. Femtosecond Sagnac interferometer for phase spectroscopy. *Opt. Lett.*, **20** : 1550–1552, 1995.
- [66] H. Kano, K. Misawa, and T. Kobayashi. Periodic structures in difference phase and transmission spectra studied by a femtosecond Sagnac interferometer. *Opt. Comm.*, **188** : 1–9, 2001.
- [67] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Opt. Comm.*, **56** : 219–221, 1985.

- [68] R. R. Alfano and S. L. Shapiro. Emission in the Region 400 to 700 nm Via Four-Photon Coupling in Glass. *Phys. Rev. Lett.*, **24** : 584–587, 1970.
- [69] R. R. Alfano and S. L. Shapiro. Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses. *Phys. Rev. Lett.*, **24** : 592–594, 1970.
- [70] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen, and W. J. Tomlinson. Femtosecond white-light continuum pulses. *Opt. Lett.*, **8** : 1–3, 1983.
- [71] A. Brodeur and S. L. Chin. Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16** : 637–650, 1999.
- [72] C. Rullière. *Femtosecond Laser Pulses : Principles and Experiments*. Springer Verlag, 1998.
- [73] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 1992.
- [74] C. Sella, M. Mâaza, B. Pardo, F. Dunsteter, J.C. Martin, and M.C. Sainte Catherine. Microstructure and growth mechanism of PtAl₂O₃ co-sputtered nanocermet films studied by SAXS, TEM and AFM. *Physica A*, **241** : 192–198, 1997.
- [75] N. Pinçon-Roetzinger. *Etude de la réponse optique non-linéaire du troisième ordre de matériaux nanocomposites or/diélectrique*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2002.
- [76] N. Roetzinger-Pinçon, D. Prot, B. Palpant, E. Charron, and Debrus S. Large optical Kerr effect in matrix-embedded metal nanoparticles. *Mat. Sci. and Engin. C*, **19** : 51–54, 2002.
- [77] J.-Y. Bigot, J.-C. Merle, O. Cregut, and A. Daunois. Electron dynamics in cCoppet Metallic Nanoparticles Probed with Femtosecond Optical Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, **75** : 4702–4705, 1995.
- [78] P. K. Jain, W. Qian, and M. A. El-Sayed. Ultrafast Electron Relaxation Dynamics in Coupled Metal Nanoparticles in Aggregates. *J. Phys. Chem. B*, **110** : 136–142, 2006.
- [79] N. Del Fatti. *Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes métalliques massifs et confinés*, Thèse de l'Ecole Polytechnique, 1999.
- [80] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Mennig, M. Schmitt, and H. Schmidt. Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids. *Phys. Rev. Lett.*, **78** : 2192–2195, 1997.
- [81] S.L. Logunov, T.S. Ahmadi, M.A. El-Sayed, J.T. Khoury, and R.L. Whetten. Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **101** : 3713–3719, 1997.

Titre : Dynamique de la réponse optique non-linéaire ultra-rapide d'une assemblée de nanoparticules d'or

Résumé : Les matériaux nanocomposites étudiés sont constitués de nanoparticules d'or dispersées aléatoirement au sein d'une matrice de silice. Ils possèdent une forte réponse optique non-linéaire, qui s'explique par la résonance de plasmon de surface (RPS). Lorsque la fraction volumique en or augmente, les interactions électromagnétiques ainsi que les échanges thermiques entre nanoparticules ne sont plus négligeables. L'étude expérimentale de leur influence peut se faire en utilisant des lasers impulsionsnels.

Nous rappelons tout d'abord les caractéristiques de la réponse optique linéaire de ces matériaux. Puis nous détaillons le modèle numérique qui permet de simuler leur réponse suite à une excitation subpicoseconde. Nous présentons ensuite le dispositif pompe-sonde femtoseconde résolu spectralement développé dans l'équipe pour réaliser les études expérimentales. Enfin, nous mettons en évidence un processus d'excitation sélective dû aux interactions électromagnétiques et dont l'influence domine celle des échanges thermiques entre nanoparticules.

Mots clés : nanoparticules, métaux nobles, optique non-linéaire, pompe-sonde, régime athermal, thermique

Title : Dynamics of the ultrafast nonlinear optical response of gold nanoparticles assemblies

Abstract : Nanocomposite materials considered in this work are made of gold nanoparticles randomly embedded in a silica matrix. They are characterized by a strong nonlinear optical response, due to the surface plasmon resonance (SPR). When the volume fraction in gold increases, electromagnetic interactions and thermal exchanges between nanoparticles are no longer negligible. The experimental study of their influence can be performed using pulsed lasers.

We first recall the characteristics of the linear optical response of these materials. Then we expose the numerical model which allows us to calculate their response following a subpicosecond excitation. We present the spectrally resolved pump-probe femtosecond setup we developed in the team in order to do experimental studies. Finally, we demonstrate a selective excitation process due to electromagnetic interactions and with an influence greater than this thermal exchange between nanoparticles.

Key words : nanoparticles, noble metals, nonlinear optics, pump-probe, athermal regime, thermal

**Institut des NanoSciences de Paris, Université Paris 6 et 7 - UMR 7588, Campus
Boçucicaut - 140, rue de Lourmel 75015 Paris France**