HAL
open science

Propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocomposites métal-diélectrique anisotropes

Jean-Michel Lamarre

To cite this version:

Jean-Michel Lamarre. Propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocomposites métal-diélectrique anisotropes. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008. Français. NNT : . tel-00471600

HAL Id: tel-00471600

https://theses.hal.science/tel-00471600v1

Submitted on 8 Apr 2010

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.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE, AIX-MARSEILLE III

PROPRIÉTÉS OPTIQUES LINÉAIRES ET NON-LINÉAIRES DE NANOCOMPOSITES MÉTAL/DIÉLECTRIQUE ANISOTROPES

JEAN-MICHEL LAMARRE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE,
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
INSTITUT FRESNEL, CNRS UMR 6133

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
ET DU GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
(PHYSIQUE & SCIENCES DE LA MATIÈRE)
JUIN 2008

© Jean-Michel Lamarre, 2008.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE, AIX-MARSEILLE III

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
INSTITUT FRESNEL

Cette thèse intitulée:

PROPRIÉTÉS OPTIQUES LINÉAIRES ET NON-LINÉAIRES DE NANOCOMPOSITES MÉTAL/DIÉLECTRIQUE ANISOTROPES

présentée par: LAMARRE Jean-Michel
en vue de l'obtention des diplômes de: Philosophiæ Doctor et Docteur en Sciences

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph.D., président
M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. LEQUIME Michel, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre
M. MORANDOTTI Roberto, Ph.D., membre

À mes parents.

REMERCIEMENTS

Je profite de ces quelques lignes pour remercier les très nombreuses personnes qui ont contribué à rendre mon doctorat productif, scientifique, ludique, rigoureux, artistique, intéressant... à le rendre possible quoi !

Mon directeur de recherche, le professeur *Ludvik Martinu*, qui m'a offert l'opportunité d'effectuer ce travail de doctorat. Merci d'avoir supervisé mon projet, trouvé les fonds nécessaires et de m'avoir encouragé pendant toutes ces années.

Mon co-directeur de recherche, le professeur *Michel Lequime*, de même que le professeur *Claude Amra* pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire de recherche à Marseille. Ce fut une expérience merveilleuse à bien des égards.

Mes collaborateurs de travail :

- *Franck Billard*, qui m'a montré les rudiments du Z-Scan et qui a passé un temps énorme à aligner le montage, à changer les paramètres et à calculer des parties réelles et imaginaires de champs locaux.
- *Chahineze Harkati*, pour le temps passé à implanter mes échantillons et pour l'analyse des résultats RBS.
- *Zhi Yu*, pour l'aide avec les mesures optiques et les implantations.
- *Reinhard Schwöediauer*, pour m'avoir forcé à pratiquer mon anglais et pour m'avoir aidé à démarrer mon projet.
- *Sjoerd Roorda*, professeur, pour avoir fourni une idée de base essentielle au projet, pour la disponibilité de l'équipement au laboratoire des faisceaux d'ions et les nombreuses discussions fructueuses.

Les techniciens qui ont travaillé à rendre mon projet possible, car une vis bien installée peut faire toute la différence ! Merci à *Francis Turcot* et à *Gilles Jalbert*.

Certains professeurs et chercheurs sans qui mes recherches n'auraient pas pu être effectuées : *Jolanta Sapieha*, pour son enthousiasme sans bornes et ses encouragements constants.
Professeur *Hassan Akhouayri*, pour l'utilisation de l'équipement de son laboratoire d'optique non-linéaire.
Dr. *Dan Dalacu* pour avoir initié le projet.

Je voudrais aussi remercier le personnel des laboratoires de Montréal et de Marseille avec qui j'ai pu partager des tonnes de bons moments et d'autres un peu moins bons. Merci d'avoir enduré mon humour parfois (toujours ? !) douteux. Ce n'est pas parce que vous êtes les derniers dans les remerciements que vous n'avez pas été importants !

De Montréal (en ordre alphabétique de prénom) :

- *Bill Baloukas*, pour ton calme et ton aide artistique.
- *Étienne Bousser*, pour ta culture qui amène une autre perspective.
- *Jean-Philippe Masse*, pour les blitz du midi (Qh4, Mat !) et pour l'aide avec le TEM au $(\text{CM})^2$.
- *Marie-Maude de Denus-Baillargeon*, pour ta grande compréhension et ton oreille attentive.
- *Oleg Zabeida*, pour avoir été le conseiller plasma officiel.
- *Pierre-Luc Girard-Lauriault*, pour avoir été le cuisinier officiel du laboratoire.
- *Richard Verhnes*, pour les discussions philosophiques.
- *Rony Snyders*, pour ne pas m'avoir tué au foot.
- *Stéphane Larouche*, pour avoir été le *débuggeur* officiel en cas de problèmes.

De Marseille, vous m'avez accueilli et accepté dès les premiers jours :

- *David Gachet*, pour avoir su rester simple et persévérant sans jamais te prendre la tête.

– *Jérémie Capoulade*, pour ta bonne humeur et pour ta bonne bouffe.
– *Sébastien Michel*, pour m'avoir enduré dans le bureau pendant l'année au complet et même pendant les fins de semaine à vélo.

Je remercie aussi les autres personnes que j'aurais pu oublier.

Pour terminer, je remercie le CRSNG, le FQRNT de même que le programme de soutien aux cotutelles de doctorat des gouvernements du Québec et de la France pour le financement accordé à ce projet.

RÉSUMÉ

Les matériaux nanocomposites formés à partir de particules métalliques incluses dans une matrice diélectrique présentent des propriétés inusitées que l'on ne retrouve pas dans les matériaux massiques étant donné la taille nanométrique des particules métalliques. Notamment, la résonance des électrons de conduction du métal sous l'excitation d'une lumière incidente, appelée *résonance plasmon de surface* (SPR), donne lieu à l'apparition d'une bande d'absorption dans le visible ayant une influence drastique sur les propriétés optiques du nanocomposite. La position, la largeur et l'amplitude de cette bande d'absorption sont des fonctions complexes des caractéristiques nanostructurales du nanocomposite, notamment : la nature et la concentration du métal, la taille des nanoparticules, leur forme, l'indice de réfraction de la matrice, etc. Spécifiquement, la présence de particules asymétriques, comme par exemple des particules de forme nanoellipsoïdale, permet l'observation de bandes d'absorption SPR multiples résultant en un matériau non-symétrique possédant des propriétés anisotropes.

Dans cette thèse, nous présenterons le développement et l'analyse de techniques avancées de fabrication permettant le contrôle précis de la synthèse d'un nanocomposite formé de nanoparticules d'or incluses dans une matrice de silice. Nous avons développé une technique en trois étapes permettant de fabriquer des couches nanocomposites comprenant des particules de tailles et de formes contrôlées. Ces étapes sont : 1) dépôt hybride pulvérisation/dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, 2) recuits thermiques, 3) irradiation à l'aide d'un faisceau d'ions de haute énergie.

Subséquemment, la performance optique des matériaux fabriqués a été testée par différentes techniques afin d'en évaluer les propriétés linéaires et non-linéaires. Les premières ont été étudiées par ellipsométrie et spectrophotométrie alors que les deuxièmes l'ont été par les techniques P-Scan et Z-Scan. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à la métrologie et au contrôle de l'anisotropie des propriétés du système

nanocomposite formé par faisceau d'ions. Une nouvelle approche de mesure des propriétés optiques non-linéaires anisotropes sera présentée.

Dans ce document, le lecteur retrouvera une description théorique exhaustive des propriétés optiques (linéaires et non-linéaires) des matériaux nanocomposites métal/diélectrique incluant des modèles détaillés pour la description des propriétés de chacun des constituants du nanocomposite : métal (Drude, Lorentz) et diélectrique (Cauchy). Nous documenterons aussi des aspects plus techniques et méthodologiques. Les travaux expérimentaux et théoriques effectués dans le cadre de cette thèse ont été présentés sous forme de plusieurs articles de revue dont voici une brève description.

1- Le premier article décrit la méthode de fabrication des échantillons et leurs propriétés optiques linéaires. La technique utilisée afin de modifier la forme des nanoparticules de sphériques à ellipsoïdales est aussi décrite. Il s'agit de la première utilisation de cette technique pour des échantillons de nanoparticules d'or encapsulées dans une matrice solide. Les détails de la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique et par spectrophotométrie sont discutés. Les propriétés optiques linéaires de ces matériaux mesurées par ces techniques sont présentées. Ces mesures permettent de retrouver les paramètres nanostructuraux de la couche (concentration d'or, taille des particules, épaisseur et rugosité) à partir de l'indice de réfraction complexe de la couche. Nous démontrons l'effet des recuits et de l'irradiation sur les propriétés optiques du système nanocomposite notamment au niveau du contrôle des propriétés de la bande d'absorption SPR.

2- Le deuxième article est centré sur les propriétés optiques non-linéaires des nanocomposites Au/SiO_2. Les techniques de Z-Scan et P-Scan adaptées à la mesure d'échantillons anisotropes sont présentées. La linéarité de la technique P-Scan dans le contexte de mesures à haute puissance d'échantillons nanocomposites est discutée en comparant plusieurs modèles (modèle de la saturation de l'absorption, correction pour l'absorption linéaire, correction pour l'absorption linéaire et non-linéaire). Les échan-

tillons nanocomposites isotropes (sphères) et anisotropes (ellipsoïdes) sont mesurés par les techniques Z-Scan et P-Scan. La mesure d'absorption non-linéaire anisotrope est démontrée et un modèle géométrique simple est proposé afin d'en expliquer l'origine.

3- Le troisième article traite d'améliorations apportées au modèle traditionnel de la réponse non-linéaire des échantillons nanocomposites afin de pouvoir tenir compte d'échantillons à fortes concentrations en or et/ou présentant des particules de formes anisotropes. Le modèle modifié pour de fortes concentrations d'or est comparé au modèle traditionnellement utilisé. L'introduction du facteur de dépolarisation dans le calcul de la susceptibilité non-linéaire effective du nanocomposite permet d'ajouter un paramètre relié à la géométrie des nanoparticules. L'effet de chaque paramètre du modèle est évalué (concentration du métal, constante diélectrique du métal, constante diélectrique de la matrice, susceptibilité non-linéaire du métal). L'utilisation de ce modèle amélioré pour prédire les propriétés d'échantillons réels de différentes géométries est discutée notamment dans le contexte des résultats présentés dans l'article précédent de cette thèse.

ABSTRACT

Nanocomposite materials based on metal particles embedded in a dielectric matrix present, due to the nanometric size of the metal particles, unusual properties which cannot be found in bulk materials. Most notably, the conduction electron resonance in the presence of incident light excitation, so-called *surface plasmon resonance* (SPR), gives rise to an absorption band in the visible which have a drastic impact on the optical properties of the nanocomposite. The position, the width and the amplitude of this absorption band are complex functions of the nanostructural characteristics of the nanocomposite such as: the kind and concentration of metal, the nanoparticles size and shape, the refractive index of the matrix, etc. Specifically, the presence of asymmetric particles, like nanoellipsoids for example, allows for the observation of multiple SPR absorption bands resulting in a non-symmetric material with anisotropic properties.

In this thesis, we will present the development and the analysis of advanced fabrication techniques allowing the precise control of the synthesis of nanocomposites formed of gold nanoparticles embedded in a silica matrix. We have developed a three-step technique allowing us to fabricate nanocomposite films with particles of controlled size and shape. These steps are the following: 1) hybrid deposition sputtering/ plasma-enhanced chemical vapor deposition, 2) thermal annealing, 3) high energy heavy ion irradiation.

Subsequently, the optical performance of the fabricated materials was tested by different techniques to evaluate their linear and nonlinear properties. The former were studied using ellipsometry and spectrophotometry while the latter were evaluated by the P-Scan and Z-Scan techniques. More particularly, we devoted a lot of time to the metrology and control of the anisotropic properties of the nanocomposite system formed by ion irradiation. A new approach developed to measure anisotropic

nonlinear optical properties will be presented.

In this document, the lector will find an exhaustive theoretical description of the optical properties (linear and nonlinear) of metal/dielectric nanocomposites including detailed models for the description of the properties of each constituents of the nanocomposite: metal (Drude, Lorentz) and dielectric (Cauchy). This thesis will also documents more technical and methodological aspects. The experimental and theoretical works performed during this thesis have been presented in the form of several journal papers that we will describe shortly here.

1- The first paper describe the sample fabrication method and their linear optical properties. The modification technique used to change the particles from spheres to ellipsoids is described. This is the first use of this technique for samples with gold particles embedded in a solid matrix. The details of the ellipsometric and spectrophotometric characterization are discussed and the linear optical properties of these materials measured by these techniques are presented. These measurements allow to find the nanostructural parameters of the layer (gold concentration, particle size, thickness and surface roughness) from the complex refractive index of the layer. We demonstrate the effect of the annealing and the irradiation on the optical properties of the nanocomposite system notably on the control of the characteristics of the SPR absorption band.

2- The second paper is focused on the nonlinear optical properties of Au/SiO_2 nanocomposites. P-Scan et Z-Scan techniques adapted for the measurements of anisotropic samples are described. The P-Scan technique linearity in the context of high power measurements of nanocomposite samples is discussed by comparing several models (model of saturable absorption, correction for linear absorption, correction for linear and nonlinear absorption). Isotropic (spheres) and anisotropic (nanoellipsoids) nanocomposite samples were measured by the Z-Scan and P-Scan techniques. The measurement of anisotropic saturable absorption is demonstrated and a simple

geometric model is proposed.

3- The third paper is dealing with improvements to the currently used model of the nonlinear response of nanocomposite samples. Those modifications allows to model high metal concentrations samples and/or samples containing anisotropic particles. The modified model for high gold concentration is compared to the traditional model. The introduction of the depolarization factor in the calculation of the effective nonlinear susceptibility of nanocomposite allows the addition a parameter which depends on the geometry of the nanoparticles. The effect of each parameter of the model is evaluated (metal concentration, metal dielectric constant, matrix dielectric constant, metal nonlinear susceptibility). The use of this improved model for the prediction of real samples properties is discussed notably in the context of the results introduced in the preceding paper presented in this thesis.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iv

REMERCIEMENTS v

RÉSUMÉ viii

ABSTRACT xi

TABLE DES MATIÈRES xiv

LISTE DES TABLEAUX xx

LISTE DES FIGURES xxiii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xxix

LISTE DES ANNEXES xli

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Les premières études 2

1.2 Procédés de fabrication 4

1.3 Applications 5

1.4 Définition du projet 7

1.4.1 Objectif général 8

1.4.2 Objectifs spécifiques 9

1.4.3 Hypothèses 9

1.5 Organisation de la thèse 9

CHAPITRE 2 PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES NANOCOMPOSITES AU/SIO_2 13

2.1 Propriétés optiques linéaires 13
2.1.1 Propriétés optiques de la silice 15
2.1.2 Propriétés optiques de l'or 16
2.1.2.1 Modèle de Drude 17
2.1.2.2 Oscillateurs de Lorentz 23
2.1.2.3 Effets de taille finie 26
2.1.3 Modèles de Mie et de Gans 27
2.1.4 Théories pour les milieux effectifs isotropes 33
2.1.4.1 Modèle de Maxwell-Garnett 35
2.1.4.2 Modèle de Bruggeman 37
2.1.5 Modèle pour les milieux effectifs anisotropes 38
2.1.6 Condition de résonance SPR 40
2.2 Propriétés optiques non-linéaires 45
2.2.1 Polarisation non-linéaire 47
2.2.2 Indice de réfraction et absorption non-linéaire 50
2.2.3 Absorption saturable 53
2.2.4 Matériau non-centrosymétrique 55
2.2.5 Matériau centrosymétrique 59
2.2.6 Susceptibilité non-linéaire de la silice 63
2.2.6.1 Modélisation de l'indice et de l'absorption non-linéaire du SiO_2 64
2.2.6.2 Études expérimentales de la susceptibitilité non-linéaire du SiO_2 65
2.2.7 Susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 de l'or 66
2.2.7.1 Valeurs de la susceptibilité non-linéaire de l'or dans la littérature 72
2.2.8 Autres effets 73
2.2.8.1 Électrostriction 74

2.2.8.2 Effets thermiques 75
2.2.9 Susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 des nanocomposites métal/diélectrique 76
2.2.9.1 Figure de mérite 80
2.2.9.2 Valeurs de la susceptibilité non-linéaire des nanocomposites or/silice dans la littérature 81

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE 90
3.1 Fabrication des couches nanocomposites métal/diélectrique 90
3.1.1 Pulvérisation 91
3.1.2 PECVD 92
3.1.3 Dépôt hybride PECVD/pulvérisation 93
3.1.4 Recuits thermiques 96
3.1.4.1 Mûrissement d'Ostwald 97
3.1.4.2 Modèle de croissance pour les nanoparticules 98
3.1.4.3 Température de fusion en fonction de la taille des nanoparticules 100
3.1.5 Irradiation à l'aide du faisceau d'ions à haute énergie 101
3.1.5.1 Mécanismes de déformation des nanoparticules . . . 102
3.2 Caractérisation des échantillons 103
3.2.1 Transmission optique 104
3.2.1.1 Mesure de la transmission optique 105
3.2.2 Spectroscopie ellipsométrique 106
3.2.2.1 Caractérisation ellipsométrique des échantillons nanocomposites 106
3.2.3 Z-Scan et P-Scan 108
3.2.3.1 Modélisation de l'indice non-linéaire d'échantillons de faible épaisseur 109
3.2.3.2 Modélisation de l'absorption non-linéaire 111

3.2.3.3 Méthode P-Scan 112
3.2.3.4 Montage expérimental pour les mesures Z-Scan et P-Scan 113
3.2.3.5 Technique alternative : mélange dégénéré à 4 ondes . 114
3.2.4 Microscopie électronique en transmission 115
3.2.5 Techniques de caractérisation complémentaires 116

CHAPITRE 4 FABRICATION ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES LINÉAIRES DE NANOCOMPOSITES AU/SIO_2 118
4.1 Article 1: Optical and microstructural properties of nanocomposite Au/SiO_2 films containing particles deformed by heavy ion irradiation 119
4.1.1 Introduction 120
4.1.2 Sample preparation and characterization 121
4.1.2.1 Film fabrication 121
4.1.2.2 Optical characterization 122
4.1.2.3 Complementary microstructural characterization . . 125
4.1.3 Results and discussion 125
4.1.4 Conclusions 133

CHAPITRE 5 PROPRIÉTÉS OPTIQUES NON-LINÉAIRES DE NANOCOMPOSITES AU/SIO_2 134
5.1 Article 2: Anisotropic nonlinear optical absorption of gold nanorods in a silica matrix 135
5.1.1 Introduction 136
5.1.2 Film fabrication 139
5.1.3 Origins of gold nanocomposites nonlinear response 140
5.1.4 Third-order nonlinear optical characterization by Z-Scan and P-Scan techniques 142
5.1.5 Results and discussion 146

5.1.5.1 Linear optical characteristics 146
5.1.5.2 Nonlinear absorption properties of gold spherical nanoparticles 148
5.1.5.3 Nonlinear absorption properties of gold nanorods . . 150
5.1.6 General discussion 154
5.1.6.1 Comparison with published data 154
5.1.6.2 Analysis of the P-Scan technique linearity 155
5.1.7 Conclusions 158

CHAPITRE 6 CALCULS THÉORIQUES DE CHAMPS LOCAUX APPLIQUÉS AUX PROPRIÉTÉS NON-LINÉAIRES DE NANO-COMPOSITES ANISOTROPES 160
6.1 Article 3: Local field calculations of the anisotropic nonlinear absorption coefficient of aligned gold nanorods embedded in silica 161
6.1.1 Introduction 162
6.2 Anisotropic local field model 164
6.2.1 Anisotropic medium and $p \ll 1$ 164
6.2.2 Anisotropic medium and large p 167
6.3 Numerical calculations 168
6.3.1 Framework 168
6.3.2 Comparison of the models for small and large p values 171
6.3.3 Effect of the metal volume concentration p 173
6.3.4 Effect of the metal dielectric constant ϵ_m 176
6.3.4.1 Effect of the real part of the metal dielectric constant $\Re e\{\epsilon_m\}$ 176
6.3.4.2 Effect of the imaginary part of the metal dielectric constant $\Im m\{\epsilon_m\}$ 177
6.3.5 Effect of the matrix dielectric constant ϵ_d 177
6.3.6 Effect of the ratio between $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$ and $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ 181

6.4 Application for anisotropic nanocomposite films containing gold nanorods 186
6.5 Conclusions 191

CHAPITRE 7 CONCLUSION 193
7.1 Fabrication et propriétés optiques linéaires 193
7.2 Propriétés optiques non-linéaires 194
7.3 Perspectives et étapes subséquentes 196
7.3.1 Fabrication, irradiation et optique linéaire 196
7.3.2 Optique non-linéaire 197
7.3.3 Perspectives 198

ANNEXES 221

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1 Liste des publications de l'auteur. 11

TABLEAU 2.1 Facteur d'élargissement (A_d) calculé par différentes théories. . 23

TABLEAU 2.2 Conditions et fréquences de résonance SPR dans le vide pour différentes géométries. 42

TABLEAU 2.3 Valeurs mesurées du $\chi^{(2)}$ et du $\chi^{(3)}$ de différentes formes de silice. 66

TABLEAU 2.4 Valeurs mesurées de l'indice non-linéaire, n_2, de la silice. . . . 67

TABLEAU 2.5 Valeurs estimées de chacune des contributions électroniques au $\chi^{(3)}$ de l'or. 71

TABLEAU 2.6 Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ de l'or. 73

TABLEAU 2.7 Propriétés thermiques de l'eau, de l'air et de la silice fondue. . 76

TABLEAU 2.8 Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Au/SiO_2. 83

TABLEAU 2.9 Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Au colloïdes, molécules et particules. (* = nanoellipsoïdes) 84

TABLEAU 2.10 Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Au/diélectrique autres matrices. 85

TABLEAU 2.11 Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Ag/diélectrique. (* = nanoellipsoïdes) 86

TABLEAU 2.12 Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Ag et Pt colloïdes. 87

TABLEAU 2.13 Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Cu/diélectrique. 88

TABLEAU 2.14 Nombre de travaux pour chaque durée d'impulsion laser pour chacun des matériaux. 89

TABLEAU 3.1 Conditions de dépôt pour une couche NC Au/SiO_2 typique. . . 96

TABLEAU 3.2 Point de fusion en fonction du rayon, Lewis *et al.* (1997). . . . 101

TABLEAU 3.3 Résumé des principales conditions d'irradiation pour un échantillon typique. 102

TABLEAU 3.4 Principales étapes de caractérisation par ellipsométrie. 107

TABLEAU 3.5 Paramètres optimisés pour les différents modèles lors de la mesure ellipsométrique 108

TABLEAU 3.6 Paramètres du laser utilisé. 113

TABLEAU 3.7 Liste des appareils de mesure utilisés. 114

TABLE 5.1 Values measured for different sample orientation. 152

TABLE 5.2 Effective intensity factors along the GNR principal axis. 152

TABLE 6.1 Gold dielectric permittivity, ϵ_m, measured at 532 nm by several authors. In most cases, interpolation was used in order to extract the value at 532 nm. 169

TABLE 6.2 List of the simulation parameters. All parameters are taken for $\lambda = 532$ nm. 170

TABLE 6.3 Calculated and experimental nonlinear absorption ratios. . . . 189

TABLEAU I.1 Condition de résonance pour une nanoparticule et une interface. 221

TABLEAU II.1 Propriétés diverses de l'or. 226

TABLEAU III.1 Propriétés optiques de l'or tirées de Palik. 228

TABLEAU III.2 Propriétés optiques de l'argent tirées de Palik. 230

TABLEAU III.3 Propriétés optiques du cuivre tirées de Palik. 232

TABLEAU III.4 Équations de modélisation de $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ pour l'or, pour l'argent et pour le cuivre en fonction de λ. 234

TABLEAU V.1 Conversion entre le système CGS et le système S.I. 237

TABLEAU VI.1 Liste des anneaux de diffraction indexés. 240

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1 Coupe de Lycurgus. 3

FIGURE 1.2 Taille relative des particules d'or préparées dans cette thèse par rapport à des structures biologiques connues. 3

FIGURE 1.3 Pierres décoratives en oxyde de zirconium recouvertes d'un revêtement nanocomposite Au/SiO_2. 6

FIGURE 2.2 $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ et $\Im\mathrm{m}\{\epsilon_m\}$ de l'or calculés selon le modèle de Drude. . 20

FIGURE 2.3 Modèle de Drude dépendant de la taille des nanoparticules. . . 22

FIGURE 2.4 $\Re\mathrm{e}\{\epsilon\}$ et $\Im\mathrm{m}\{\epsilon\}$ calculés pour un oscillateur de Lorentz. . . . 25

FIGURE 2.5 Absorption de nanoparticules d'or dans une matrice de silice calculée à l'aide de l'équation de Mie simplifiée. 30

FIGURE 2.6 Facteur de dépolarisation calculé en fonction de l'excentricité. 33

FIGURE 2.7 Absorption de nanoparticules d'or dans une matrice de silice calculée à l'aide de l'équation de Maxwell-Garnett. 36

FIGURE 2.8 Absorption de nanoparticules d'or dans une matrice de silice calculée à l'aide de l'équation de Bruggeman. 38

FIGURE 2.9 Orientation des particules pour la simulation de l'absorption. . 40

FIGURE 2.10 Bandes d'absorption SPR d'un NC formé de nanoparticules de forme ellipsoïdale calculées à partir de l'équation de Maxwell-Garnett généralisée. 41

FIGURE 2.11 Positions spectrales des bandes d'absorption SPR relatives au grand et au petit axe d'une particule d'or de forme ellipsoïdale. 44

FIGURE 2.12 Position du centre de la bande d'absorption SPR pour différents métaux (or, argent, cuivre) en fonction de la constante diélectrique de la matrice. 45

FIGURE 2.13 Coefficient d'absorption normalisé, α, calculé par le modèle d'absorption saturable. 54

FIGURE 2.14 Schéma de la structure de bande de l'or. 68

FIGURE 2.15 Facteur de champ local f. 78

FIGURE 2.16 Facteur de champ local $f^2 |f|^2$. 79

FIGURE 2.17 Facteur de champ local en fonction du facteur de dépolarisation. 80

FIGURE 3.1 Schéma du montage PECVD. 95

FIGURE 3.2 Courbe Z-Scan typique. 111

FIGURE 3.3 Courbe d'absorption non-linéaire typique. 112

FIGURE 3.4 Photographie TEM haute résolution d'une partie d'une nanoparticule d'or. 116

Figure 4.1 Illustration of the film preparation steps, evolution of the particle size and shape, and corresponding microstructural models. 121

Figure 4.2 Examples of spectral dependence of the ellipsometric angles Ψ and Δ. 126

Figure 4.3 Evolution of SPR upon annealing. 127

Figure 4.4 Transmission spectra for a 1 vol. % gold-containing SiO_2. . . . 128

Figure 4.5 SPR shift as a function of dose for 3 different gold concentrations ($p = 0.5$ vol. %, 1 vol. % and 2 vol. %). 131

Figure 4.6 Optical measurements of the SPR shift after second annealing. 132

Figure 5.1 Cross-section schematic representation of the sample modification by ion beam irradiation at a $\Psi = 45°$ angle. 140

Figure 5.2 Cross-section bright field TEM pictures of gold nanocomposite samples (annealed and irradiated). 141

Figure 5.3 Experimental setup for P-Scan and Z-Scan measurements. . . 145

Figure 5.4 Schematic representation of the polarization dependent measurements. 147

Figure 5.5 Linear transmission spectra for GNS and GNR. The vertical line indicates the NLO measurement wavelength. 147

Figure 5.6 P-scan measurements on GNS sample. Linear fit of the slope yielded a nonlinear absorption coefficient α_2 of $-4.8 \pm 1.1 \times 10^{-2}$ cm/W. 148

Figure 5.7 Z-Scan measurements on GNS samples. The value of the nonlinear coefficient used as fit-parameter (full line) is obtained from the P-Scan measurements. 149

Figure 5.8 Normalized transmittance of the GNS sample. Solid line - linear transmission; Dashed line - nonlinear + linear transmission. . 149

Figure 5.9 P-scan measurements for GNR performed with a polarization angle θ_{pol} varying between 0° and 90° by steps of 15°. The measurements were normalized and linearly fitted to extract the nonlinear absorption coefficient α_2. 151

Figure 5.10 Nonlinear absorption coefficient α_2 plotted as a function of the polarization angle θ_{pol} (see Figure 5.4 for the geometry). . . . 151

Figure 5.11 Plot of the effective intensity along each principal axis of the GNR as a function of the polarization angle. 153

Figure 5.12 Simulated P-Scan curves for different models (SAM, L_{eff} model and linear and nonlinear correction model). 157

Figure 6.1 Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ as a function of L_j. Dotted curves: low p model (equations 6.14 and 6.15). Solid curves: high p model (equations 6.22 and 6.23) for p values of 1 vol. %, 2 vol. %, 5 vol. % and 10 vol. %. For p values exceeding 1 %, the two models' predictions are clearly different. 172

Figure 6.2 Model predictions for normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ as a function of L_j for p values varying from 0 to 20 vol. % by increments of 2 vol. %. 174

Figure 6.3 Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ as a function of p for different L_j values. 175

Figure 6.4 Model predictions for normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ as a function of L_j for $\Re e\{\epsilon_m\}$ values varying from -7 to -3 by increments of 0.4. 178

Figure 6.5 Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ as a function of $\Re e\{\epsilon_m\}$ for different L_j values. 179

Figure 6.6 Model predictions for normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ as a function of L_j for $\Im m\{\epsilon_m\}$ values varying from 1 to 3 by increments of 0.2. 180

Figure 6.7 Model predictions for normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ as a function of L_j for n_d values varying from 1.33 to 1.63 by increments of 0.02. 182

Figure 6.8 Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ as a function of n_d for different L_j values. 183

Figure 6.9 Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\}$ plotted as a function of L_j for different values of the $\Im m\{\chi^{(3)}_m\}/\Re e\{\chi^{(3)}_m\}$ ratio. 185

Figure 6.10 Depolarization factors for the LA (L_{LA}) and SA (L_{SA}) as a function of the axis ratio. 186

Figure 6.11 Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff,j}}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff,j}}\}$ plotted as a function of L_j according to equations 6.22 and 6.23 using $\epsilon_d = 2.1316$, $\Re e\{\epsilon_m\} = -6.508$, $\Im m\{\epsilon_m\} = 1.71$, $p = 0.2$, $\Im m\{\chi^{(3)}_m\} = 5$, and $\Re e\{\chi^{(3)}_m\} = -1$. 189

Figure 6.12 Difference between normalized $\chi^{(3)}_{\text{eff,j}}$ values for the long and short axes as a function of the axis ratio. $\Re e$ and $\Im m$ labels represent the real and imaginary parts of the difference. 190

FIGURE III.1 $\Re\text{e}\{\epsilon_m\}$ de l'or. 229

FIGURE III.2 $\Im\text{m}\{\epsilon_m\}$ de l'or. 229

FIGURE III.3 $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ de l'argent. 231

FIGURE III.4 $\Im\mathrm{m}\{\epsilon_m\}$ de l'argent. 231

FIGURE III.5 $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ du cuivre. 233

FIGURE III.6 $\Im\mathrm{m}\{\epsilon_m\}$ du cuivre. 233

FIGURE VI.1 Anneaux de diffraction de l'or tels qu'observés avec une longueur de caméra = 30 cm. 239

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	*Atomic Force Microscopy*, Microscopie à force atomique
CCD	*Charge-Coupled Device*, Système à charge couplée
CGS	Système d'unités basé sur le Centimètre, le Gramme et la Seconde
CRSNG	Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada
DC	*Direct Current*, Courant continu
DFWM	*Degenerate Four-Wave Mixing*, Mélange dégénéré à 4 ondes
EMA	*Effective Medium Approximation*, Approximation des milieux effectifs
ESU	*Electrostatic System of Units*, Système d'unités électrostatiques
FQRNT	Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies
FS	*Fused Silica*, silice fondue
FWM	*Four-Wave Mixing*, Mélange à 4 ondes
GNR	*Gold NanoRods*, Nanotiges d'or
GNS	*Gold NanoSpheres*, Nanosphères d'or
HW	*Half-Wave Plate*, Lame demi-onde
KTP	Phosphate d'oxyde de Potassium-Titane ; $KTiOPO_4$
LA	*Long-Axis*, Axe long ou grand axe
LaRFIS	Laboratoire des revêtements fonctionnels et d'ingénierie de surface
LMFP	*Limited Mean Free Path*, Libre parcours moyen limité
MKS	Système d'unités basé sur le Mètre, le Kilogramme et la Seconde
NC	*Nanocomposite*, Nanocomposite
NLA	*NonLinear Absorption correction model*, Modèle avec correction pour l'absorption non-linéaire
NLO	*Nonlinear Optical*, Optique non-linéaire

NLS	*Optical Nonlinear Susceptibility*, Susceptibilité optique non-linéaire
NSERC	*Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada*
OL	*Optical Limitation*, Limitation optique
OPC	*Optical Phase Conjugation*, Conjugaison de phase optique
PD	*Photodiode*, Photodiode
PECVD	*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*, Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PIPS	*Ion polishing*, Polissage par ions
QSE	*Quantum Size Effect*, Effet quantique de taille
QSL	*Quasi-Static Limit*, Limite quasi-statique
RBS	*Rutherford Back-Scattering*, Rétrodiffusion Rutherford
RF	*Radio-Frequency*, Radio-fréquence
SA	*Short-Axis*, Axe court ou petit axe
SAM	*Two-level Saturable Absorption Model*, Modèle d'absorption saturable à deux niveaux
SE	*Spectroscopic Ellipsometry*, Ellipsométrie spectroscopique
SF	*Spatial Filter*, Filtre spatial
SHG	*Second Harmonic Generation*, Génération de second harmonique
S.I.	Système International d'unités aussi appelé MKS pour mètre, kilogramme et seconde.
SPR	*Surface Plasmon Resonance*, Résonance plasmon de surface
SRIM	*Stopping and Range of Ions in Matter*
TDLDA	*Time-Dependent Local Density Approximation*, Approximation de densité locale dépendante du temps
TEM	*Transmission Electron Microscopy*, Microscopie électronique en transmission
THG	*Third Harmonic Generation*, Génération de troisième harmonique

XRD	*X-Ray Diffraction*, Diffraction des rayons-X
YAG	Yttrium Aluminium Garnet ; $Y_3Al_5O_{12}$

Caractères usuels

a	Longueur du grand axe d'un ellipsoïde
A, A_k	Amplitude d'un oscillateur de Lorentz
A_d	Paramètre d'élargissement du modèle de Drude
A_0	Paramètre du modèle de susceptibilité non-linéaire anisotrope
A_p	Paramètre du modèle de susceptibilité non-linéaire anisotrope
A_r	Rapport entre le long et le petit axe d'un ellipsoïde
a_l	Coefficient de la théorie de Mie
b	Longeur du petit axe d'un ellipsoïde
B, B_k	Paramètre de largeur d'un oscillateur de Lorentz
B_0	Paramètre du modèle de susceptibilité non-linéaire anisotrope
B_p	Paramètre du modèle de susceptibilité non-linéaire anisotrope
b_l	Coefficient de la théorie de Mie
c	Vitesse de la lumière
C_1, C_2, C_3	Constantes du modèle de Cauchy
C_c	Capacité calorifique
d	Épaisseur d'un échantillon ou d'une couche
$\vec{D}$	Vecteur de déplacement diélectrique
D_{diff}	Constante de diffusion
$D_{\text{Au}-\text{SiO}_2}$	Constante de diffusion de l'or dans le SiO_2
e	Charge électrique d'un électron
e_x	Excentricité
E	Champ électrique
E_i^p	Champ électrique incident selon la polarisation p
E_t^p	Champ électrique transmis selon la polarisation p
$E(t)$	Champ électrique dépendant du temps

$E(\omega)$	Champ électrique dépendant de la fréquence angulaire de la lumière
E_{loc}	Champ électrique local
E_0, E_k	Énergie de résonance d'un oscillateur de Lorentz
E_1, E_2, E_3	Facteurs d'amplitudes du champ électrique
E_g	Gap électronique
f	Facteur de champ local
f_j	Facteur de champ local anisotrope (selon l'axe j)
$f(\omega)$	Facteur de champ local dépendant de la fréquence angulaire
f_{SA1}	Facteur de champ local selon le premier petit axe d'un ellipsoïde
f_{SA2}	Facteur de champ local selon le deuxième petit axe d'un ellipsoïde
f_{LA}	Facteur de champ local selon le grand axe d'un ellipsoïde
F_{rap}	Force de rappel électronique
$g_i(\nu)$	Paramètres du modèle de Hache *et al.*
G	Module de cisaillement
G_i	Énergie libre
H	Champ magnétique
H_d	Dureté
$H_j, H_j(\omega, L_j)$	Paramètre du modèle de susceptibilité non-linéaire anisotrope
$\hbar$	Constante de Planck divisée par 2π
I	Intensité de la lumière
I_0	Intensité initiale de la lumière
I_{sat}	Intensité de saturation
$\Im m\{\}$	Partie imaginaire de la quantité entre crochets
J	Densité de courant
k	Partie imaginaire de l'indice de réfraction (coefficient d'extinction)
k_B	Constante de Boltzmann

k_0	Partie imaginaire de l'indice de réfraction linéaire
$\bar{k}_2$	Partie imaginaire de l'indice de réfraction non-linéaire
$\vec{k}$	Vecteur d'onde
K_{sat}	Degré de supersaturation
L	Épaisseur d'un échantillon
L_{eff}	Épaisseur efficace corrigée pour l'absorption linéaire
L_j	Coefficient de dépolarisation selon l'axe j
m	Masse électronique
n	Partie réelle de l'indice de réfraction
n_d	Partie réelle de l'indice de réfraction de la matrice
Δn	Changement d'indice de réfration
n_0	Indice de réfraction linéaire
n_2	Indice de réfraction non-linéaire (intensité)
$\bar{n}_2$	Indice de réfraction non-linéaire (champ électrique)
n_e	Densité électronique
n_i	Nombre d'atomes par îlot
n_{m0}	Indice de réfraction complexe du milieu d'incidence
n_{m1}	Indice de réfraction complexe du milieu d'émergence
N	Nombre d'atomes par unité de volume
N_{dip}	Nombre de dipôles par unité de volume
N_p	Nombre de particules par unité de volume
N_v	Nombre de points polarisables par unité de volume
p	Concentration volumique du métal dans un nanocomposite
p_∞	Concentration métallique à l'interface particule/matrice
p_i	Concentration volumique d'une phase i
p_e	Quantité de mouvement d'un électron

$\vec{p}$	Moment dipolaire d'un point
$\vec{P}$	Polarisation induite (Moment dipolaire total par unité de volume)
$\vec{P}^{\mathrm{Tot}}$	Polarisation induite totale
$\vec{P}^{(i)}(t)$	Polarisation d'ordre i
P^{NL}	Polarisation non-linéaire
P_m^{NL}	Polarisation non-linéaire du métal
$P_{\mathrm{eff},j}^{\mathrm{NL}}$	Polarisation non-linéaire du nanocomposite
P_m	Puissance d'un pulse
Q	Constante de proportionnalité
$\tilde{r}$	Déplacement d'un électron dans le modèle d'un matériau centrosymétrique
$\tilde{r}^{(1)}$, $\tilde{r}^{(2)}$, $\tilde{r}^{(3)}$	Coefficients du déplacement d'un électron dans le modèle d'un matériau centrosymétrique
r_{pp}	Coefficient de réflexion en amplitude pour la polarisation p.
r_{ss}	Coefficient de réflexion en amplitude pour la polarisation s.
r_{ps}	Coefficient de réflexion croisé en amplitude.
r_{sp}	Coefficient de réflexion croisé en amplitude.
R	Rayon d'une particule
R	Coefficient de réflexion en intensité
$R_{\mathrm{surf/vol}}$	Rapport entre la surface et le volume d'une particule
R_{χ_m}	Ratio entre la partie imaginaire et la partie réelle de la susceptibilité optique non-linéaire du métal
$\Re e\{\}$	Partie réelle de la quantité entre crochets
t	Temps
T	Transmission d'un échantillon
t_{01}^{p}	Coefficient de transmission en amplitude pour la polarisation p entre un milieu d'incidence 0 et un milieu émergent 1

t_{01}^{s}	Coefficient de transmission en amplitude pour la polarisation s entre un milieu d'incidence 0 et un milieu émergent 1
T_{01}^{p}	Coefficient de transmission en intensité pour la polarisation p entre un milieu d'incidence 0 et un milieu émergent 1
T_{01}^{s}	Coefficient de transmission en intensité pour la polarisation s entre un milieu d'incidence 0 et un milieu émergent 1
T_{01}^{np}	Coefficient de transmission en intensité non-polarisée entre un milieu d'incidence 0 et un milieu émergent 1
$T(z)$	Transmission d'un échantillon sur le banc Z-Scan
T_A	Température de recuit
T_1	Temps de vie d'un niveau énergétique
T_2	Temps de déphasage
U_x	Potentiel
V_B	Potentiel de polarisation du substrat
V_p	Volume d'une particule
W_0	Rayon d'un faisceau
x	Déplacement (sauf si spécifié autrement)
$x^{(1)}$, $x^{(2)}$, $x^{(3)}$	Termes de déplacement perturbé
z	Direction de propagation du faisceau dans les expériences Z-Scan (sauf si spécifié autrement)
z_0	Distance de Rayleigh

Caractères grecs

α	Coefficient d'absorption
α_0	Coefficient d'absorption linéaire

α_2	Coefficient d'absorption non-linéaire (intensité)
α_2^{SA}	Coefficient d'absorption non-linéaire selon le petit axe d'un ellipsoïde
α_2^{LA}	Coefficient d'absorption non-linéaire selon le grand axe d'un ellipsoïde
α_4	Coefficient d'absorption non-linéaire d'ordre supérieur
α_{cap}	Longueur de capillarité
α_{ext}	Coefficient d'extinction
α_I	Coefficient d'absorption résiduel à haute intensité
α_p	Polarisabilité
α_u	Amplitude du coefficient d'extinction dans le modèle de Urbach
$\bar{\alpha}_2$	Coefficient d'absorption non-linéaire (champ électrique)
β_u	Facteur exponentiel dans le modèle de Urbach
γ_f	Extrémité d'une bande de fréquences
γ_{ee}	Constante d'amortissemement d'une transition inter-bande
γ_{surf}	Tension de surface
Γ	Fréquence effective de collision des électrons
Γ_{am}	Facteur d'amortissement
δ_{ij}	Delta de Kronecker
Δ	Angle ellipsométrique relié à la phase du rapport des coefficients de réflexion polarisée
ϵ	Permittivité diélectrique
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide
ϵ_d	Permittivité diélectrique de la matrice
ϵ_{eff}	Permittivité diélectrique effective d'un nanocomposite
$\epsilon_{\mathrm{eff}}^j$	Permittivité diélectrique effective tensorielle d'un nanocomposite selon l'axe j
ϵ_F	Énergie de Fermi

ϵ_{inter}	Contribution inter-bande à la permittivité diélectrique d'un métal
ϵ_{intra}	Contribution intra-bande à la permittivité diélectrique d'un métal
ϵ_m	Permittivité diélectrique du métal
$\Re e\left\{\epsilon_m\right\}$	Partie réelle de ϵ_m
$\Im m\left\{\epsilon_m\right\}$	Partie imaginaire de ϵ_m
ϵ_r	Permittivité diélectrique relative
ϵ_∞	Permittivité diélectrique (non-modélisée) à une fréquence angulaire infinie (ou hors spectre) de la lumière
$\epsilon^{(2)}$, $\epsilon^{(3)}$	Coefficients des termes anharmoniques du potentiel électronique
$\dot{\epsilon}$	Tenseur de contrainte dans le modèle de Klaumünzer
η	Impédance d'un milieu d'indice réel
η_l	Fonction de Ricatti-Bessel
θ_e	Température électronique
θ_{pol}	Angle de la polarisation de la lumière
θ_0	Angle d'incidence de la lumière
θ_0	Angle d'émergence de la lumière
κ	Conductivité thermique
λ	Longueur d'onde de la lumière
μ_0	Perméabilité diélectrique du vide
ν	Coefficient de Poisson
ν_d	Nombre d'Abbe
ν_F	Vitesse de Fermi
ρ, ρ_0	Densité
σ	Conductivité
σ_{abs}	Section efficace d'absorption
σ_{diff}	Section efficace de diffusion

σ_{ext}	Section efficace d'extinction
σ_m	Tenseur de contrainte mécanique
τ_B	Constante de relaxation des électrons libres
τ_D	Temps de diffusion de la chaleur
τ_i	Durée d'une impulsion laser
τ_r	Taux de répétition
$\Delta\phi$	Déphasage induit dans un échantillon
$\Delta\phi_0$	Déphasage induit dans un échantillon sur l'axe optique en $z = 0$
Φ	Flux d'ions
$\chi^{(1)}$	Susceptibilité linéaire d'ordre un
$\Re e\left\{\chi^{(1)}\right\}$	Partie réelle de $\chi^{(1)}$
$\Im m\left\{\chi^{(1)}\right\}$	Partie imaginaire de $\chi^{(1)}$
$\chi^{(3)}$	Susceptibilité non-linéaire d'ordre trois
$\Re e\left\{\chi^{(3)}\right\}$	Partie réelle de $\chi^{(3)}$
$\Im m\left\{\chi^{(3)}\right\}$	Partie imaginaire de $\chi^{(3)}$
$\chi^{(3)}_{\text{eff}}$	Susceptibilité non-linéaire d'ordre trois effective
$\chi^{(3)}_{\text{eff},j}$	Susceptibilité non-linéaire d'ordre trois effective anisotrope (selon l'axe j)
$\chi^{(3)}_m$	Susceptibilité non-linéaire d'ordre trois du métal
$\chi^{(3)}_{\text{intra}}$	Contribution intra-bande à la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois
$\chi^{(3)}_{\text{inter}}$	Contribution inter-bande à la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois
$\chi^{(3)}_{\text{ec}}$	Contribution des électrons chauds à la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois
χ_{equiv}	Susceptibilité non-linéaire équivalente
Ψ	Angle ellipsométrique relié à l'amplitude du rapport des coefficients de réflexion polarisée
Ψ_l	Fonction de Ricatti-Bessel

ω	Fréquence angulaire de la lumière
$\omega(z)$	Rayon d'un faisceau laser
ω_0	Fréquence de résonance d'un oscillateur
ω_0	Rayon d'un faisceau laser à l'étranglement
ω_g	Fréquence angulaire correspondant au gap énergétique
ω_p	Fréquence plasma
Ω_a	Volume atomique
ω_{res}	Fréquence de résonance
Ω_{res}	Fréquence de résonance dans le modèle de la susceptibilité non-linéaire

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I SENSEURS FABRIQUÉS À PARTIR D'OR OU DE NANO-COMPOSITES À BASE D'OR 221

I.1 Condition de propagation d'un plasmon à une interface 222

I.2 Changement de constante diélectrique du milieu environnant 223

I.3 Utilisation de nanoparticules métalliques comme marqueurs 223

I.4 Nanoparticules couplées 224

I.5 Utilisation du spectre diffusé 225

I.6 Diffusion Raman 225

ANNEXE II PROPRIÉTÉS DIVERSES DE L'OR 226

ANNEXE III PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE L'OR, DE L'ARGENT ET DU CUIVRE 227

III.1 Propriétés optiques de l'or 228

III.2 Propriétés optiques de l'argent 230

III.3 Propriétés optiques du cuivre 232

III.4 Équations de modélisation 234

ANNEXE IV PROPRIÉTÉS CALCULÉES PAR LE MODÈLE DE DRUDE 235

IV.1 Partie réelle et imaginaire de la permittivité 235

IV.2 Condition de résonance 236

ANNEXE V CONVERSION ENTRE LES SYSTÈMES S.I. ET CGS EN OPTIQUE NON-LINÉAIRE 237

ANNEXE VI MESURE DU PARAMÈTRE DE MAILLE DE L'OR À L'AIDE DE LA DIFFRACTION 239

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

« Everything has its limit - iron ore cannot be educated into gold. »

Mark Twain

Bien avant l'avènement des techniques modernes permettant la caractérisation des matériaux à l'échelle atomique, des matériaux formés de constituants de taille microscopique ont été fabriqués par l'homme pour diverses utilisations techniques et d'autres plus artistiques. Par leur curiosité, les hommes sont depuis longtemps attirés par l'aspect esthétique des objets notamment les couleurs vives et les effets de transparence. C'est dans cette optique que des verres dopés de très fines particules métalliques furent utilisés pour fabriquer les vitraux d'églises et de cathédrales gothiques en France et en Allemagne, de même que des objets d'art comme la coupe de *Lycurgus* (voir figure 1.1) et d'autres objets décoratifs colorés [1–3]. L'effet de coloration étonnant des verres dopés est dû à la nature du matériau et à la géométrie des éléments qui le constituent. Dans le cas présent, les matériaux utilisés sont formés de très petites particules métalliques incluses dans un diélectrique. La coloration observée origine du phénomène connu sous le nom de *résonance plasmon*[1] *de surface* (SPR) qui résulte de l'interaction des électrons libres avec la lumière ambiante. Ce phénomène est présent dans les structures métalliques lorsque les dimensions des particules présentes sont très petites, c'est-à-dire de l'ordre du *nanomètre*. Le mot *nano* du grec nanos (*νάνος*), qui signifie nain, désigne un suffixe correspond à 10^{-9} fois l'unité qu'il précède. Ainsi, simplement, 1 nanomètre = 1 nm = 10^{-9} m. De même, les termes matériau *nanocomposite* (NC) et *nanoparticule* désignent respectivement

[1] Un plasmon est la quasi-particule résultant de l'oscillation des électrons libres lors de l'interaction avec l'onde lumineuse.

un matériau composite dont au moins un des constituants est de taille nanométrique, et similairement, une particule de taille nanométrique. Typiquement, les matériaux NCs étudiés de nos jours sont fabriqués à partir de nanoparticules d'une taille allant d'environ 1 nm jusqu'à quelques centaines de nanomètres. La figure 1.2 permet de visualiser la taille relative des nanoparticules qui forment les NCs de cette thèse en comparaison avec un atome d'or et des structures biologiques plus familières telles qu'un cheveu, une cellule, une bactérie, un virus et des protéines.

En plus de la résonance SPR qui donne lieu à des couleurs inattendues, les matériaux NCs métal/diélectrique possèdent plusieurs propriétés inusitées qui attirent la curiosité des scientifiques, comme par exemple : des configurations électroniques uniques, une très grande surface disponible pour les réactions chimiques, des structures cristallines inhabituelles, un point de fusion anormal, des propriétés magnétiques inédites, la possibilité d'obtenir des charges quantifiées, des meilleures propriétés mécaniques, etc. [4]. Afin de pouvoir utiliser ces nouvelles fonctionnalités des nanomatériaux, les scientifiques ont dû être capables de prédire leur comportement afin de les fabriquer de façon adéquate et avec des techniques appropriées. Une des avenues privilégiées est la caractérisation optique. Nous détaillerons dans la prochaine section un bref historique de l'étude des propriétés optiques des matériaux NCs.

1.1 Les premières études

Il a fallu attendre plusieurs centaines d'années avant de pouvoir développer et comprendre un processus de fabrication chimique détaillé de colloïdes métalliques. Michael Faraday a été le premier en 1856-1857 à documenter la préparation d'échantillons de colloïdes d'or par la réduction de chlorure d'or ($HAuCl_4$) à l'aide de phosphore [5]. C'est seulement près d'un demi-siècle plus tard que les premières théories complètes de modélisation des propriétés optiques de ces matériaux ont vu le jour, d'abord avec

Figure 1.1 – La coupe de Lycurgus a été fabriquée vers l'an 300 de notre ère. Elle contient une faible concentration de nanoparticules d'or et d'argent. La coupe est verte lorsque illuminée en réflexion (image de gauche) et rouge lorsque illuminée en transmission (image de droite). D'une taille de 16.5 cm pour un diamètre de 13.2 cm, elle représente un épisode du mythe de Lycurgus : "*A man of violent temper, he attacked Dionysos and one of his maenads, Ambrosia. Ambrosia called out to Mother Earth, who transformed her into a vine. She then coiled herself about the king, and held him captive. The cup shows this moment when Lycurgus is entrapped by the branches of the vine, while Dionysos, a Pan and a satyr torment him for his evil behaviour.*" Images et texte en italique : British Museum, Londres.

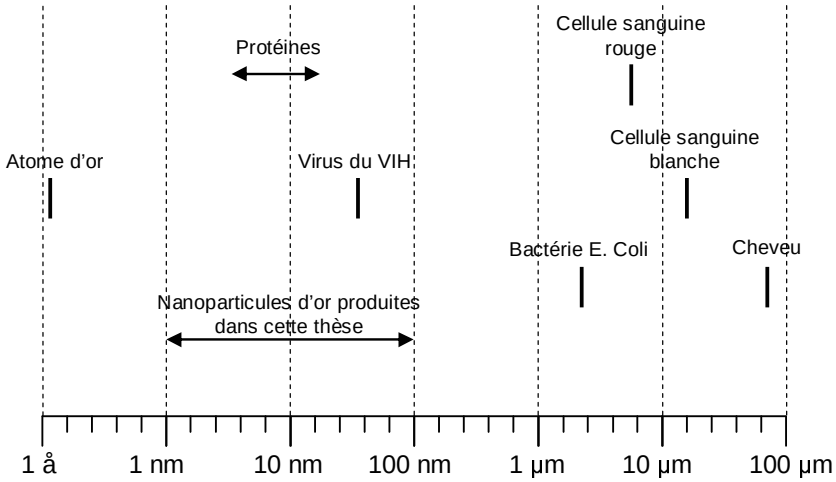

Figure 1.2 – Taille relative des particules d'or préparées dans cette thèse par rapport à des structures biologiques connues.

Maxwell-Garnett [6, 7] en 1904, puis Mie [8] en 1908. Ces deux approches bien différentes, l'une basée sur le principe de milieu effectif et l'autre sur le calcul exact de la distribution de champ, sont encore aujourd'hui les deux principales théories utilisées pour la modélisation des propriétés optiques des NCs métal/diélectrique.

1.2 Procédés de fabrication

Au Moyen-Âge et durant la Renaissance, les verres teintés à base de nanoparticules métalliques étaient préparés par une technique [1, 2] plus proche de l'alchimie que de la science moderne. Il fallait d'abord mélanger sur une surface de verre ou sur des poteries vernies des sels et des oxydes métalliques avec du vinaigre, de l'ocre rouge et de l'argile. On chauffait ensuite l'ensemble du système à 600°C sous une atmosphère réductrice produite par l'introduction de substances de préchauffage dans le four.

Bien évidemment, les techniques de fabrication ont depuis beaucoup évoluées. Il est maintenant possible de fabriquer les NCs métal/diélectrique selon différentes formes et géométries, comme par exemple, sous forme de couches minces ou de solutions aqueuses. Parmi l'ensemble des techniques disponibles, citons la pulvérisation [9–14], la technique sol-gel [15], l'implantation à l'aide d'un faisceau d'ions métalliques [16], la préparation de solutions colloïdales par voies chimiques [17], l'ablation laser [18–20], de même que différentes méthodes hybrides combinant, par exemple, le dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) et la pulvérisation [21–24]. Il est d'ailleurs maintenant possible d'acheter de façon commerciale des solutions de haute qualité contenant des nanoparticules de concentration et de tailles contrôlées. Quelles sont les avantages de chacune des techniques ? Pour répondre à cette question, détaillons un peu les 2 approches les plus populaires de nos jours : le dépôt hybride ou par pulvérisation et la préparation chimique.

Dans un processus typique de préparation par voies chimiques, un précurseur tel le

$HAuCl_4$ ou l'$AgNO_3$ est réduit en espèces atomiques par réactions chimiques, électrochimiques ou photochimiques en présence d'une concentration élevée d'un surfactant ionique. Le matériau résultant possède généralement une très faible polydispersité au niveau de la taille des nanoparticules, ce qui est un avantage marqué pour le contrôle des propriétés du matériau. Par contre, la méthode de fabrication donne lieu par sa nature à des solutions peu concentrées qui sont difficilement exploitables. En effet, pour plusieurs applications, il faut d'abord trouver une façon de "solidifier" la solution afin de l'incorporer à un dispositif. Une des techniques employées consiste à évaporer la solution sur un substrat, ce qui permet de déposer les particules. Les particules obtenues sont organisées de façon aléatoire et le contrôle d'épaisseur, lorsque possible, demande une attention particulière.

Les techniques physiques comme la pulvérisation ou les techniques hybrides permettent un contrôle accru de la nanostructure puisque l'expérimentateur a accès à l'ajustement d'une vaste gamme de paramètres de fabrication tels les puissances injectées, les débits de gaz, la géométrie du réacteur, le ratio de pulvérisation, etc. Cet avantage donne une latitude inégalée qui permet une optimisation détaillée en fonction des propriétés recherchées dans le design des dispositifs. On peut ainsi contrôler de façon tridimensionnelle le matériau, autant dans le plan qu'en fonction de l'épaisseur. Ce contrôle accru se paie par une perte de la monodispersité de la taille des particules. Au final, le choix d'une technique ou d'une autre dépend de l'application visée.

1.3 Applications

L'habileté à contrôler et à changer la nature de la matrice, le métal, la taille des particules métalliques dans le nanocomposite de même que leur forme et leur concentration, a mené à plusieurs applications. Principalement, ces applications passent par

Figure 1.3 – Pierres décoratives en oxyde de zirconium recouvertes d'un revêtement nanocomposite Au/SiO_2. On remarquera la couleur rouge rubis typique des nanoparticules d'or. Les dépôts de nanocomposites ont été effectuées dans le cadre des travaux de cette thèse. Photo : Oleg Zabeida.

le contrôle des propriétés optiques via l'absorption sélective dans le visible, mais aussi par celui des propriétés électriques et magnétiques principalement par la variation de la concentration métallique. Les NCs métal/diélectrique ont été étudiés et/ou utilisés pour des applications diverses telles : couches minces et verres décoratifs (voir figure 1.3 pour un exemple), absorbeurs solaires sélectifs pour la conversion photothermique de l'énergie solaire, films pour le refroidissement radiatif, fenêtres efficaces énergétiquement, furtivité infra-rouge et conductibilité électrique ajustable (voir [21, 25]).

Les particules métalliques sont aussi d'une grande utilité en catalyse hétérogène, car elles augmentent sensiblement la surface de réaction disponible. De plus, les nanoparticules n'ont pas toujours le même comportement catalytique que les matériaux massiques. Par exemple, l'or sous forme massique possède une forte affinité exclusivement pour le soufre et les composés sulfurés, alors que les nanoparticules d'or peuvent aussi servir comme catalyseurs dans les réactions impliquant des hydrocarbures [26, 27].

Récemment, le phénomène de résonance plasmon de surface (SPR) a été mis à profit dans la réalisation de senseurs chimiques et biomédicaux (voir annexe I pour plus

de détails). De façon générale, ces senseurs misent sur un changement de position de la bande d'absorption SPR en fonction des conditions diélectriques dans l'environnement immédiat des nanoparticules métalliques causé par la substance à détecter afin d'effectuer la mesure de concentration chimique.

Depuis quelques années, les matériaux NCs métal/diélectrique ont été étudiés pour leur importante susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 à l'image des travaux innovateurs de Ricard *et al.* [28]. L'or [2-12], l'argent [6,13,14] et le cuivre [6,14-16] sont les principaux métaux d'intérêt pour ce type d'applications de part leur structure électronique. La susceptibilité non-linéaire élevée des NCs origine d'une importante concentration du champ électrique local dans le métal causée par la résonance SPR. Le développement de ces matériaux vise la réalisation de nouveaux systèmes actifs et/ou passifs tels des interrupteurs optiques ou des guides d'ondes.

1.4 Définition du projet

Le laboratoire de revêtements fonctionnels et d'ingénierie de surface (LaRFIS) de l'École Polytechnique de Montréal a développé une expertise dans la fabrication et la caractérisation linéaire des matériaux NCs métal/diélectrique par ellipsométrie via les travaux de D. Dalacu [22–24]. Ces études ont principalement porté sur le contrôle des propriétés d'un nanocomposite formé à partir de nanoparticules d'or dans une matrice de silice. Dalacu a montré que l'ellipsométrie est une technique de choix qui permet une analyse détaillée des propriétés optiques des matériaux NCs Au/SiO_2. Il a aussi démontré que le traitement thermique post-dépôt permet un contrôle supplémentaire de la nanostructure des matériaux déposés.

Par ailleurs, des travaux menés par Roorda *et al.* [29] ont permis de mettre en évidence qu'il est possible de modifier la forme de nanoparticules d'or recouvertes d'une coquille de SiO_2. La technique développée consiste à exposer les particules à un faisceau

d'ions de très forte énergie. Par un mécanisme impliquant une déformation due à des contraintes induites dans le matériau diélectrique (pour une explication plus détaillée, voir la section 3.1.5 du présent document), les nanoparticules sont déformées : elles passent de la forme sphérique à la forme ellisoïdale. Il faut bien comprendre ici que ces résultats ont été obtenus pour des nanoparticules isolées et non pour des couches NCs.

Le travail réalisé dans cette thèse consiste à combiner la méthodologie développée par Dalacu [22–24] pour le dépôt des NCs Au/SiO_2 et le traitement par faisceau ionique développé par Roorda *et al.* [29] afin de fabriquer des échantillons comprenant des nanoparticules de forme ellipsoïdale et contrôlée. La combinaison de ces deux techniques permettra un contrôle complet de la nanostructure des couches NCs en ajoutant un nouveau paramètre de contrôle inexistant jusqu'à maintenant sur la forme et l'orientation des nanoparticules. Le contrôle précis de la nanostructure des matériaux proposés permettra d'optimiser les propriétés optiques linéaires et non-linéaires qui seront ensuite mesurées par différentes techniques optiques. Ce projet est innovateur, car il permettra d'utiliser pour la première fois la technologie de déformation de nanoparticules par faisceau d'ions dans le contexte des NCs fabriqués pour des applications optiques. Dans les prochaines sous-sections, nous détaillerons les objectifs de ce projet de même que nos principales hypothèses de travail.

1.4.1 Objectif général

Fabriquer des couches NCs métal/diélectrique possédant une fonctionnalité optique accrue comme par exemple une non-linéarité optique élevée et/ou une anisotropie élevée pour la réalisation de dispositifs optiques.

1.4.2 Objectifs spécifiques

- Identifier les paramètres de fabrication optimums afin de produire les matériaux NCs possédant les propriétés recherchées.
- Établir la corrélation entre la nanostructure des matériaux déposés (i.e., concentration, forme et taille des particules métalliques) et les propriétés optiques.
- Effectuer la caractérisation optique linéaire et non-linéaire des matériaux fabriqués afin d'optimiser leurs propriétés.

Notons que les trois objectifs spécifiques sont intimement reliés. La réalisation de l'objectif 1 passe nécessairement par la réalisation des objectifs 2 et 3. Il s'agit d'établir une boucle de rétroaction permettant d'établir la chaîne fabrication / évaluation des propriétés / lien nanostructure-propriétés.

1.4.3 Hypothèses

- L'utilisation d'une durée et d'une température de recuit adéquates en conjonction avec des conditions de dépôt appropriées permet de contrôler la concentration, la taille et la distribution de taille des nanoparticules métalliques de façon précise.
- La modification de la forme des particules à l'aide d'un faisceau d'ions haute énergie induit une forte anisotropie dans les couches NCs.
- Le contrôle précis de la nanostructure des couches NCs permet la réalisation de couches optiquement performantes au niveau de l'anisotropie et des propriétés non-linéaires.

1.5 Organisation de la thèse

Les prochains chapitres de cette thèse sont organisés de la façon suivante. Premièrement, nous revisons dans le chapitre 2 les bases théoriques relatives aux propriétés

optiques linéaires puis non-linéaires des nanocomposites. Notamment, nous traitons des théories de milieux effectifs qui sont largement utilisées pour modéliser ce genre de matériaux. Une attention particulière est portée à la relation intime entre les propriétés optiques et la microstructure des NCs, notamment la forme et la taille des nanoparticules métalliques. Nous détaillons aussi les principaux aspects relatifs à la nature des propriétés optiques non-linéaires des NCs métal/diélectrique. Une attention particulière est portée au calcul de champs locaux.

Au cours du chapitre 3, nous décrivons la méthodologie employée pour la fabrication et pour la caractérisation des échantillons préparés dans cette étude. Nous traitons des principales étapes de fabrication, c'est-à-dire le dépôt d'échantillons par un procédé hybride PECVD/pulvérisation, le recuit thermique post-dépôt et l'irradiation au faisceau d'ions haute énergie. Une importante part de ce chapitre est consacrée à la caractérisation optique linéaire par spectroscopie ellipsométrique et non-linéaire par Z-Scan et P-Scan (transmission d'un échantillon en fonction de l'intensité lumineuse). Ce chapitre se termine par un bref survol des différentes techniques de caractérisation complémentaires utilisées.

Les chapitres 4, 5, 6 présentent les résultats et leur discussion tels que publiés dans des articles avec comités de lecture. La liste complète des articles produits dans le cadre de ce travail de recherche est présentée dans le tableau 1.1. Le premier article décrit la méthode de fabrication des échantillons et leurs propriétés linéaires. La méthodologie de dépôt, de recuit et de modification à l'aide du faisceaux d'ions est aussi explicitée. Nous constaterons que le faisceau d'ions peut aussi être utilisé pour faire croître la taille des nanoparticules avec un résultat similaire à celui obtenu à l'aide des recuits thermiques. Nous démontrerons la caractérisation des échantillons par des techniques de caractérisation optique telles l'ellipsométrie spectroscopique et la spectrophotométrie. Nous montrerons que l'on peut contrôler la position spectrale de la bande d'absorption SPR par le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules.

Tableau 1.1 – Liste des publications de l'auteur.

#	Articles avec comité de lecture
1.*	J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Roorda et L. Martinu, *Optical and microstructural properties of nanocomposite Au/SiO_2 films containing particles deformed by heavy ion irradiation*, Thin Solid Films, 479, 2005, p. 232. [30]
2.*	J.-M. Lamarre, F. Billard, C. Harkati Kerboua, M. Lequime, S. Roorda et L. Martinu, *Anisotropic nonlinear optical absorption of gold nanorods in a silica matrix*, Opt. Commun., 281, 2008, p. 331. [31]
3.*	J.-M. Lamarre, F. Billard, et L. Martinu, *Local field calculations of the anisotropic nonlinear absorption coefficient of aligned gold nanorods embedded in silica*, Journal of the Optical Society of America : B, 25, 2008, p. XXX. [32]
4.	C. Harkati Kerboua, J.-M. Lamarre, L. Martinu et S. Roorda, *Deformation, alignment and anisotropic optical properties of gold nanoparticles embedded in silica*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 257, 2007, p. 42. [33]
#	Compte-rendus de conférence
1.	J.-M. Lamarre and L. Martinu, *Optical response from metal/dielectric nanocomposite thin films systems modified by heavy ion irradiation*, Proc. of the 47th Ann. Tech. Conf. of the Society of Vacuum Coaters, 2004, p. 343. [34]

*Articles présentés intégralement dans la thèse.

Le second article (chapitre 5) est centré sur les propriétés optiques non-linéaires des échantillons nanocomposites anisotropes produits à l'aide du faisceau d'ions et sur la méthodologie de mesure des propriétés non-linéaires des NCs à l'aide des techniques de Z-Scan et P-Scan. Nous montrerons qu'un échantillon composé de nanoellipsoïdes est fortement anisotrope au niveau des propriétés linéaires et non-linéaires. Par des mesures linéaires, nous verrons que le spectre d'absorption est caractérisé par l'apparition de deux bandes d'absorption SPR. Par les techniques Z-Scan et P-Scan, nous mettrons en évidence l'anisotropie du coefficient d'absorption non-linéaire. De plus, une interprétation géométrique de la réponse non-linéaire anisotrope est présentée. La linéarité de la technique P-Scan est discutée dans le contexte des matériaux NCs Au/SiO_2.

Le troisième article (chapitre 6) présente un modèle théorique permettant de prédire la réponse non-linéaire de NCs anisotropes. Pour ce faire, le champ local est calculé dans l'hypothèse du modèle de Maxwell-Garnett afin d'en déduire la réponse non-linéaire selon un modèle similaire à celui développé par Ricard *et al.* [28]. Notre modèle se différencie des modèles existants par ses limites de validité au niveau de la concentration métallique et de la possibilité de tenir compte de la géométrie des particules tant au niveau de leur forme que de leur orientation. L'effet de chacun des paramètres du modèle (concentration métallique, constante diélectrique du métal et de la matrice, non-linéarité de l'or) est abordé. L'applicabilité du modèle aux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du second article (chapitre 5) est discutée.

Finalement, les conclusions principales de cette thèse sont tirées dans le dernier chapitre. Les étapes subséquentes possibles du projet sont mentionnées. De plus, les perspectives d'avenir dans le domaine des NCs Au/SiO_2 sont discutées.

CHAPITRE 2

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES NANOCOMPOSITES AU/SIO$_2$

« All that glisters is not gold ; Often have you heard that told. »
« All that is gold does not glitter. »

William Shakespeare and J.R.R. Tolkien

2.1 Propriétés optiques linéaires

L'étude des propriétés optiques linéaires des matériaux NCs métal/diélectrique s'est amorcée il y a de cela plus d'un siècle avec, entre autres, les travaux de Maxwell-Garnett [6, 7] en 1904 et de Mie [8] en 1908. De façon inusitée, ces deux scientifiques ont utilisé des approches très différentes pour attaquer un même problème.

La technique utilisée par Mie consiste à solutionner les équations de Maxwell en géométrie sphérique afin d'obtenir la distribution du champ électromagnétique qui respectera les conditions frontières appropriées. La solution est analytique et exacte, mais valide seulement dans le cas d'une particule isolée. Cette condition de validité implique que l'utilisation pratique de la théorie de Mie est limitée à des cas où la concentration des particules métalliques est très faible, c'est-à-dire des situations où l'on peut considérer que la distance interparticule est suffisante pour que l'interaction entre leurs distributions de champs soit nulle, voire très faible. Cette théorie est généralement utilisée dans le cas des NCs préparés par voies chimiques où la concentration volumique de métal est faible. Récemment, la théorie de Mie a été utilisée pour la modélisation du spectre optique d'une nanoparticule individuelle [35, 36].

De façon alternative, l'approche de Maxwell-Garnett utilise le calcul des proprié-

tés optiques effectives d'un matériel moyen constitué de particules incluses dans un milieu environnant appelé matrice. Cette solution implique une approximation importante : il faut que le champ électromagnétique soit quasi-constant sur l'ensemble du volume d'une nanoparticule ce qui revient à dire de façon équivalente que les particules doivent être de taille largement inférieure à la longueur d'onde ($r \ll \lambda$). La solution de Maxwell-Garnett est valide pour des concentrations métalliques supérieures à la limite de validité de la théorie de Mie. Néanmoins, une des hypothèses du modèle de Maxwell-Garnett stipule que l'environnement immédiat de la particule est constitué entièrement du matériau constituant la matrice. Cette hypothèse devient bien sûr inexacte lorsque la concentration métallique est très élevée puisque l'environnement immédiat des particules comporte d'autres particules métalliques. On accepte généralement que la théorie de Maxwell-Garnett est utilisable pour des matériaux où la concentration métallique est largement inférieure à la concentration du seuil de percolation (seuil où les particules métalliques commencent à se toucher). En pratique, la théorie de Maxwell-Garnett est utilisée pour les applications où la concentration métallique est de l'ordre de quelques pourcentages. Pour des pourcentages plus élevés, il est généralement de mise d'utiliser l'équation de Bruggeman [37] qui sera aussi brièvement abordée ici.

Dans les prochaines sections, nous présenterons les équations régissant les propriétés optiques des NCs métal/diélectrique. Nous aborderons d'abord les propriétés optiques des constituants individuels (diélectrique, métal), pour ensuite nous tourner vers les propriétés des NCs. Les matériaux NCs fabriqués dans cette thèse possèdent généralement une concentration métallique de l'ordre de quelques pourcentages. Ainsi, dans l'ensemble des travaux présentés dans les chapitres subséquents, nous avons utilisé la théorie de Maxwell-Garnett. Néanmoins, par souçi de généralité, nous présenterons également ici l'approche de Mie et de Bruggeman. Nous invitons le lecteur intéressé à consulter la thèse de Dan Dalacu à ce sujet [38].

2.1.1 Propriétés optiques de la silice

La silice, dont la formule chimique est SiO_2, est un matériau diélectrique isolant et transparent dans le visible (environ de 400 à 800 nm). Son coefficient de transmission élevé, sa facilité de fabrication par différentes techniques, sa stabilité thermique et environnementale, de même que sa disponibilité, et par conséquent, son faible coût en font un matériau de choix pour une vaste gamme d'applications. Le SiO_2 est très largement utilisé dans les applications optiques et constitue, dans la majeure partie des cas, le matériau de base entrant dans la fabrication de systèmes optiques. La modélisation de ses propriétés optiques dans la gamme du visible est relativement aisée et peut se faire par l'utilisation du modèle de Cauchy. En effet, puisque les bandes d'absorption du SiO_2 sont situées loin dans les ultraviolets et dans les infrarouges, il est possible d'utiliser une simple relation de dispersion de type empirique qui modélise très bien la partie réelle de l'indice de réfraction dans la partie visible du spectre électromagnétique. Cette partie réelle $n(\lambda)$ de l'indice de réfraction complexe de la matrice diélectrique est modélisée par une courbe de dispersion Cauchy à 3 paramètres [39] :

$$n(\lambda) = C_1 + \frac{C_2}{\lambda^2} + \frac{C_3}{\lambda^4}. \tag{2.1}$$

On peut tenir compte de l'absorption (partie imaginaire $k(\lambda)$ de l'indice de réfraction complexe) à l'aide du modèle de Urbach à 3 paramètres :

$$k(\lambda) = \alpha_u e^{(\beta_u(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma_f}))}. \tag{2.2}$$

Dans les équations précédentes, C_1, C_2 et C_3 sont des constantes et α_u, β_u, γ_f sont, respectivement, le coefficient d'extinction en amplitude, le facteur exponentiel, et la longueur d'onde du bord de la bande d'absorption. De façon générale, la silice préparée dans cette thèse possède une absorption très faible dans le visible ($k < 10^{-5}$). L'absorption intrinsèque de la silice est à tout le moins très fortement inférieure

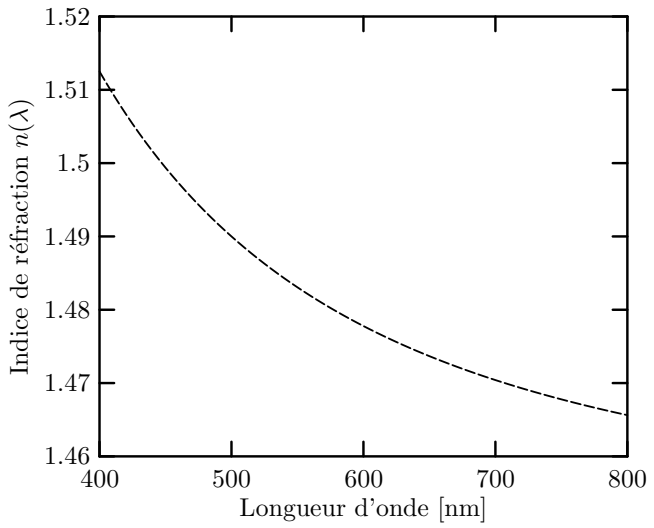

Figure 2.1 – Indice de réfraction, $n(\lambda)$, calculé à partir de l'équation de Cauchy (équation 2.1) pour des valeurs typiques pour le SiO_2, soient $C_1 = 1.45$, $C_2 = 1 \times 10^{-14}$ m^2 et $C_3 = 0$ m^4.

à l'absorption générée par le dopage avec les particules métalliques. Les propriétés optiques de la silice seront donc modélisées uniquement en utilisant la relation de Cauchy et en supposant une absorption intrinsèque nulle sauf si spécifiée autrement. Une relation de dispersion de l'indice de réfraction typique de la silice est présentée à la figure 2.1. On remarquera que l'indice de réfraction typique du SiO_2 se situe entre 1.45 et 1.50 dans le spectre visible et que sa valeur diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde.

2.1.2 Propriétés optiques de l'or

L'or, bien connu pour ses applications en orfèvrerie et comme unité monétaire, est un matériel fascinant possédant entre autres une faible réactivité chimique et une structure électronique complexe (voir annexe II pour une liste de propriétés chimiques et physiques). Comprendre les propriétés optiques de l'or[1] implique de déterminer, de

[1] Les propriétés optiques de l'or utilisées dans les modélisations de cette thèse sont présentées à l'annexe III.

façon précise, la structure des bandes électroniques de l'or. Ce n'est pas une mince tâche, car la structure électronique de l'or comprend 79 électrons répartis sur plusieurs bandes électroniques (voir entre autres les travaux de Christensen *et al.* [40, 41]). Les électrons dans l'or massique sont distribués en 2 catégories : les électrons libres et les électrons liés. Les premiers (au nombre théorique de un par atome) sont responsables de la conductivité électrique de l'or et contribuent aux phénomènes optiques appelés contribution intra-bande. Le comportement intra-bande est généralement modélisé en utilisant la bien connue équation de Drude (voir, par exemple, Ashcroft et Mermin [42]). La deuxième contribution aux propriétés optiques de l'or provient des transitions inter-bandes entre un état électronique occupé et un état électronique vacant. L'énergie de la transition dépend bien sûr de la différence d'énergie entre les deux états. La transition la plus importante est la transition entre les bandes d et la bande sp (voir figure 2.14 à la section 2.2.7). Typiquement dans le cas de l'or, pour des longueurs d'onde supérieures à $\simeq$ 600-650 nm, la contribution intra-bande sera dominante, alors que pour une longueur d'onde inférieure à cette limite, il faudra considérer l'effet des contributions inter-bandes.

2.1.2.1 Modèle de Drude

Attardons nous d'abord à la modélisation de la contribution intra-bande par l'équation de Drude. La démonstration de cette équation s'amorce en considérant un nuage électronique soumis à un champ électrique $E(t)$ alternatif de la forme

$$E(t) = \Re e \left\{ E(\omega) e^{-i\omega t} \right\} . \tag{2.3}$$

La notation $\Re e \{\}$ désigne la partie réelle de la quantité entre crochets[2] et ω désigne la fréquence angulaire de la lumière. L'équation qui régit la quantité de mouvement

[2] Similairement, la notation $\Im m \{\}$ sera utilisée au cours de cette thèse pour dénoter la partie imaginaire de la quantité entre crochets.

des électrons, p_e, s'écrit

$$\frac{dp_e}{dt} = -\frac{p_e}{\tau_B} - eE, \tag{2.4}$$

où τ_B est la constante de relaxation des électrons libres. τ_B est assimilable au temps moyen entre 2 collisions subies par un électron libre. On cherche une solution pour la quantité de mouvement de la forme

$$p_e(t) = \Re e \left\{ p_e(\omega) e^{-i\omega t} \right\}, \tag{2.5}$$

dictée par la forme oscillante du champ électrique. En substituant les équations 2.3 et 2.5 dans l'équation 2.4, on obtient l'équation

$$-i\omega p_e(\omega) = -\frac{p_e(\omega)}{\tau_B} - eE(\omega). \tag{2.6}$$

En comparant ensuite le résultat obtenu avec la définition de la densité de courant, J,

$$J(\omega) = -\frac{n_e e p_e(\omega)}{m} = \sigma(\omega) E(\omega) = \frac{\frac{n_e e^2}{m} E(\omega)}{\frac{1}{\tau_B} - i\omega} \tag{2.7}$$

où n_e est la densité électronique et m la masse d'un électron, on trouve que la conductivité électrique, $\sigma(\omega)$, du nuage électronique est donnée par

$$\sigma(\omega) = \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\frac{1}{\tau_B} - i\omega} \tag{2.8}$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et ω_p, la fréquence plasma définie par

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}. \tag{2.9}$$

En utilisant ensuite les équations de Maxwell

$$\nabla \times H = J + \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \tag{2.10}$$

et

$$\nabla \times E = -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t} \tag{2.11}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide et en rappelant que

$$H(t) = \Re e \left\{ H(\omega) e^{-i\omega t} \right\}, \tag{2.12}$$

on retrouve, en utilisant une propriété de l'opérateur rotationnel,

$$\nabla \times (\nabla \times E) = -\nabla^2 E = i\omega\mu_0 \nabla \times H = i\omega\mu_0 \left(\sigma E - i\omega\epsilon_0 E \right), \tag{2.13}$$

l'équation d'onde usuelle

$$-\nabla^2 E = \epsilon_0 \mu_0 \omega^2 \left(1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right) E = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) E \tag{2.14}$$

où $\epsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2}$, c étant la vitesse de la lumière. On remarque par simple identification que la permittivité diélectrique, $\epsilon(\omega)$, est donnée par

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega}. \tag{2.15}$$

Après l'insertion de l'expression de la conductivité et quelques manipulations algébriques, on retrouve l'équation de Drude de la permittivité. On assigne l'indice $_{\text{intra}}$ à la permittivité afin de désigner la contribution intra-bande du métal d'où

$$\epsilon_{\text{intra}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}. \tag{2.16}$$

Dans cette dernière équation, nous avons défini $\Gamma = \frac{1}{\tau_B}$ qui représente la fréquence de collision pour un milieu infini. La figure 2.2 présente la permittivité obtenue pour les longueurs d'onde du visible à partir des propriétés optiques de l'or telles que calculées en utilisant l'équation de Drude (équation 2.16)[3]. On peut remarquer que la partie

[3] Les expressions complètes utilisées sont données à l'annexe IV.

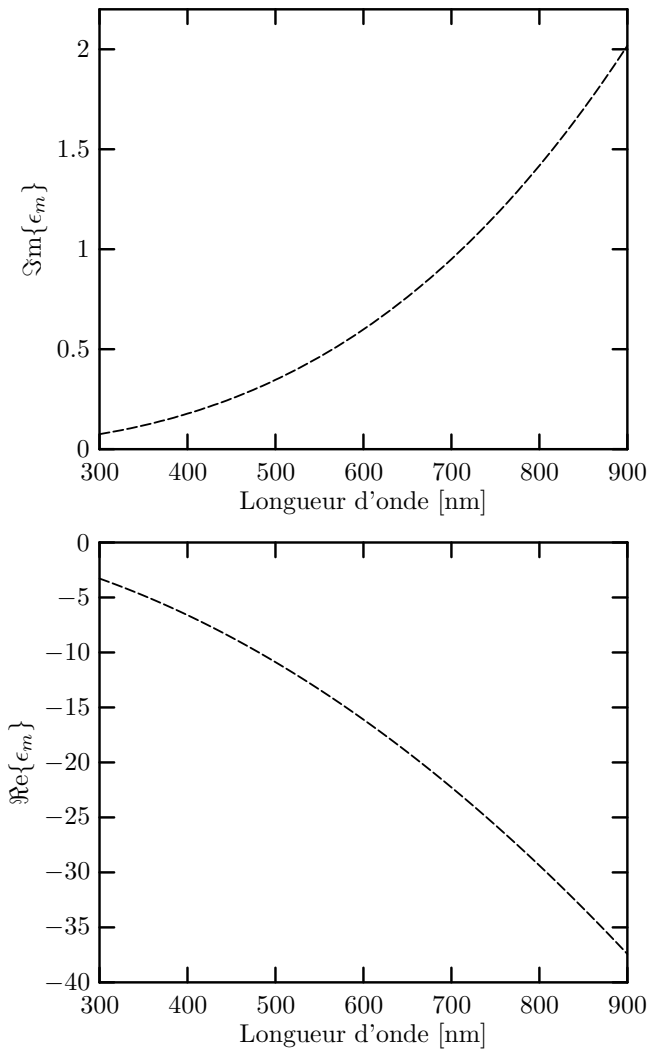

Figure 2.2 – $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ et $\Im\mathrm{m}\{\epsilon_m\}$ de l'or calculés selon le modèle de Drude (équation 2.16) avec $\omega_p = 1.3 \times 10^{16}$ Hz et $\Gamma = 1.1 \times 10^{14}$ Hz [43].

imaginaire de la permittivité est une fonction croissante en fonction de la longueur d'onde alors que la partie réelle est une fonction décroissante négative pour l'ensemble des longueurs d'onde du visible. La partie réelle négative mène à des conséquences importantes sur les propriétés des nanocomposites, notamment sur les conditions de résonance aux interfaces et sur les conditions d'existence des plasmons de surface. Ces conséquences seront décrites à la section 2.1.6.

Lorsque le matériau analysé est fabriqué à partir de nanoparticules, l'hypothèse de

la fréquence de collision définie pour un milieu infini n'est plus valide. En effet, plus la particule est petite, plus il est probable qu'un électron ayant subi une collision, rencontre une frontière entre la particule et son milieu avant de subir une seconde collision. Cet impact entre l'électron et le potentiel existant à la frontière entre les deux matériaux peut être interprété comme une collision effective. Il faut, par conséquent, ajouter un terme supplémentaire tenant compte des collisions entre les électrons et la surface de la particule qui ont pour effet de réduire le libre parcours moyen des électrons. Ce terme, dépendant de la vitesse des électrons, modifie l'écriture de la fréquence de collisions qui est maintenant définie par

$$\Gamma_{\text{eff}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{A_d \nu_F}{R} \tag{2.17}$$

où A_d, ν_F et R représentent le paramètre d'élargisssement, la vitesse de Fermi et le rayon de la particule. La vitesse des électrons est égale à la vitesse de Fermi du matériau puisque les électrons de Drude sont des électrons libres, c'est-à-dire des électrons de la dernière couche électronique, et donc, très près du niveau de Fermi du matériau. De façon générale, le paramètre d'élargissement prend des valeurs comprises entre 0 et 1 en fonction de la nature de la réflexion à l'interface particule/matrice. Le tableau 2.1 présente les valeurs du facteur d'élargissement calculées par différentes théories (*limited mean free path* (LMFP), *quantum size effect* (QSE) et *time-dependent local density approximation* (TDLDA)). Les propriétés optiques de l'or, calculées à partir du modèle de Drude et de l'équation modifiée pour tenir compte de la taille finie des nanoparticules, sont présentées dans la figure 2.3. On notera que la correction n'induit pas de grand changement dans le calcul des propriétés pour des particules de tailles supérieures à 50 nm. Par contre, la correction devient majeure pour une taille de 5 nm et moins, spécialement pour la partie imaginaire de la permittivité.

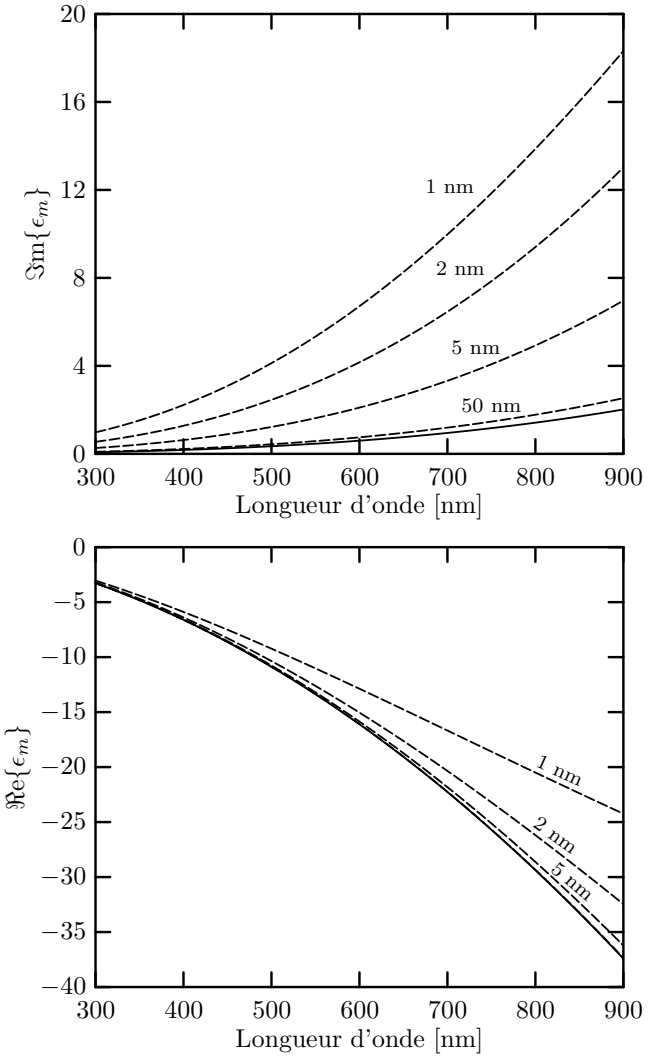

Figure 2.3 – $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ et $\Im\mathrm{m}\{\epsilon_m\}$ de l'or calculés selon le modèle de Drude (équation 2.16) avec $\omega_p = 1.3 \times 10^{16}$ Hz, $A_d = 1$, $\nu_F = 1.41 \times 10^6$m/s [43]. La ligne pleine représente la courbe calculée pour l'or massique. Les courbes pointillées correspondent à des particules de 50, 5, 2 et 1 nm respectivement. Dans le cas de $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$, la courbe pour des particules de 50 nm est superposée avec la courbe de l'or massique.

Tableau 2.1 – Facteur d'élargissement calculé par différentes théories. A_d est donné pour $\hbar\omega = 2.34$ eV (sauf lorsque mentionné autrement) ce qui correspond à la longueur d'onde de la résonance des particules d'or dans la silice (ϵ_h=2.25) calculée selon la théorie de Mie.

Théorie	Description	Valeur de A_d
LMFP [44]	réflexion isotrope	1
LMFP [44]	réflexion diffuse	0.75
QSE [45]	barrière infinie	0.5
QSE [46]	barrière infinie	0.675
TDLDA [47]	barrière infinie	0.1
TDLDA [47]	avec *spill-out*	0.6
TDLDA[48]	$\omega = \omega_p/\sqrt{3}$	0.3

2.1.2.2 Oscillateurs de Lorentz

Afin de modéliser correctement les propriétés optiques de l'or dans le visible, il faut aussi tenir compte d'une importante contribution à l'absorption, c'est-à-dire les transitions inter-bandes. Ces transitions peuvent être modélisées par le modèle des oscillateurs de Lorentz. Soit un électron relié à un noyau de masse infini et soumis à un champ électrique local noté E_{loc}, l'équation qui régit son mouvement s'écrit

$$\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + B\frac{\mathrm{d}x}{dt} + \omega_0 x = \frac{-eE_{\text{loc}}}{m}. \tag{2.18}$$

Le premier terme de gauche représente l'accélération, le deuxième, l'atténuation du mouvement (nous verrons plus tard que le paramètre B est assimilable à la largeur de l'oscillateur) et le troisième, la force appliquée par le noyau, alors que le terme de droite représente la force électrique générée par le champ appliqué. Pour un champ de la forme donnée par l'équation 2.3, la solution de cette dernière équation s'écrit

$$x = \frac{-eE_{\text{loc}}/m}{(\omega_o^2 - \omega^2) - iB\omega} \tag{2.19}$$

ce qui correspond à un dipôle induit

$$\vec{p} = \frac{e^2 E_{\text{loc}}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - iB\omega}. \tag{2.20}$$

Puisque $\vec{p} = \alpha_p E_{\text{loc}}$, on peut retrouver la polarisabilité par simple comparaison. Comme la permittivité est donnée par

$$\epsilon = 1 + N\alpha_p \tag{2.21}$$

où N est le nombre d'atomes par unité de volume, il s'en suit que

$$\Re e\left\{\epsilon(\omega)\right\} = 1 + \frac{A(E_0^2 - (\hbar\omega)^2)}{((\hbar\omega)^2 - E_0^2)^2 + B^2(\hbar\omega)^2} \tag{2.22}$$

et

$$\Im m\left\{\epsilon(\omega)\right\} = \frac{AB\hbar\omega}{((\hbar\omega)^2 - E_0^2)^2 + B^2(\hbar\omega)^2}. \tag{2.23}$$

Dans cette expression, le paramètre A représente l'amplitude de l'oscillateur et E_0 est l'énergie de résonance de l'oscillateur. Un exemple d'oscillateur dans le visible est tracé à la figure 2.4 pour des paramètres choisis arbitrairement.

De façon générale, la modélisation des propriétés de l'or s'effectue à l'aide de plusieurs oscillateurs de Lorentz que l'on peut écrire de façon compacte incluant la partie réelle et imaginaire :

$$\epsilon_{\text{inter}}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - (\hbar\omega)^2 - iB_k\hbar\omega}. \tag{2.24}$$

Pour le k^{th} oscillateur, A_k est l'amplitude, E_k est la position énergétique, et B_k indique la largeur de l'oscillateur. Par souçi de généralité, la constante ϵ_∞ est introduite en lieu et place du terme 1 pour tenir compte de l'effet d'oscillateurs centrés en dehors de la plage de fréquences considérées. Si l'ensemble des fréquences est considéré et la modélisation est parfaite, $\epsilon_\infty = 1$.

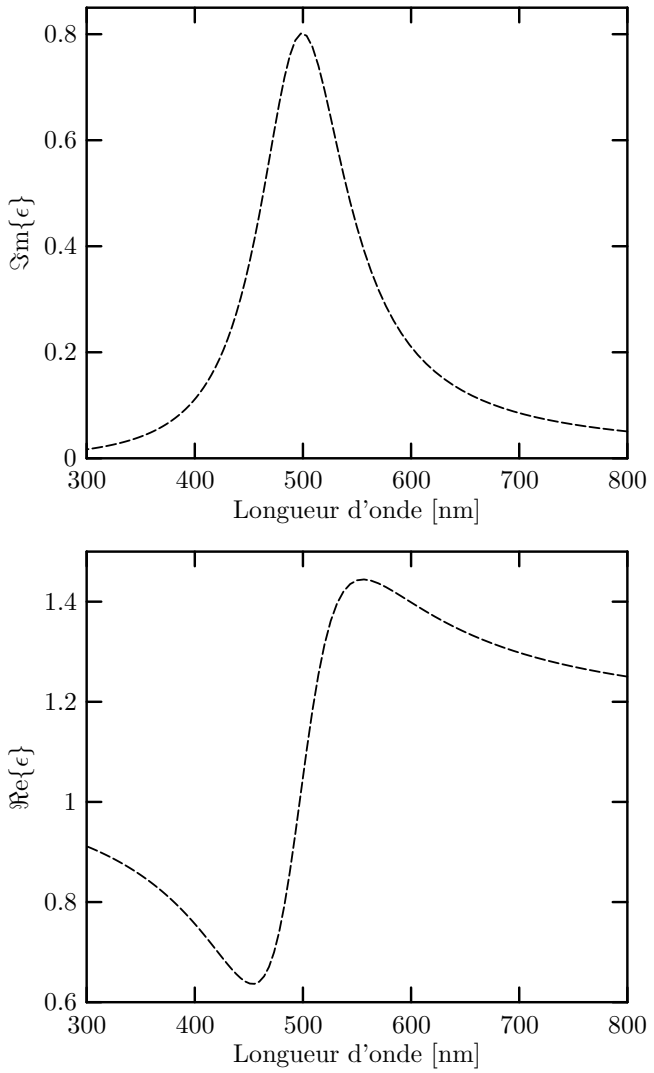

Figure 2.4 – $\Re\mathrm{e}\{\epsilon\}$ et $\Im\mathrm{m}\{\epsilon\}$ calculés pour un oscillateur de Lorentz selon les équations 2.22 et 2.23 avec $A = 1$, $B = 0.5$ eV et $E_0 = 2.5$ eV.

Une alternative moins connue et, conséquemment, moins utilisée dans la littérature pour modéliser les transitions inter-bandes est présentée dans les travaux de Takeda *et al.* [49]. L'équation développée repose sur les deux hypothèses suivantes :

1. La bande d considérée est sans dispersion, c'est-à-dire qu'elle est située à une valeur énergétique relativement stable peu importe la direction considérée dans le réseau réciproque. On peut constater à la figure 2.14 que cette approximation est raisonnable dans le cas de l'or. On utilise souvent l'appellation de bande plate pour une bande satisfaisant cette condition.
2. La bande de conduction est parabolique et possède un gap énergétique de $\hbar\omega_g$.

Dans le cas où ces 2 hypothèses sont satisfaites, la contribution à la permittivité peut s'écrire

$$\epsilon_{\text{inter}}(\omega) = Q \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x-\omega_g}}{x} \left[1 - F(x,\theta_e)\right] \frac{(x^2 - \omega^2 + \gamma_{ee}^2 + 2i\omega\gamma_{ee})}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_{ee}^2)^2 + 4\omega^2\gamma_{ee}^2} \mathrm{d}x \tag{2.25}$$

avec

$$F(x,\theta_e) = \frac{1}{\exp\left\{(\hbar x - \epsilon_F)/k_B\theta_e\right\}} \tag{2.26}$$

où γ_{ee}, ω_g, Q, k_B, ϵ_F et θ_e sont respectivement la constante d'amortissement de la transition inter-bande, la fréquence angulaire correspondant au gap entre les niveaux de l'or, une constante de proportionnalité, la constante de Boltzman, l'énergie de Fermi du métal et la température électronique. Dans ce modèle simplifié, la valeur du gap énergétique de l'or est de $\hbar\omega_g = 2.3$ eV près du point L de la zone de Brillouin.

2.1.2.3 Effets de taille finie

Lorsque l'or se retrouve sous forme de particules suffisamment petites dans le nanocomposite, la description des propriétés optiques données jusqu'à maintenant doit

être modifiée afin de tenir compte d'effets supplémentaires. En effet, pour des petites particules, la constante diélectrique ϵ_m change notamment parce que le rapport entre la surface et le volume change (voir équation 2.27). Dans ce cas, certains effets quantiques non-significatifs en volume deviennent importants.

$$R_{\text{surf/vol}} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R} \tag{2.27}$$

En quelque sorte, les nanoparticules de petites tailles représentent la jonction entre les propriétés macroscopiques d'un matériau massique et la réponse atomique d'un élément. Dans le cas de l'or, on passe ainsi d'une structure de bande très complexe dans le cas du matériau massique à des niveaux définis et discrets dans le cas de l'atome d'or. Fröhlich [50] a été le premier à observer que l'espacement des niveaux d'énergie des électrons varie en fonction de la taille des particules. Nous avons déjà rencontré un effet de taille finie à la section précédente lors de la description de la réduction du libre parcours moyen des électrons par la surface des nanoparticules. Il existe plusieurs autres phénomènes, notamment : l'effet de taille quantique, le déversement des électrons de conduction, l'interaction entre les électrons de conduction et les électrons de coeur (de l'anglais *core-polarization-free surface layer*) de même que l'influence de la structure atomique et les interactions entre le métal et la matrice. L'analyse de chacun de ces effets dépasse les objectifs de ce chapitre. Le lecteur intéressé pourra consulter la thèse de D. Dalacu [38] pour une description détaillée de chacun de ces mécanismes.

2.1.3 Modèles de Mie et de Gans

Après avoir détaillé les propriétés optiques linéaires des constituants du nanocomposite (silice et or), nous allons maintenant passer, dans les prochaines sections, à la modélisation des propriétés optiques linéaires du nanocomposite. Comme nous l'avons

mentionné au début de ce chapitre, cette modélisation peut s'effectuer selon deux approches. La première de ces approches est la théorie de Mie. Les équations de la théorie de Mie [8] sont obtenues en solutionnant les équations de Maxwell en géométrie sphérique en respectant les conditions de continuité à l'interface particule/milieu environnant. La théorie de Mie est une solution analytique qui est exacte pour une seule particule isolée, ce qui constitue une limitation importante pour certaines applications. On réservera habituellement son utilisation aux matériaux où la concentration métallique est très diluée c'est-à-dire où la distance entre les particules est suffisante pour qu'aucune perturbation de la distribution de champ ne soit provoquée par une particule voisine. Les solutions colloïdales préparées par voies chimiques satisfont généralement ce critère étant donné leur très faible concentration. Par contre, les matériaux nanocomposites fabriqués par des méthodes physiques, telles la pulvérisation, comprennent habituellement des concentrations d'or suffisamment élevées pour que l'utilisation des équations de Mie soit inexacte.

Le développement complet des équations derrière la théorie de Mie est très long et plutôt complexe et ne sera pas effectué ici. Il est possible de retrouver le développement dans son intégralité dans le livre de Bohren [51] ou celui de van de Hulst [52]. Nous nous contenterons ici de citer les principaux résultats de ces calculs. Le coefficient d'extinction, α_{ext}, est une fonction de la section efficace d'absorption (σ_{abs}) et de la section efficace de diffusion (σ_{diff}) et s'écrit comme

$$\alpha_{\text{ext}} = N_p \sigma_{\text{ext}} = N_p \left(\sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{diff}}\right) \tag{2.28}$$

où σ_{ext} est la section efficace d'extinction d'une particule et N_p est la densité de particules par unité de volume dans le nanocomposite. Selon les résultats des calculs de Mie, les termes d'extinction et de diffusion sont donnés par

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{\epsilon_d k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \Re e\{a_l + b_l\} \tag{2.29}$$

et

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{2\pi}{\epsilon_d k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2) \tag{2.30}$$

où la variable l désigne l'ordre du multipole résonant. Dans la plupart des cas traités dans cette thèse, seule la résonance du dipôle est observable. En principe, en présence de particules plus grandes, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, le quadrupole ou même l'octupole pourront être excités. Dans les équations précédentes, les coefficients a_l et b_l sont appelés coefficients de Mie pour le $l^{\text{ième}}$ multipole et peuvent être calculés à partir des 2 équations suivantes :

$$a_l = \frac{\epsilon_m \psi_l(\epsilon_m x)\psi_l^{'}(\epsilon_d x) - \epsilon_d \psi_l{}'(\epsilon_m x)\psi_l(\epsilon_d x)}{\epsilon_m \psi_l(\epsilon_m x)\eta_l^{'}(\epsilon_d x) - \epsilon_d \psi_l{}'(\epsilon_m x)\eta_l(\epsilon_d x)} \tag{2.31}$$

$$b_l = \frac{\epsilon_d \psi_l(\epsilon_m x)\psi_l^{'}(\epsilon_d x) - \epsilon_m \psi_l{}'(\epsilon_m x)\psi_l(\epsilon_d x)}{\epsilon_d \psi_l(\epsilon_m x)\eta_l^{'}(\epsilon_d x) - \epsilon_m \psi_l{}'(\epsilon_m x)\eta_l(\epsilon_d x)} \tag{2.32}$$

avec $x = kR$ où R est le rayon d'une particule. ψ_l et η_l sont les fonctions de Ricatti-Bessel exprimées en coordonnées sphériques.

Les équations présentées jusqu'à maintenant sont peu pratiques en ce sens qu'elles sont compliquées à manipuler et à calculer. Heureusement, certaines approximations sont possibles. Par exemple, dans le cas où les particules sont très petites devant la longueur d'onde[4] ($\lambda/2R > 10$), plusieurs simplifications sont possibles :

- La diffusion est négligeable : ceci permet de supposer que la section efficace d'extinction est à peu près égale à la section efficace d'absorption.
- Le retard de phase est négligeable : ce qui signifie que tous les électrons d'une même nanoparticule vibrent avec une phase commune. Cela revient à dire que l'ensemble de la particule est excité par un champ de même amplitude à tout moment.
- Seul le mode dipolaire est excité : ce qui signifie que seuls les termes avec $l = 1$

[4] Cette condition est remplie pour les nanoparticules de cette thèse puisque leur taille n'excède pas quelques dizaines de nanomètres alors que la longueur d'onde de la lumière utilisée (visible) est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres.

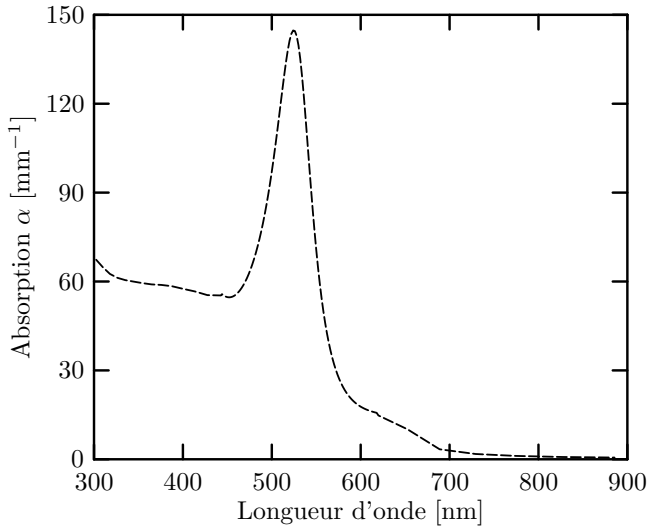

Figure 2.5 – Absorption de nanoparticules d'or dans une matrice de silice calculée à l'aide de l'équation de Mie simplifiée (équation 2.33) pour $\epsilon_d = 2.25$ et $p = 0.001$. Les propriétés optiques de l'or sont tirées de Palik [53] (voir annexe III).

sont calculés pour le calcul de la réponse optique.

Dans ce cas, le coefficient d'absorption s'écrit simplement comme

$$\alpha = \frac{9\omega p}{c}\epsilon_d^{3/2}\frac{\Im m\left\{\epsilon_m\right\}}{\left(\Re e\left\{\epsilon_m\right\} + 2\epsilon_d\right)^2 + \left(\Im m\left\{\epsilon_m\right\}\right)^2}. \tag{2.33}$$

On appelle cette approximation la limite quasi-statique. Ce nom provient de l'appellation anglaise *quasi-static limit* (QSL). Le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde calculé à partir de cette dernière équation est tracé dans la figure 2.5. On remarque une forte bande d'absorption centrée à environ 520 nm causée par la SPR. Cette bande sera plus ou moins large selon la polydispersité de la taille des particules d'or. On remarquera aussi que l'absorption dans la région des courtes longueurs d'onde (300 à 450 nm) est bien supérieure à celle de la région couvrant la couleur rouge du spectre. Cette différence est due à la présence des transitions interbandes de l'or décrites par le modèle de Lorentz à la section 2.1.2. La conjonction de ces deux phénomènes d'absorption explique la couleur rubis des échantillons et/ou

solution de nanoparticules d'or, notamment les verres médiévaux dont nous avons discutés brièvement dans l'introduction de ce document. En effet, les nanocomposites d'or bloquent la majorité des rayons du centre du visible (jaune et vert), laissent peu passer les rayons possédant de courtes longueurs d'onde (bleu), mais laissent passer une grande proportion des rayons possédant des longueurs d'onde élevées (rouge) d'où la couleur à prédominance rouge observée. On peut noter au passage, qu'en l'absence de transitions inter-bandes, la couleur associée aux nanoparticules d'or serait plutôt violacée ou mauve, car une portion beaucoup plus faible des rayons lumineux serait absorbée dans les courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire dans les teintes de bleu.

L'ensemble des équations présentées jusqu'à maintenant dans cette section permet de décrire les propriétés d'un matériau constitué de particules sphériques. Il est aussi possible de généraliser la théorie de Mie pour tenir compte de nanoparticules qui ont la forme d'un ellipsoïde de révolution (tiges, disques, sphéroïdes, ellipsoïdes de révolution ou non, etc.). La résolution du problème dans la limite des très petites longueurs d'onde (approximation QSL) permet d'obtenir l'équation suivante connue comme théorie de Gans ou de Mie-Gans [54].

$$\alpha = \frac{2\pi p \epsilon_d^{3/2}}{\lambda} \sum_j \frac{\left(\frac{1}{L_j^2}\right) \Im m \left\{\epsilon_m\right\}}{\left(\Re e \left\{\epsilon_m\right\} + \frac{1-L_j}{L_j}\epsilon_d\right)^2 + \left[\Im m \left\{\epsilon_m\right\}\right]^2} \tag{2.34}$$

Dans cette équation, on définit un facteur géométrique, le facteur de dépolarisation L_j, qui permet de tenir compte de la géométrie de la particule ellipsoïdale via le rapport entre ses axes. Les axes de l'ellipsoïde sont désignés par les lettres a, b et c associées respectivement aux axes z, x et y. Les facteurs de dépolarisation se calculent en effectuant l'intégration suivante,

$$L_z = \int_0^\infty \frac{abc}{2(s+a^2)^{3/2}(s+b^2)^{1/2}(s+c^2)^{1/2}} ds, \tag{2.35}$$

où l'on peut permuter la position des variables a, b et c pour calculer le facteur L_z, L_x et L_y. Dans cette dernière expression, la variable s est une variable d'intégration. On peut aussi démontrer que les facteurs de dépolarisation des axes principaux sont liés entre eux par la relation simple suivante :

$$L_x + L_y + L_z = 1. \tag{2.36}$$

Puisqu'une sphère est symétrique selon n'importe quel axe passant par son centre, on doit constater dans ce cas que la géométrie implique par symétrie des coordonnées que $L_x^{\text{sph}} = L_y^{\text{sph}} = L_z^{\text{sph}} = \frac{1}{3}$. La substitution de cette condition dans l'équation 2.34 permet bien sûr de retrouver l'équation de Mie conventionnelle, soit l'équation 2.33. Aussi, des facteurs de dépolarisation égaux à $L_x = 0.5, L_y = 0.5, L_z = 0$ correspondent à une longue tige infinie de section circulaire alors que des facteurs de dépolarisation égaux à $L_x = 0, L_y = 0, L_z = 1$ correspondent à un disque circulaire plat.

Dans cette thèse nous présenterons des nanoparticules sous forme d'ellipsoïdes possédant un grand axe dénoté a et deux petits axes dénotés b et c de longueurs égales. Dans ce cas, l'équation du facteur de dépolarisation selon le grand axe s'écrit comme

$$L_z = \frac{1 - e_x^2}{e_x^2} \left[\frac{1}{2e_x} \ln \left(\frac{1 + e_x}{1 - e_x} \right) - 1 \right] \tag{2.37}$$

avec l'excentricité, e_x, définit par

$$e_x^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}. \tag{2.38}$$

On notera que le facteur de dépolarisation selon les petits axes peut être obtenu simplement à partir de l'équation 2.36. Le facteur de dépolarisation obtenu par l'équation 2.37 est tracé à la figure 2.6 en fonction de l'excentricité. Une excentricité égale à 0 correspond à un disque plat alors qu'une excentricité égale à 1 correspond à une longue tige de dimension longitudinale infinie et de dimensions latérales nulles. Évi-

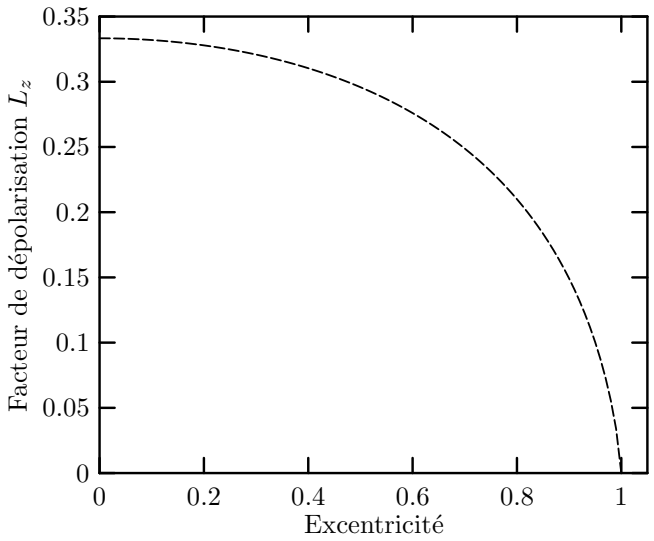

Figure 2.6 – Facteur de dépolarisation calculé en fonction de l'excentricité à partir de l'équation 2.37.

demment, une excentricité égale à 0 ou 1 est une notion purement théorique alors que des particules approximables par une forme sphérique seront souvent rencontrées en pratique.

2.1.4 Théories pour les milieux effectifs isotropes

Dans certains cas, la concentration volumique du métal est trop élevée pour utiliser une approche exacte telle la théore de Mie. Il faut alors utiliser une approximation dite de milieu effectif. Cette approximation permet de modéliser la constante diélectrique d'un NC dans la mesure où les particules qui le constituent sont très petites devant la longueur d'onde de la lumière ($R \ll \lambda$) (QSL). Lorsque cette condition est respectée, le champ électrique de la lumière incidente est presque constant sur l'ensemble de la particule et de son environnement immédiat, ce qui permet de calculer les propriétés d'un matériau équivalent qui remplirait l'ensemble de l'espace. La permittivité effective de ce matériau dépendra de la permittivité de chacun des constituants de même que de la géométrie de la microstructure adoptée pour le calcul. Cette théorie est

valable sur une large gamme de fractions volumiques du métal dans la mesure où les bons choix de constante diélectrique sont effectués durant le calcul.

Le point de départ afin de modéliser les propriétés optiques d'un NC par la méthode des milieux effectifs est de considérer un ensemble de N_v points polarisables par unité de volume caractérisés chacun par une polarisabilité α_p. Le moment dipolaire par point, $\vec{p}$, est relié au champ local, E_{loc}, par la polarisabilité.

$$\vec{p} = \alpha_p E_{\text{loc}} \tag{2.39}$$

Le champ local est défini à partir du champ appliqué E et du vecteur de polarisation aussi appelé moment dipolaire par unité de volume $\vec{P} = N_v \vec{p}$:

$$E_{\text{loc}} = E + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \tag{2.40}$$

La permittivité effective, ϵ_{eff}, doit satisfaire l'équation du déplacement électrique, soit :

$$\vec{D} = \epsilon_{\text{eff}} \epsilon_0 E = \epsilon_0 E + \vec{P}. \tag{2.41}$$

On peut solutionner les équations précédentes afin d'obtenir l'équation de Clausius-Mossotti reliant la permittivité effective à la polarisabilité :

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - 1}{\epsilon_{\text{eff}} + 2} = \frac{N_v \alpha_p}{3\epsilon_0}. \tag{2.42}$$

Dans le cas général d'un matériau à n phases, on peut utiliser l'équation précédente et écrire que

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - 1}{\epsilon_{\text{eff}} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n} N_{v,i} \alpha_{p,i} = \sum_{i=1}^{n} p_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \tag{2.43}$$

où p_i est la fraction volumique de la phase considérée. Généralement, le matériau porteur n'est pas constitué d'air, mais plutôt d'un matériau de permittivité diélectrique,

ϵ, et on écrit plutôt l'équation sous cette forme :

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon} = \sum_{i=1}^{n} p_i \frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon}. \tag{2.44}$$

2.1.4.1 Modèle de Maxwell-Garnett

Dans le cas d'un matériau à 2 phases m et d dont la première phase constitue la matrice (d) et la deuxième, des inclusions (m) métalliques (ou non) situées dans la matrice, on peut utiliser l'approche de Maxwell-Garnett. Dans cette approche, la matrice joue le rôle de matériau porteur, c'est-à-dire que $\epsilon = \epsilon_d$ et que la concentration volumique des inclusions est faible ($p_d \gg p_m$). Concrètement, cela signifie que la concentration des inclusions est suffisamment faible pour que l'on puisse considérer l'environnement diélectrique immédiat d'une inclusion comme étant constitué à 100 % du matériau constituant la matrice. En d'autres termes, l'interaction entre les inclusions est faible ou inexistante. En incluant ces conditions dans l'équation 2.44, on obtient l'équation de Maxwell-Garnett [6, 7],

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_d}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_d} = p \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \tag{2.45}$$

où l'on substitue $p_m = p$ pour obtenir la forme habituellement utilisée dans la littérature. Cette équation est la plus utilisée par la très vaste majorité des auteurs pour des NCs possédant des concentrations de l'ordre de quelques pourcentages.

Dans cette thèse, nous utiliserons principalement cette équation pour prédire les propriétés optiques des NCs métal/diélectrique. À titre d'exemple, l'absorption d'un NC formé de particules d'or incluses dans une matrice de silice calculée en fonction de la longueur d'onde est tracée à la figure 2.7. On peut remarquer la résonance SPR à environ 520 nm et la contribution des transitions inter-bandes de l'or aux courtes longueurs d'onde. Si l'on compare la courbe obtenue avec celle calculée par la théorie

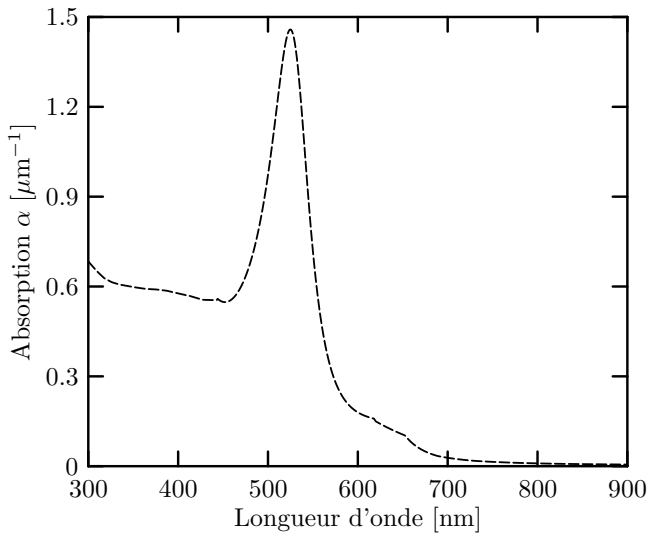

Figure 2.7 – Absorption de nanoparticules d'or dans une matrice de silice calculée à l'aide de l'équation de Maxwell-Garnett (équation 2.45) pour $\epsilon_d = 2.25$ et $p = 0.01$. Les propriétés optiques de l'or sont tirées de Palik [53] (voir annexe III).

de Mie (figure 2.5), on constate que les 2 théories prédisent sensiblement la même position spectrale pour la résonance SPR.

Alternativement, il est aussi possible d'obtenir les équations du modèle de Maxwell-Garnett à l'aide d'un argument impliquant la polarisabilité d'une particule sphérique de permittivité ϵ_m contenue dans un milieu diélectrique de permittivité ϵ_d. La polarisabilité d'une particule sphérique de constante diélectrique ϵ_m incluse dans une matrice de permittivité ϵ_d est donnée par

$$\alpha_p = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \tag{2.46}$$

En substituant cette équation dans l'équation générale de Clausius-Mossotti (équation 2.42) et en définissant la concentration volumique en fonction du nombre de points polarisables et du rayon, R, d'une particule, soit

$$p = \frac{4\pi N_v R^3}{3}, \tag{2.47}$$

on retrouve l'équation de Maxwell-Garnett. Notons que cette formulation inclut implicitement la supposition que les inclusions sont de forme sphérique. Il est possible, comme nous le verrons plus tard, de définir la polarisabilité de particules possédant une géométrie différente afin de généraliser l'équation de Maxwell-Garnett.

2.1.4.2 Modèle de Bruggeman

Dans le cas d'un matériau à 2 phases m et d de concentrations comparables ($p_m \approx p_d$), on peut supposer que le milieu porteur a les mêmes propriétés que le matériau effectif dont on cherche les propriétés d'où l'approximation $\epsilon = \epsilon_{\text{eff}}$. Cela revient à dire que le milieu immédiat entourant une inclusion est constitué d'un matériau de composition égale à celle du nanocomposite dans son ensemble. En pratique, cette équation s'applique bien aux NCs composés de 2 phases réparties de façon quasi-aléatoire dans le NC. En remplaçant la condition $\epsilon = \epsilon_{\text{eff}}$ dans l'équation 2.44, on obtient l'équation de Bruggeman [37],

$$p\frac{\epsilon_m - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{\text{eff}}} + (1-p)\frac{\epsilon_d - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_d + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0. \tag{2.48}$$

À titre d'exemple, le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde d'un NC formé de nanoparticules d'or incluses dans une matrice de silice calculé par l'équation de Bruggeman est tracé à la figure 2.8. On remarquera que, malgré la faible concentration volumique choisie, le modèle de Bruggeman prédit une absorption SPR moins prononcée, mais avec une largeur à mi-hauteur supérieure à celle prédite par le modèle de Maxwell-Garnett. Le modèle de Bruggeman sera peu utilisé dans cette thèse, car les concentrations volumiques impliquées sont dans la plupart des cas trop faibles pour respecter les hypothèses du modèle.

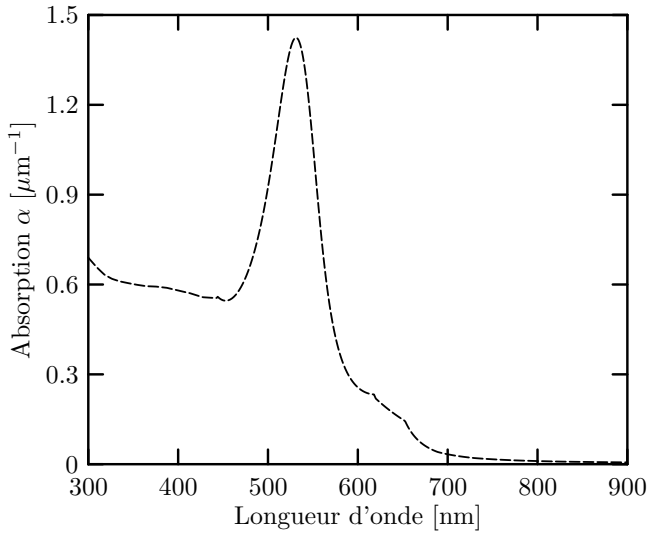

Figure 2.8 – Absorption de nanoparticules d'or dans une matrice de silice calculée à l'aide de l'équation de Bruggeman (équation 2.48) pour $\epsilon_d = 2.25$ et $p = 0.01$. Les propriétés optiques de l'or sont tirées de Palik [53] (voir annexe III).

2.1.5 Modèle pour les milieux effectifs anisotropes

Les théories de milieux effectifs présentées jusqu'à maintenant sont valables seulement dans le cas d'inclusions sphériques. Afin de tenir compte de différentes géométries de particules, il faut modifier les équations développées dans les sections précédentes. Dans le cas de particules ellipsoïdales, une des façons de faire consiste à substituer la polarisabilité d'une sphère introduite à l'équation 2.46 dans le développement de la section 2.1.4.1 par la polarisabilité d'un ellipsoïde. La polarisabilité d'un ellipsoïde est définie par

$$\alpha_{p,j} = \epsilon_0 V_p \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{L_j \epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d}. \tag{2.49}$$

L'usage de la polarisabilité d'un ellipsoïde permet d'obtenir l'équation de Maxwell-Garnett généralisée, tenant compte de la nouvelle géométrie via le facteur géométrique L_j définit selon les trois axes principaux de l'ellipsoïde [52, 55] par les mêmes équations que celles utilisées dans la théorie de Mie-Gans (voir section 2.1.3). L'équation de

Maxwell-Garnett généralisée est donnée par :

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}}^{j} - \epsilon_d}{L_j \epsilon_{\text{eff}}^{j} + (1 - L_j)\epsilon_d} = p \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{L_j \epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d}. \tag{2.50}$$

Dans cette équation, nous introduisons la permittivité diélectrique effective tensorielle, $\epsilon_{\text{eff}}^{j}$, qui définit la valeur de la permittivité diélectrique selon les trois axes principaux de l'ellipsoïde (en remplaçant L_j par la valeur appropriée correspondant à la géométrie de la particule). Dans la limite où $L_j = 0$ (champ parallèle à l'axe de rotation d'un cylindre ou d'un cylindre elliptique infini), la permittivité effective correspond à la moyenne pondérée de la permittivité du métal et du diélectrique :

$$\epsilon_{\text{eff}}(L_j = 0) = p\epsilon_m + (1 - p)\epsilon_d. \tag{2.51}$$

Dans la limite où $L_j = 1$ (champ parallèle à l'axe de rotation d'un disque d'épaisseur infinitésimale), la permittivité diélectrique correspond à un arrangement de capacités disposées en série :

$$\epsilon_{\text{eff}}(L_j = 1) = \frac{1}{\frac{p}{\epsilon_m} + \frac{1-p}{\epsilon_d}}. \tag{2.52}$$

L'équation de Maxwell-Garnett généralisée est représentée à la figure 2.10 pour le cas d'un NC formé de particules de forme ellipsoïdale incluses dans une matrice de permittivité ϵ_d. La permittivité des particules métalliques est modélisée par le modèle de Drude (voir la figure pour le détail des paramètres utilisés). L'absorption du matériau est simulée pour trois cas (voir figure 2.9) : 1) champ électrique aligné selon le grand axe des particules elles-mêmes orientées selon un axe commun ; 2) champ électrique aligné selon le petit axe des particules orientées selon un axe commun ; 3) champ électrique et particules d'orientation quelconque. Les courbes simulées permettent de constater la présence de deux bandes d'absorption SPR correspondantes aux petits axes et grand axe des particules. Notamment, on peut voir que la fréquence de résonance selon le petit axe est située à environ 334 nm alors que la fréquence de

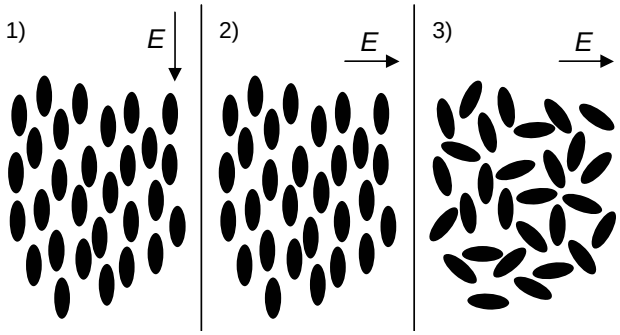

Figure 2.9 – Orientation des particules pour la simulation de l'absorption de la figure 2.10. 1) Le champ électrique est aligné selon le grand axe des particules orientées selon une direction commune ; 2) le champ électrique est aligné selon le petit axe des particules orientées selon une direction commune ; 3) les particules sont orientées de façon aléatoire les unes par rapport aux autres et par rapport au champ électrique.

résonance selon le grand axe est située à environ 356 nm. L'amplitude de ces deux bandes d'absorption diffèrent étant donnée la dispersion des propriétés optiques du métal. Lorsque les particules sont orientées de façon aléatoire, il est possible d'observer les deux bandes d'absorption en même temps. La bande selon le petit axe est observée avec une amplitude égale aux deux tiers de sa valeur observée pour les particules alignées alors que la bande selon le grand axe est réduite au tiers de son amplitude. Cette observation est relative à l'intensité effective de la lumière incidente sur chacun des axes. Le petit axe doublement dégénéré reçoit conséquemment deux fois plus d'intensité lumineuse que le grand axe. Il est à noter que la position spectrale des bandes d'absorption est dépendante du choix de modélisation. L'ajout de la contribution inter-bande à la permittivité de l'or changerait de façon importante leurs positions.

2.1.6 Condition de résonance SPR

Un des rôles principaux des théories physiques décrivant les propriétés optiques des NCs métal/diélectrique est la prédiction exacte de la fréquence de résonance SPR du

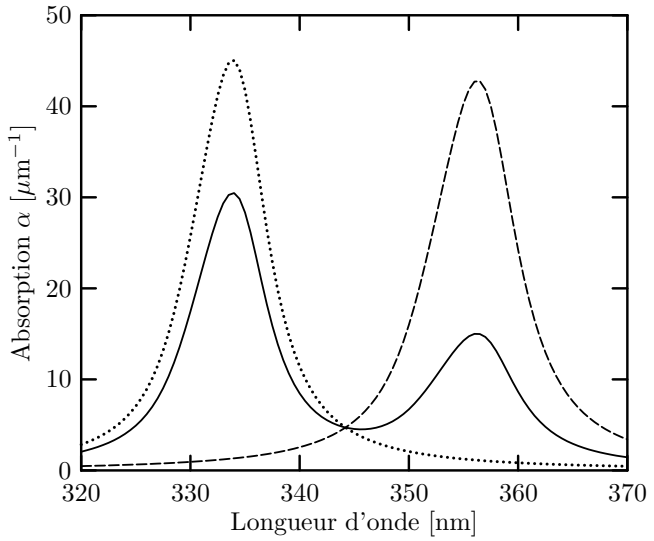

Figure 2.10 – Bandes d'absorption SPR d'un NC formé de nanoparticules de forme ellipsoïdale calculées à partir de l'équation de Maxwell-Garnett généralisée (équation 2.50). La permittivité du métal est calculée à l'aide du modèle de Drude. Les paramètres utilisés pour le calcul sont les suivants : $\omega_p = 1.3 \times 10^{16}$ Hz, $\Gamma = 1.1 \times 10^{14}$ Hz, $\epsilon_d = 2.25$, $L_1 = 0.31$, $L_2 = L_3 = 0.345$ et $p = 0.01$. 1) La courbe formée de traits correspond à un champ incident selon L_1 (particules alignées). 2) La courbe en pointillés correspond à un champ incident selon L_2 ou L_3 (particules alignées). 3) Finalement, la courbe en trait plein correspond à l'absorption d'un NC dont les particules sont disposées aléatoirement.

Tableau 2.2 – Conditions et fréquences de résonance SPR dans le vide pour différentes géométries. La projection du vecteur d'onde $\vec{k}$ dans le plan de la couche mince est notée $\vec{k}_x$ et l'épaisseur d. Tiré de Kreibig *et al.* [56].

Géométrie	Condition de résonance	Fréquence de résonance
Métal massique	$\epsilon_m(\omega) = 0$	$\omega_{\text{res}} = \omega_p$
Surface plane	$\epsilon_m(\omega) = -1$	$\omega_{\text{res}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$
Couche mince	$\frac{\epsilon_m(\omega)+1}{\epsilon_m(\omega)-1} = \pm\exp(-\vec{k}_x d)$	$\omega_{\text{res}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}\sqrt{1 \pm \exp(-\vec{k}_x d)}$
Sphère	$\epsilon_m(\omega) = -2$	$\omega_{\text{res}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$
Ellipsoïde	$\epsilon_m(\omega) = -\frac{1-L_j}{L_j}$	$\omega_{\text{res}} = \omega_p\sqrt{L_j}$

matériau. Cette fréquence correspond à la fréquence pour laquelle l'absorption de la lumière est maximale. Elle dépend de la géométrie considérée (matériau massique, couche mince, nanoparticules). Les conditions de résonance et la fréquence de résonance associées à différentes géométries dans un milieu environnant formé de vide (ou d'air) sont présentées au tableau 2.2.

Pour la géométrie qui nous intéresse dans cette thèse, c'est-à-dire des particules sphériques dans une matrice de permittivité ϵ_d, la condition de résonance SPR est donnée par l'annulation[5] du dénominateur de la partie droite de l'équation 2.45 ou alternativement par l'annulation du dénominateur du membre de droite de l'équation de Mie (équation 2.33). À la résonance, la condition suivante doit être satisfaite :

$$\Re e\left\{\epsilon_m(\omega_{\text{res}})\right\} + 2\epsilon_d(\omega_{\text{res}}) = 0. \tag{2.53}$$

Dans le cas d'un matériau caractérisé par une permitivitté donnée par l'équation de Drude (équation 2.16), la fréquence de résonance est donnée par

$$\omega_{\text{res}} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1+2\epsilon_d} - \Gamma^2} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\epsilon_d}} \tag{2.54}$$

[5] En pratique, $\Im m\left\{\epsilon_m\right\}$ n'est pas nul. Ainsi, le dénominateur ne peut être strictement annulé. La fréquence de résonance sera donc située à la position d'annulation de la partie réelle du dénominateur. La valeur du dénominateur sera ainsi minimale.

où l'approximation $\omega_p \gg \Gamma$ est généralement valable (pour l'or massique $\omega_p = 1.3 \times 10^{16}$ Hz et $\Gamma = 1.1 \times 10^{14}$ Hz). Pour le développement complet de l'équation 2.54, voir l'annexe IV. La condition de résonance correspondant à des particules ellipsoïdales est donnée par l'annulation du dénominateur du membre de droite de l'équation 2.34 ou du dénominateur du membre de droite de l'équation 2.50 soit :

$$L_j \Re e \left\{ \epsilon_m(\omega_{\text{res}}) \right\} + (1 - L_j)\epsilon_d = 0 \tag{2.55}$$

ce qui correspond à une fréquence de résonance donnée par

$$\omega_{\text{res}} = \sqrt{\frac{L_j \omega_p^2}{L_j + (1 - L_j)\epsilon_d} - \Gamma^2} \approx \omega_p \sqrt{\frac{L_j}{L_j + (1 - L_j)\epsilon_d}}. \tag{2.56}$$

Dans le cas où l'on considère la contribution intra-bande (Drude) et inter-bande (ϵ_{inter}), la fréquence de résonance d'un NC formé de particules sphériques est donnée par

$$\omega_{\text{res}} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\Re e \left\{ \epsilon_{\text{inter}} \right\} + 1 + 2\epsilon_d}} \tag{2.57}$$

et celle pour des particules de forme ellipsoïdale par

$$\omega_{\text{res}} \approx \omega_p \sqrt{\frac{L_j}{L_j(\Re e \left\{ \epsilon_{\text{inter}} \right\} + 1) + (1 - L_j)\epsilon_d}}. \tag{2.58}$$

À l'aide de cette dernière équation, il est possible, par exemple, de prédire la position des résonances SPR d'une particule ellipsoïdale de grand axe de révolution a et de petits axes de longueurs égales b en fonction du rapport d'axe. Le résultat de ce calcul est présenté à la figure 2.11. Pour tracer ces courbes, nous avons obtenu $\Re e \left\{ \epsilon_{\text{inter}} \right\}$ à partir de l'équation 2.57, en supposant une longueur d'onde de résonance de 520 nm pour les particules sphériques, telle qu'obtenue par les modèles de Mie et de Maxwell-Garnett. Dans ce calcul, la dépendance en fréquence de $\Re e \left\{ \epsilon_{\text{inter}} \right\}$ a été négligée. On remarquera que la position spectrale de la bande d'absorption du grand axe se

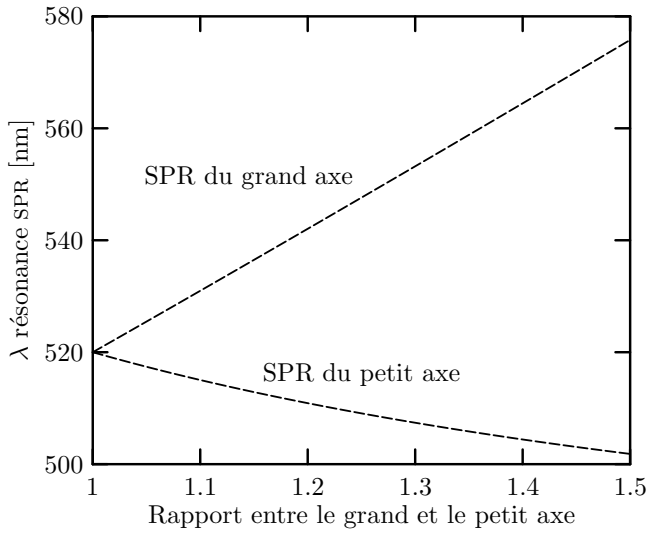

Figure 2.11 – Positions spectrales des bandes d'absorption SPR relatives au grand et au petit axe d'une particule d'or de forme ellipsoïdale calculées à l'aide de l'équation 2.58. Les calculs sont effectués avec $\omega_p = 1.3 \times 10^{16}$ Hz, $\epsilon_d = 2.25$. $\Re e\left\{\epsilon_{\text{inter}}\right\}$ est fixé à 7.36.

déplace vers le rouge de façon quasi-linéaire avec l'augmentation du rapport d'axe. Le déplacement vers le bleu de la bande du petit axe est non-linéaire et moins prononcé.

La position de la résonance est une fonction de l'indice de réfraction de la matrice. À titre d'exemple, la position de la bande d'absorption en fonction de l'indice de réfraction de la matrice est tracée à la figure 2.12 pour l'or, pour l'argent et pour le cuivre, en utilisant les propriétés optiques spectrales des métaux données par Palik [53]. Nous remarquerons au passage que l'utilisation d'une matrice de fort indice décale significativement la résonance vers le rouge. Ainsi, l'utilisation d'une matrice de fort indice est une façon simple de déplacer la position de la bande d'absorption afin d'en utiliser les propriétés dans des systèmes fonctionnant dans le proche infra-rouge.

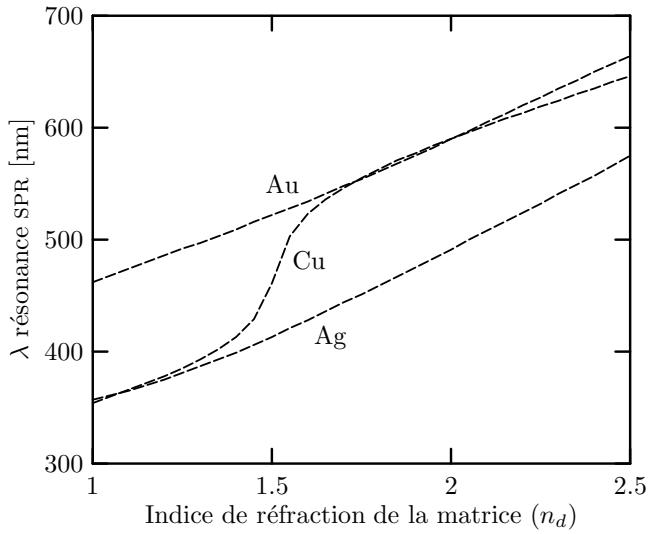

Figure 2.12 – Position du centre de la bande d'absorption SPR pour différents métaux (or, argent, cuivre) en fonction de la constante diélectrique de la matrice. Les propriétés optiques sont extrapolées des données de Palik [53]. (voir annexe III).

2.2 Propriétés optiques non-linéaires

L'optique non-linéaire est l'étude des phénomènes qui se produisent lorsque qu'il y a modification des propriétés optiques d'un matériau ou d'un système de matériaux sous l'excitation d'une source de lumière [57]. L'effet non-linéaire est habituellement négligeable dans les expériences classiques, car les intensités lumineuses impliquées sont insuffisantes. Classiquement, on considère donc que la polarisation se comporte de façon linéaire avec le champ électrique appliqué. Par ailleurs, théoriquement, tous les matériaux sont non-linéaires[6] sous une excitation suffisante. L'avènement des lasers (et les hautes puissances associées à ces derniers) a été l'élément déclencheur qui a rendu possible les études expérimentales sur l'optique non-linéaire.

Les propriétés optiques non-linéaires du système NCs Au/SiO_2 ont été étudiées pour la première fois en 1985 par Ricard *et al.* [28]. Ces premières études ont été effec-

[6] Par la théorie d'électrodynamisme quantique, il est possible de montrer que même le vide se comporte de façon non-linéaire.

tuées sur des matériaux colloïdaux très dilués et préparés par méthodes chimiques. Ricard *et al.* ont démontré qu'il était possible de développer davantage le modèle de Maxwell-Garnett afin d'expliquer la réponse non-linéaire des NCs. Les travaux de Hache *et al.* [58, 59] ont, quant à eux, permis de comprendre les mécanismes à l'origine de la réponse non-linéaire de l'or. Hache *et al.* ont développé les expressions pour les 3 contributions à la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 de l'or : les transitions intra-bandes, les transitions inter-bandes et les électrons chauds. Ces trois mécanismes seront discutés dans la section 2.2.7. À partir des années 90, l'intérêt pour la mesure de la non-linéarité optique des NCs a explosé et de nombreux groupes ont mesuré des composites à base de colloïdes métalliques et des verres dopés. Les mesures ont été effectuées à l'aide de différentes techniques telles le Z-Scan et la technique de mélange dégénéré à quatre ondes (DFWM) (les principes de mesure de ces deux techniques seront développés dans les sections 3.2.3 et 3.2.3.5 respectivement). Depuis quelques années, les techniques de mesures optiques non-linéaires sont aussi utilisées afin d'obtenir de l'information sur la réponse électronique ultra-rapide des métaux, de même que sur la dynamique plasmonique.

Dans les sections qui suivent, nous couvrirons quelques notions essentielles d'optique non-linéaire (polarisation non-linéaire, indice de réfraction et absorption non-linéaire, absorption saturable), pour ensuite s'attarder aux mécanismes de la non-linéarité de la silice (matériau centro et non-centrosymétrique) et de l'or (contributions intra-bandes et inter-bandes, électrons chauds). Nous discuterons de quelques mécanismes non-désirables pouvant influencer la réponse non-linéaire. Pour terminer, nous présenterons une introduction à l'optique non-linéaire des NCs (développement de Ricard *et al.*) et des effets qui s'y rapportent, notamment la très importante notion de champ local.

2.2.1 Polarisation non-linéaire

En optique conventionnelle, on considère généralement que la polarisation induite dans un matériau, $\vec{P}(t)$, dépend linéairement du champ électrique. Elle s'écrit alors

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(1)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \tag{2.59}$$

avec $\chi^{(1)}$ la susceptibilité diélectrique d'ordre 1 aussi souvent appelée susceptibilité linéaire. En optique non-linéaire, l'intensité du champ électrique est suffisamment élevée pour exciter certains mécanismes et/ou phénomènes qui rendent l'équation précédente non suffisante. Il faut alors utiliser un développement de la polarisation en puissance du champ électrique[7] :

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t)... = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t)...\right]. \tag{2.60}$$

Dans ce document, nous nous limiterons généralement aux contributions d'ordres inférieurs ou égaux à 3. Les autres contributions sont, dans la vaste majorité des cas, non-significatives pour les matériaux utilisés dans cette thèse. On notera toutefois que des contributions d'ordres supérieurs sont possibles et ont déjà été mesurées pour certains matériaux. Par ailleurs, la polarisation non-linéaire d'ordre 2 est nulle pour des matériaux centro-symétriques et sera de ce fait généralement négligeable dans le cas des NCs. Nous nous intéresserons donc principalement à la réponse d'ordre 3. L'expression générale de cette dernière,

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E(t)^3, \tag{2.61}$$

[7] Attention, plusieurs auteurs utilisent une convention légèrement différente, $\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t)...$, qui modifie les unités et la valeur des susceptibilités d'ordres supérieurs. Consulter aussi l'annexe V pour les conversions vers le système CGS.

donne lieu, en présence d'un champ appliqué consistant de 3 composantes fréquentielles, $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, et décrit par

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c., \tag{2.62}$$

à une expression d'une grande complexité comprenant des termes en ω_1, ω_2, ω_3, $3\omega_1$, $3\omega_2$, $3\omega_3$, $(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$, $(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3)$, $(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2)$, $(\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)$, $(2\omega_1 \pm \omega_2)$, $(2\omega_1 \pm \omega_3)$, $(2\omega_2 \pm \omega_1)$, $(2\omega_1 \pm \omega_3)$, $(2\omega_3 \pm \omega_1)$ et $(2\omega_3 \pm \omega_2)$. La polarisation non-linéaire s'écrit de façon générale pour un champ à n composantes fréquentielles :

$$P^{(3)}(t) = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t}. \tag{2.63}$$

Les expressions des amplitudes complexes, $P(\omega_n)$, de la polarisation non-linéaire[8] dans le cas de fréquences positives sont données par

$$\begin{aligned}
P(\omega_1) &= \epsilon_0 \chi^{(3)} (3E_1E_1^* + 6E_2E_2^* + 6E_3E_3^*) E_1 \\
P(\omega_2) &= \epsilon_0 \chi^{(3)} (6E_1E_1^* + 3E_2E_2^* + 6E_3E_3^*) E_2 \\
P(\omega_3) &= \epsilon_0 \chi^{(3)} (6E_1E_1^* + 6E_2E_2^* + 3E_3E_3^*) E_1 \\
P(3\omega_1) &= \epsilon_0 \chi^{(3)} E_1^3 \\
P(3\omega_2) &= \epsilon_0 \chi^{(3)} E_2^3 \\
P(3\omega_3) &= \epsilon_0 \chi^{(3)} E_3^3 \\
P(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) &= 6\epsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3 \\
P(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) &= 6\epsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3^* \\
P(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2) &= 6\epsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2^* E_3
\end{aligned}$$

[8] Plusieurs auteurs utilisent une notation plus complexe permettant de mettre en évidence les caractéristiques de chaque champ : $P_i^{(3)}(\omega_4) = A\epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3)$. Dans ce formalisme, les indices i, j, k et l correspondent aux directions cartésiennes, et A est une constante qui varie selon le terme calculé. Afin de ne pas alourdir la présentation, les indices (i, j, k, l) de même que la notation des fréquences (ω_1, ω_2, ω_3, ω_4) seront omis bien que sous-entendus dans les équations subséquentes.

$$
\begin{aligned}
P(\omega_2+\omega_3-\omega_1) &= 6\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^*E_2E_3\\
P(2\omega_1+\omega_2) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_2\\
P(2\omega_1+\omega_3) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_3\\
P(2\omega_2+\omega_1) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_1\\
P(2\omega_2+\omega_3) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_3\\
P(2\omega_3+\omega_1) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_1\\
P(2\omega_3+\omega_2) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_2\\
P(2\omega_1-\omega_2) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_2^*\\
P(2\omega_1-\omega_3) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_3^*\\
P(2\omega_2-\omega_1) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_1^*\\
P(2\omega_2-\omega_3) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_3^*\\
P(2\omega_3-\omega_1) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_1^*\\
P(2\omega_3-\omega_2) &= 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_2^*.
\end{aligned}
\tag{2.64}
$$

Dans le cas d'un champ électrique appliqué oscillant à une fréquence unique (notée ω sans indice) et donné par

$$E(t) = E_0\cos\omega t, \tag{2.65}$$

on peut, en utilisant l'identité trigonométrique $\cos^3\omega t = \frac{1}{4}\cos 3\omega t + \frac{3}{4}\cos\omega t$, écrire la polarisation non-linéaire d'ordre 3 sous la forme beaucoup plus simple suivante :

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_0^3\cos 3\omega t + \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_0^3\cos\omega t. \tag{2.66}$$

Le premier terme de ce développement correspond à la génération de troisième harmonique à la fréquence 3ω, alors que le deuxième terme correspond à la réponse non-linéaire à la fréquence incidente et se traduit par l'indice de réfraction non-linéaire. C'est à ce dernier phénomène que nous nous intéresserons dans la prochaine section.

2.2.2 Indice de réfraction et absorption non-linéaire

Lorsque le champ électrique est suffisamment intense, l'indice de réfraction, n, varie en fonction de l'intensité du champ électrique incident. Dans un tel cas, l'expression de l'indice de réfraction est donnée par

$$n = n_0 + \bar{n}_2 \left\langle E^2 \right\rangle, \tag{2.67}$$

où n_0 est l'indice de réfraction linéaire alors que $\bar{n}_2$ est appelé indice de réfraction non-linéaire[9]. Dans le cas d'un champ optique de la forme $E(t) = E(\omega)e^{-i\omega t} + c.c.$, on écrit que

$$\left\langle E^2 \right\rangle = 2E(\omega)E(\omega)^* = 2|E(\omega)|^2 \tag{2.68}$$

et ainsi que

$$n = n_0 + 2\bar{n}_2|E(\omega)|^2. \tag{2.69}$$

Similairement, le coefficient d'absorption d'un matériau peut s'écrire comme étant

$$\alpha = \alpha_0 + \bar{\alpha}_2 \left\langle E^2 \right\rangle \tag{2.70}$$

en gardant seulement les corrections du champ électrique d'ordre 2. En utilisant la relation bien connue $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ et en substituant la valeur moyenne du champ électrique, on obtient :

$$k = k_0 + 2\bar{k}_2|E(\omega)|^2 \tag{2.71}$$

dans laquelle on définit $k_0 = \frac{\alpha_0 \lambda}{4\pi}$ de même que $\bar{k}_2 = \frac{\bar{\alpha}_2 \lambda}{4\pi}$. En supposant un champ électrique polarisé linéairement (ce qui permet de négliger la nature tensorielle de la susceptibilité d'ordre 3) et en supposant une susceptibilité d'ordre 2 nulle, on peut écrire que la polarisation totale d'un matériau pour la propagation d'une onde

[9] Il ne faut pas confondre l'indice non-linéaire défini pour le champ électrique, $\bar{n}_2$, et l'indice non-linéaire pour l'intensité qui sera défini ultérieurement.

monochromatique de fréquence ω s'écrit [57] :

$$\vec{P}^{\mathrm{Tot}}(\omega) = \left(\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2\right)\epsilon_0 E(\omega) \equiv \chi_{\mathrm{equiv}}\epsilon_0 E(\omega) \tag{2.72}$$

où l'on a défini la susceptibilité équivalente,

$$\chi_{\mathrm{equiv}} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2. \tag{2.73}$$

On relie ensuite l'indice de réfraction complexe (et indirectement le coefficient d'absorption) à la susceptibilité via la relation entre la permittivité diélectrique relative, ϵ_r, et la susceptibilité diélectrique, χ :

$$\epsilon_r = (n + ik)^2 = 1 + \chi_{\mathrm{equiv}}. \tag{2.74}$$

On insère ensuite les expressions pour la partie réelle (2.69) et imaginaire (2.71) de l'indice réfraction dans cette dernière expression pour obtenir

$$\left[n_o + 2\bar{n}_2|E(\omega)|^2 + ik_o + 2i\bar{k}_2|E(\omega)|^2\right]^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2. \tag{2.75}$$

En développant le côté gauche de cette équation et en ne gardant que les termes d'ordres inférieurs à 2 du champ électrique, on trouve que

$$\begin{aligned} n_0^2 - k_0^2 + 2\mathrm{i}n_0k_0 + 4|E|^2(n_0\bar{n}_2 - k_0\bar{k}_2) + 4\mathrm{i}|E|^2(n_0\bar{k}_2 + \bar{n}_2k_0) = \\ 1 + \Re e\left\{\chi^{(1)}\right\} + \mathrm{i}\,\Im m\left\{\chi^{(1)}\right\} + 3|E|^2\,\Re e\left\{\chi^{(3)}\right\} + 3\mathrm{i}|E|^2\,\Im m\left\{\chi^{(3)}\right\}. \end{aligned} \tag{2.76}$$

Dans cette expression, nous avons utilisé la notation contractée E en remplacement de $E(\omega)$ afin de simplifier la déjà complexe notation. En associant les termes de même puissance ainsi que les parties réelles et imaginaires, on trouve les équations reliant l'indice non-linéaire, l'absorption non-linéaire (via la partie imaginaire de l'indice non-

linéaire) et la susceptibilité non-linéaire :

$$n_0^2 - k_0^2 = 1 + \Re e\left\{\chi^{(1)}\right\} \tag{2.77}$$

$$2n_0k_0 = \Im m\left\{\chi^{(1)}\right\} \tag{2.78}$$

$$4(n_0\bar{n}_2 - k_0\bar{k}_2) = 3\,\Re e\left\{\chi^{(3)}\right\} \tag{2.79}$$

$$4(n_0\bar{k}_2 + \bar{n}_2k_0) = 3\,\Im m\left\{\chi^{(3)}\right\}. \tag{2.80}$$

Ces 4 équations se réduisent au cas plus connu de l'indice non-linéaire lorsque l'absorption (linéaire et non-linéaire) est nulle :

$$n_0^2 = 1 + \chi^{(1)} \tag{2.81}$$

$$4n_0\bar{n}_2 = 3\,\chi^{(3)}. \tag{2.82}$$

En pratique, il est souvent plus facile et plus approprié de relier l'indice et l'absorption à l'intensité de la lumière selon

$$n = n_0 + n_2I \tag{2.83}$$

et

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2I. \tag{2.84}$$

Dans ces équations, n_2 et α_2 sont l'indice de réfraction non-linéaire et le coefficient d'absorption non-linéaire en intensité (voir la note en bas de la page 50). Il s'agit maintenant de trouver le facteur de correspondance entre les quantités n_2 et $\bar{n}_2$ de même qu'entre α_2 et $\bar{\alpha}_2$. Pour ce faire, il faut établir le lien entre l'intensité lumineuse et le champ électrique :

$$I = \frac{1}{\eta} \times \frac{|E|^2}{2} \tag{2.85}$$

où l'impédance complexe du milieu, η, est définie par

$$\eta = \frac{1}{n_0}\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}. \tag{2.86}$$

Dans cette dernière équation, μ_0 est la perméabilité diélectrique du vide. Les facteurs de conversion, selon les conventions choisies dans ce document, sont donnés par

$$n_2 = 4\eta\bar{n}_2 \tag{2.87}$$

et

$$\alpha_2 = 4\eta\bar{\alpha}_2. \tag{2.88}$$

Les mesures effectuées dans cette thèse permettront de mettre en évidence la présence d'absorption dépendante de l'intensité dans les matériaux nanocomposites. Une des manifestations de ce phénomène est l'absorption saturable qui sera l'objet de la prochaine section.

2.2.3 Absorption saturable

Un cas important relatif à l'absorption non-linéaire est l'absorption saturable. Un matériau décrit comme un absorbeur saturable est un matériau dont le coefficient d'absorption optique diminue avec l'augmentation de l'intensité de la lumière incidente. De tels matériaux sont, par exemple, utilisés dans la fabrication de disposifs connus sous le nom de SESAM tiré de l'anglais *semiconductor saturable absorber mirror*. Ces dispositifs sont notamment utilisés dans la fabrication de laser afin de favoriser la transmission optique de certains modes de haute intensité tout en atténuant d'autres modes compétitifs.

Afin de permettre une compréhension de ce phénomène, il est possible de décrire certains absorbeurs saturables par un modèle simple à 2 niveaux électroniques. Dans un

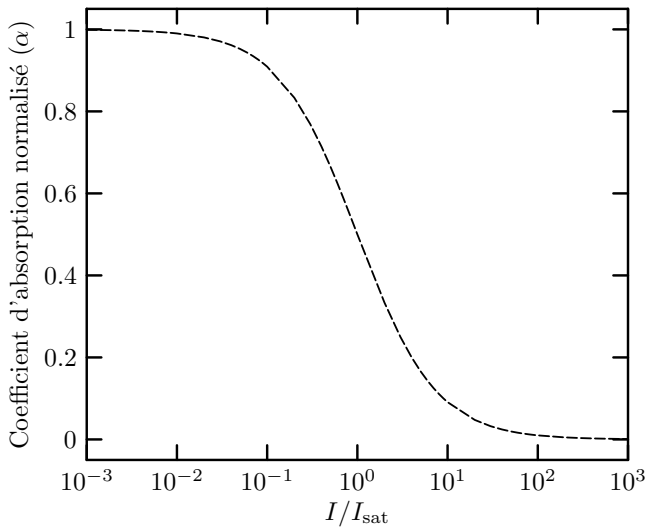

Figure 2.13 – Coefficient d'absorption normalisé, α, calculé par le modèle d'absorption saturable. Pour les calculs, nous avons fixé $\alpha_0 = 1$ et $\alpha_I = 0$.

tel système, des transitions électroniques sont possibles entre le niveau énergétique inférieur et le niveau énergétique supérieur. La longueur d'onde de la radiation associée à la transition étant bien sûr dictée par l'espacement énergétique entre les deux niveaux. Le coefficient d'absorption dépend du nombre d'électrons et de sites disponibles pour la transition. À de fortes intensités lumineuses incidentes, la transition commence à saturer (en d'autres termes, le coefficient d'absorption effectif diminue) lorsque le niveau du bas se vide de ses électrons et/ou si, similairement, le niveau le plus élevé se remplit. On modélise ce phénomène par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_{\text{sat}}}} + \alpha_I \tag{2.89}$$

où I_s est l'intensité lumineuse de saturation et α_I est une constante représentant le coefficient d'absorption résiduel à très haute intensité (c'est-à-dire lorsque le matériau est saturé). Dans le cas d'un absorbeur saturable parfait, $\alpha_I = 0$. L'équation 2.89 est représentée à la figure 2.13.

On peut aussi décrire la réponse du matériau sous la forme d'une série de termes en

puissance de I dans la mesure où $I < I_s$,

$$\alpha = \alpha_0 \left[1 - \left(\frac{I}{I_{\text{sat}}} \right) + \left(\frac{I}{I_{\text{sat}}} \right)^2 - \left(\frac{I}{I_{\text{sat}}} \right)^3 ... \right]. \tag{2.90}$$

Cette formulation peut parfois être plus adéquate, comme par exemple, pour comparer avec des valeurs de susceptibilité non-linéaire de troisième ordre.

2.2.4 Matériau non-centrosymétrique

L'origine de la susceptibilité optique non-linéaire des matériaux diélectriques peut être décrite par l'analyse d'un modèle simple. Le raisonnement ci-dessous est tiré du livre de Boyd [57]. Il faut d'abord rappeler qu'un matériau diélectrique comme la silice est constitué d'électrons liés à des ions (contrairement au cas des métaux où les électrons de conduction sont libres). Lors de l'application d'un champ électrique, l'ensemble de ces particules chargées se déplacent de leurs positions d'équilibre et se comportent comme un ensemble de dipôles induits. Ce système peut être modélisé en une dimension[10] à l'aide d'un oscillateur possédant une fréquence de résonance Ω_{res} et un facteur d'amortissement Γ_{am}. Dans le cas d'un matériel non-centrosymétrique, en supposant un champ électrique de la forme $E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$, où la notation $c.c.$ désigne le complexe conjugué, le déplacement x de l'électron relativement à sa position moyenne sous l'influence d'un champ électrique E est donné par :

$$\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\text{am}} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\text{res}}^2 x + \left(\epsilon^{(2)} x^2 + \epsilon^{(3)} x^3 ... \right) = \frac{-eE(t)}{m}. \tag{2.91}$$

[10] Le raisonnement à une dimension est présenté ici afin de ne pas alourdir inutilement la notation et complexifier la compréhension.

Considérons le cas où seul le terme anharmonique en $\epsilon^{(2)}x^2$ est considéré. On peut définir un déplacement perturbé de la forme

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + ... \tag{2.92}$$

où chaque terme est très petit devant le terme d'ordre inférieur. En limitant la perturbation à l'ordre 3, soit $x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)}$ (car seules les susceptibilités d'ordre 3 nous intéressent dans ce document), on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}^2x^{(1)}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\mathrm{am}}\frac{\mathrm{d}x^{(1)}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\mathrm{res}}^2 x^{(1)} &= \frac{-eE(t)}{m} \\
\frac{\mathrm{d}^2x^{(2)}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\mathrm{am}}\frac{\mathrm{d}x^{(2)}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\mathrm{res}}^2 x^{(2)} &= -\epsilon^{(2)}(x^{(1)})^2 \\
\frac{\mathrm{d}^2x^{(3)}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\mathrm{am}}\frac{\mathrm{d}x^{(3)}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\mathrm{res}}^2 x^{(3)} &= -2\epsilon^{(2)}x^{(1)}x^{(2)}.
\end{aligned} \tag{2.93}$$

On peut poser une solution pour la première équation du système de la forme

$$x^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + x^{(1)}(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + c.c. \tag{2.94}$$

et en remplaçant cette expression dans l'équation appropriée on trouve que

$$x^{(1)}(\omega_j) = -\frac{e}{m}\frac{E_j}{D_{\Omega,\Gamma}(\omega_j)} \tag{2.95}$$

avec

$$D_{\Omega,\Gamma}(\omega_j) = \Omega_{\mathrm{res}}^2 - 2i\Gamma_{\mathrm{am}}\omega_j - \omega_j^2 \tag{2.96}$$

L'expression de $x^{(1)}(t)$ peut ensuite être résinsérée dans la deuxième équation du système 2.93 pour trouver $x^{(2)}(t)$. Le carré de $x^{(1)}(t)$ qui apparaît dans cette dernière équation contient des termes de fréquences $\pm 2\omega_1$, $\pm 2\omega_2$, $\pm(\omega_1 + \omega_2)$, $\pm(\omega_1 - \omega_2)$ et

0. Il faut donc résoudre une série d'équations. À titre d'exemple, pour $2\omega_1$:

$$\frac{\mathrm{d}^2 x^{(2)}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\mathrm{am}}\frac{\mathrm{d}x^{(2)}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\mathrm{res}}^2 x^{(2)} = \frac{-\epsilon^{(2)}\left(\frac{eE_1}{m}\right)^2 e^{-2i\omega_1 t}}{D_{\Omega,\Gamma}^2(\omega_1)}. \tag{2.97}$$

En cherchant une solution de la forme

$$x^{(2)}(t) = x^{(2)}(2\omega_1)e^{-2i\omega_1 t} \tag{2.98}$$

que l'on insère dans l'équation 2.97 pour trouver que

$$x^{(2)}(2\omega_1) = \frac{-\epsilon^{(2)}\left(\frac{e}{m}\right)^2 E_1^2}{D_{\Omega,\Gamma}(2\omega_1)D_{\Omega,\Gamma}^2(\omega_1)}. \tag{2.99}$$

De façon analogue, on peut trouver pour les autres fréquences :

$$x^{(2)}(2\omega_2) = \frac{-\epsilon^{(2)}\left(\frac{e}{m}\right)^2 E_2^2}{D_{\Omega,\Gamma}(2\omega_2)D_{\Omega,\Gamma}^2(\omega_2)}, \tag{2.100}$$

$$x^{(2)}(\omega_1+\omega_2) = \frac{-2\epsilon^{(2)}\left(\frac{e}{m}\right)^2 E_1E_2}{D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1+\omega_2)D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1)D_{\Omega,\Gamma}(\omega_2)}, \tag{2.101}$$

$$x^{(2)}(\omega_1-\omega_2) = \frac{-2\epsilon^{(2)}\left(\frac{e}{m}\right)^2 E_1E_2^*}{D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1-\omega_2)D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1)D_{\Omega,\Gamma}(-\omega_2)} \tag{2.102}$$

$$x^{(2)}(0) = \frac{-2\epsilon^{(2)}\left(\frac{e}{m}\right)^2 E_1E_1^*}{D_{\Omega,\Gamma}(0)D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1)D_{\Omega,\Gamma}(-\omega_1)} + \frac{-2\epsilon^{(2)}\left(\frac{e}{m}\right)^2 E_2E_2^*}{D_{\Omega,\Gamma}(0)D_{\Omega,\Gamma}(\omega_2)D_{\Omega,\Gamma}(-\omega_2)} \tag{2.103}$$

En notant la concentration de dipôles par unité de volume N_{dip}, la polarisation linéaire induite s'écrit $P^{(1)}(\omega_j) = -N_{\mathrm{dip}}ex(\omega_j)$ ou encore sous la forme $P^{(1)}(\omega_j) = \epsilon_0\chi^{(1)}E(\omega_j)$. On en déduit que la susceptibilité linéaire complexe est donnée par

$$\chi^{(1)}(\omega_j) = \frac{N_{\mathrm{dip}}e^2}{m\epsilon_0}\frac{1}{\Omega_{\mathrm{res}}^2 - 2i\Gamma_{\mathrm{am}}\omega_j - \omega_j^2} = \frac{N_{\mathrm{dip}}e^2}{m\epsilon_0 D_{\Omega,\Gamma}(\omega_j)}. \tag{2.104}$$

On peut trouver les susceptibilités non-linéaires de façon analogue. Par exemple, la susceptibilité non-linéaire décrivant la génération de second harmonique est définie comme

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) E(\omega_1)^2 \tag{2.105}$$

où $P^{(2)}(2\omega_1)$ est l'amplitude de la composante de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 oscillant à une fréquence $2\omega_1$ aussi définie par

$$P^{(2)}(2\omega_1) = -N_{\text{dip}} e x^{(2)}(2\omega_1). \tag{2.106}$$

En insérant le résultat de l'équation 2.99 dans ces équations, on trouve que

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{N_{\text{dip}} e^3 \epsilon^{(2)}}{\epsilon_0 m^2 D_{\Omega,\Gamma}(2\omega_1) D^2_{\Omega,\Gamma}(\omega_1)}. \tag{2.107}$$

Il est aussi possible de réécrire ce résultat en terme de susceptibilité d'ordre 1 :

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{\epsilon_0^2 m \epsilon^{(2)}}{N^2_{\text{dip}} e^3} \chi^{(1)}(2\omega_1) \left[\chi^{(1)}(\omega_1)\right]^2. \tag{2.108}$$

Similairement, la susceptibilité non-linéaire pour la génération d'une somme de fréquence est obtenue des équations suivantes :

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \tag{2.109}$$

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -N_{\text{dip}} e x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) \tag{2.110}$$

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{N_{\text{dip}} e^3 \epsilon^{(2)}}{\epsilon_0 m^2 D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1 + \omega_2) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_2)} \tag{2.111}$$

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{\epsilon_0^2 m \epsilon^{(2)}}{N^2_{\text{dip}} e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 + \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2). \tag{2.112}$$

La susceptibilité non-linéaire pour la génération d'une différence de fréquence est, quant à elle, donnée par

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(\omega_1-\omega_2,\omega_1,-\omega_2) &= \frac{N_{\text{dip}}e^3\epsilon^{(2)}}{\epsilon_0 m^2 D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1-\omega_2)D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1)D_{\Omega,\Gamma}(-\omega_2)} \\ &= \frac{\epsilon_0^2 m\epsilon^{(2)}}{N_{\text{dip}}^2 e^3}\chi^{(1)}(\omega_1-\omega_2)\chi^{(1)}(\omega_1)\chi^{(1)}(-\omega_2)\end{aligned} \tag{2.113}$$

et pour la rectification optique

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(0,\omega_1,-\omega_1) &= \frac{N_{\text{dip}}e^3\epsilon^{(2)}}{\epsilon_0 m^2 D_{\Omega,\Gamma}(0)D_{\Omega,\Gamma}(\omega_1)D_{\Omega,\Gamma}(-\omega_1)} \\ &= \frac{\epsilon_0^2 m\epsilon^{(2)}}{N_{\text{dip}}^2 e^3}\chi^{(1)}(0)\chi^{(1)}(\omega_1)\chi^{(1)}(-\omega_1).\end{aligned} \tag{2.114}$$

La poursuite du développement en solutionnant la troisième équation du système 2.93 permettrait de déterminer la polarisation d'ordre trois et, éventuellement, d'ordres supérieurs. Nous nous garderons de développer ces équations ici dues à leur grande complexité algébrique, mais notons que leur résolution n'est en rien différente de celles décrites ici pour l'ordre 1 et 2. Le cas d'un matériel centrosymétrique présenté à la prochaine section est légèrement différent.

2.2.5 Matériau centrosymétrique

Le potentiel, U_x, associé à un matériel centrosymétrique doit forcément satisfaire la symétrie d'inversion $x \to -x$. La forme générale du potentiel sera donc

$$U_x = \frac{1}{2}m\Omega_{\text{res}}^2 x^2 - \frac{1}{4}m\epsilon^{(3)}x^4 \tag{2.115}$$

et puisque la force de rappel électronique, F_{rap} est donnée par

$$F_{\text{rap}} = -\frac{\mathrm{d}U_x}{\mathrm{d}x} = -m\Omega_{\text{res}}^2 x + m\epsilon^{(3)}x^3, \tag{2.116}$$

on trouve que, de façon générale, l'équation du déplacement des électrons, $\tilde{r}$, s'écrit

$$\frac{\mathrm{d}^2\tilde{r}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\mathrm{am}}\frac{\mathrm{d}\tilde{r}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\mathrm{res}}^2\tilde{r} - \epsilon^{(3)}(\tilde{r}\cdot\tilde{r})\tilde{r} = \frac{-eE(t)}{m}. \tag{2.117}$$

On constatera que cette équation ne contient pas de terme en $\tilde{r}^2$. Ceci a pour conséquence que les susceptibilités d'ordres pairs $(\chi^{(2)}, \chi^{(4)}...)$ seront nulles. Pour la suite du développement, nous supposerons un champ électrique de la forme

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c. \tag{2.118}$$

qui peut être écrit sous la forme générale

$$E(t) = \sum_n E(\omega_n) e^{-i\omega_n t}. \tag{2.119}$$

En utilisant la même approche perturbative que pour le cas non-centrosymétrique avec $\tilde{r}(t) = \tilde{r}^{(1)}(t) + \tilde{r}^{(2)}(t) + \tilde{r}^{(3)}(t) + ...$, on peut déduire le système d'équation du mouvement à l'ordre 3 de perturbation

$$\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}^2\tilde{r}^{(1)}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\mathrm{am}}\frac{\mathrm{d}\tilde{r}^{(1)}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\mathrm{res}}^2\tilde{r}^{(1)} = \frac{-eE(t)}{m} \\
&\frac{\mathrm{d}^2\tilde{r}^{(2)}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\mathrm{am}}\frac{\mathrm{d}\tilde{r}^{(2)}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\mathrm{res}}^2\tilde{r}^{(2)} = 0 \\
&\frac{\mathrm{d}^2\tilde{r}^{(3)}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\mathrm{am}}\frac{\mathrm{d}\tilde{r}^{(3)}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\mathrm{res}}^2\tilde{r}^{(3)} = \epsilon^{(3)}(\tilde{r}^{(1)}\cdot\tilde{r}^{(1)})\tilde{r}^{(1)}.
\end{aligned} \tag{2.120}$$

La solution de ce système en régime permanent est

$$\tilde{r}^{(1)}(t) = \sum_n \tilde{r}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \tag{2.121}$$

avec les amplitudes $r^{(1)}(\omega_n)$ définies par

$$r^{(1)}(\omega_n) = \frac{-e}{m}\frac{E(\omega_n)}{D_{\Omega,\Gamma}(\omega_n)}. \tag{2.122}$$

La polarisation linéaire d'une série de dipôles est donnée par

$$P^{(1)}(\omega_n) = -N_{\text{dip}} e r^{(1)}(\omega_n) \tag{2.123}$$

et aussi par l'équation qui la relie à la susceptibilité optique linéaire

$$P_i^{(1)}(\omega_n) = \sum_j \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) E_j(\omega_n) \tag{2.124}$$

où la susceptibilité linéaire obéit à la relation

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) = \chi^{(1)}(\omega_n)\delta_{ij}. \tag{2.125}$$

Dans l'équation précédente, δ_{ij} représente le delta de Kronecker défini de la façon habituelle, soit $\delta_{ij} = 1$ pour $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ pour $i \neq j$. Finalement, on obtient que

$$\chi^{(1)}(\omega_n) = \frac{N_{\text{dip}} e^2}{m\epsilon_0 D_{\Omega,\Gamma}(\omega_n)}. \tag{2.126}$$

La solution du second ordre du système est donnée par la résolution de la deuxième équation du système 2.120. Cette équation est amortie et ne comporte pas de terme source, car le potentiel U_x est symétrique d'où en régime permanent

$$\tilde{r}^{(2)} = 0. \tag{2.127}$$

Par conséquent, $\chi^{(2)} = 0$ et de façon générale $\chi^{2k} = 0$ avec k un entier naturel excluant 0. Le calcul de la contribution d'ordre trois s'effectue simplement en remplaçant $\tilde{r}^{(1)}(t)$ dans la troisième équation du système 2.120 ce qui donne

$$\frac{\mathrm{d}^2\tilde{r}^{(3)}}{\mathrm{d}t^2} + 2\Gamma_{\text{am}}\frac{\mathrm{d}\tilde{r}^{(3)}}{\mathrm{d}t} + \Omega_{\text{res}}^2\tilde{r}^{(3)} = -\sum_{mnz} \frac{\epsilon^{(3)} e^3 \left[E(\omega_m)\cdot E(\omega_n)\right] E(\omega_z)}{m^3 D_{\Omega,\Gamma}(\omega_m) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_n) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_z)} e^{-i(\omega_n+\omega_m+\omega_z)t}. \tag{2.128}$$

On peut ensuite trouver une solution de la forme

$$\tilde{r}^{(3)}(t) = \sum_q \tilde{r}^{(3)}(\omega_q) e^{-i\omega_q t} \tag{2.129}$$

où $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_z$. L'insertion de $\tilde{r}^{(3)}(t)$ dans l'équation 2.128 permet de trouver que

$$r^{(3)}(\omega_q) = -\sum_{mnz} \frac{\epsilon^{(3)} e^3 \left[E(\omega_m) \cdot E(\omega_n)\right] E(\omega_z)}{m^3 D_{\Omega,\Gamma}(\omega_q) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_m) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_n) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_z)}. \tag{2.130}$$

Par la procédure maintenant usuelle, on définit l'amplitude de la polarisation d'ordre 3 par

$$P^{(3)}(\omega_q) = -N_{\text{dip}} e r^{(3)}(\omega_q) \tag{2.131}$$

et

$$P_i^{(3)}(\omega_q) = \sum_{jkl} \sum_{mnz} \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_z) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_z), \tag{2.132}$$

ce qui permet ensuite d'écrire la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 :

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_z) = \frac{N_{\text{dip}} \epsilon^{(3)} e^4 \delta_{jk} \delta_{il}}{\epsilon_0 m^3 D_{\Omega,\Gamma}(\omega_q) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_m) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_n) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_z)}. \tag{2.133}$$

Étant donné que les champs sont arbitraires et peuvent être permutés (6 permutations au total), la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois est souvent réécrite sous la forme suivante :

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_z) = \frac{N_{\text{dip}} \epsilon^{(3)} e^4 \left[\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right]}{3\epsilon_0 m^3 D_{\Omega,\Gamma}(\omega_q) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_m) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_n) D_{\Omega,\Gamma}(\omega_z)}. \tag{2.134}$$

Cette dernière expression peut aussi être réécrite en terme de susceptibilité d'ordre un de la façon suivante :

$$\chi^{(3)}_{ijkl}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_z) = \frac{\epsilon^{(3)} m \epsilon_0^3}{3N_{\text{dip}}^3 e^4} \left[\chi^{(1)}(\omega_q)\chi^{(1)}(\omega_m)\chi^{(1)}(\omega_n)\chi^{(1)}(\omega_z)\right] \times (\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}). \quad (2.135)$$

Malgré, la complexité algébrique apparente de ce modèle, il permet de comprendre l'origine de la susceptibilité non-linéaire de façon simple via la considération d'un potentiel anharmonique symétrique ou non-symétrique dans un système composé de dipôles oscillants. Il est important de retenir de cette section qu'un matériau centro-symétrique possède une susceptibilité non-linéaire de second ordre nulle imposée par la symétrie du potentiel.

2.2.6 Susceptibilité non-linéaire de la silice

La mesure de l'indice non-linéaire et de la susceptibilité non-linéaire du SiO_2 est d'une grande importance, car ce matériau compose une très grande partie des systèmes optiques. L'indice de réfraction du SiO_2 varie selon sa structure (cristalline, comme dans le quartz, ou amorphe), son niveau de dopage (comme dans le crown-glass[11]) ou encore sa méthode de fabrication (particulièrement dans le cas des couches minces). L'indice non-linéaire de la silice est soumis aux mêmes considérations. Certaines études ont démontré qu'il est possible d'augmenter la susceptibilité non-linéaire de la silice par un processus appelé en anglais *poling*. Cette technique consiste à modifier la position des charges dans la silice par l'application d'un champ électrique intense tout en chauffant. Cette technique est aussi utilisée pour charger la surface d'un polymère et/ou réorienter les molécules qui le composent afin de modifier sa susceptibilité non-linéaire

[11] L'office québécois de la langue française suggère l'expression très francophone *crown-glass* comme traduction au terme anglais *soda-lime glass* employé dans la littérature scientifique.

(pour plus de détails voir le manuel de Kuzyk et Dirk [60]). De façon générale, la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$) du SiO_2 est nulle ou très faible, car c'est un matériau centrosymétrique sur une échelle de plusieurs molécules (voir la section 2.2.5 sur les matériaux diélectriques centrosymétriques). Une exception notable concernant le $\chi^{(2)}$ est le quartz qui, par sa structure cristalline, est non-symétrique. Le quartz est d'ailleurs souvent utilisé comme matériau de référence dans des expériences de génération de second harmonique. La susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 de la silice est quant à elle non-nulle. Nous donnerons plus tard dans cette section différentes valeurs mesurées pour ce paramètre à l'aide de plusieurs techniques. À l'image de son absorption linéaire dans la partie visible du spectre électromagnétique, l'absorption non-linéaire du SiO_2 est généralement faible.

2.2.6.1 Modélisation de l'indice et de l'absorption non-linéaire du SiO_2

Boling *et al.* [61] ont établi une formulation empirique permettant de prévoir la contribution électronique à l'indice de réfraction non-linéaire de la silice. Dans ce formalisme, l'indice de réfraction non-linéaire est donné par :

$$n_2 = \frac{\kappa(n_0 - 1)(n_0^2 + 2)^2}{n_0 \nu_d \sqrt{1.517 + \frac{(n_0^2+2)(n_0+1)}{6n_0}\nu_d}}. \tag{2.136}$$

Dans cette équation, κ est un facteur empirique environ égal à 2.8×10^{-18} m^2/W pour les verres et ν_d est le nombre d'Abbe à 587.6 nm. Le nombre d'Abbe est un nombre permettant d'évaluer la dispersion d'un matériau dans le domaine du visible et vaut généralement entre 20 et 100 (notons que c'est une quantité sans unité). Plus le nombre d'Abbe est grand, plus la dispersion de l'indice de réfraction est faible. Le calcul par cette équation de l'indice non-linéaire d'un verre de paramètres identiques à celui présenté à la figure 2.1, permet d'obtenir $n_2 = 1.14 \times 10^{-19}$ m^2/W avec $\nu_d = 25$. Notons au passage que cette valeur est très faible et correspond à un changement

d'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-10} pour des intensités lumineuses de l'ordre du GW/m^2.

La contribution électronique à l'absorption non-linéaire de la silice est le résultat d'un processus à 2 photons. Cette contribution peut être évaluée par la formule suivante originalement développée pour les semi-conducteurs dans le cas d'un système à 2 niveaux électroniques [62] :

$$\alpha_2 = \frac{B(2x-1)^{3/2}}{32 n_0^2 E_g^3 x^5} \tag{2.137}$$

avec $x = \hbar\omega/E_g$ satisfaisant la condition $2x > 1$, B une constante qui dépend du matériau et E_g est le gap énergétique entre deux niveaux électroniques. La condition $2x > 1$, équivalente à écrire $2\hbar\omega > E_g$, signifie simplement que l'énergie de 2 photons incidents doit être suffisante pour qu'un électron excité par ces deux photons puisse traverser le gap électronique. Évidemment, la section efficace d'un tel processus est beaucoup plus faible que celle d'un processus à un photon comme l'absorption linéaire. On comprendra aisément que la probabilité que deux photons incidents excitent un électron au même moment augmente avec l'intensité incidente. Par ailleurs, l'absorption linéaire se produit dans ce cas-ci pour $\hbar\omega > E_g$. Il est à noter que l'on peut connaître la dispersion de l'indice linéaire à partir de cette équation en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

2.2.6.2 Études expérimentales de la susceptibitilité non-linéaire du SiO_2

Des études expérimentales ont permis de déterminer la valeur des susceptibilités non-linéaires d'ordre 2 et 3 de différentes formes de SiO_2. De façon générale, la silice utilisée comme substrat dans ce travail de même que le SiO_2 déposé possèdent une susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 nulle, car ce sont, à priori, des milieux centrosy-

Tableau 2.3 – Valeurs mesurées du $\chi^{(2)}$ et du $\chi^{(3)}$ de différentes formes de silice.

Matériau	Technique$_{\lambda(nm)}$	Paramètre	Valeur S.I. [ESU]	Ref.
Quartz	SHG$_{633}$	d_{11}	0.32 pm/V [0.76×10^{-9}]	[65]
BK7	DCSHG$_{1064}$	$\chi^{(3)}_{1111}$	[2.33×10^{-14}]	[66]
Silice fondue (FS)	THG$_{1907}$	$\chi^{(3)}_{1111}$	[0.95×10^{-14}]	[67]

métriques[12]. Nous présentons tout de même dans le tableau 2.3 une valeur mesurée pour une variante non-centrosymétrique de la silice : le quartz. Sont aussi présentées dans ce tableau, deux valeurs de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 de la silice mesurées par différentes techniques. On notera que dans tous les cas, les valeurs mesurées sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux valeurs obtenues pour les métaux et les NCs. Le tableau 2.4 (tiré de la référence [63]) présente différentes valeurs de l'indice de réfraction non-linéaire de la silice mesurées par différentes techniques et pour différentes durées d'impulsion laser. Dans ce tableau, τ_i est la durée de l'impulsion laser. Pour une revue de la littérature à ce sujet, le lecteur intéressé pourra consulter l'article écrit par Milam *et al.* [64] alors que nous conseillons la thèse de Franck Billard [63] afin approfondir ses connaissances sur les propriétés non-linéaires de la silice et leur mesure notamment par la technique Z-Scan.

2.2.7 Susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 de l'or

Dans cette section, nous nous intéresserons à la nature de la susceptibilité non-linéaire de l'or massique. Le premier modèle théorique prédisant la réponse non-linéaire de l'or a été développé par Hache *et al.* [58]. Hache et ses collaborateurs ont montré que la susceptibilité non-linéaire de l'or provient de trois contributions principales : les transitions intra-bandes, les transitions inter-bandes et la contribution des électrons chauds. Dans cette section, nous détaillerons brièvement les modèles et équations

[12] Des mesures préliminaires de génération de second harmonique (SHG) effectuées dans un projet préalable nous ont permis de confirmer ce résultat.

Tableau 2.4 – Valeurs mesurées de l'indice non-linéaire, n_2, de la silice.

$n_2 \times 10^{-20}$ m^2/W	λ (nm)	τ_i	Référence	Technique
7.8 ± 1.5	266	15 ps	DeSalvo *et al.* [68]	Z-Scan
2.4 ± 0.5	355	17 ps	DeSalvo *et al.* [68]	Z-Scan
2.5 ± 1.2	355	150-200 ps	White *et al.* [69]	TRI[a]
$2.5 - 3.5$	800	150-200 ps	Santran *et al.* [70]	TRI
3.4 ± 0.6	400	$\approx$ 150 ps	Santran *et al.* [70]	TRI
3.2 ± 0.6	400	$\approx$ 150 fs	Santran *et al.* [70]	TRI
2.2 ± 0.5	532	22 ps	DeSalvo *et al.* [68]	Z-Scan
2.6 ± 0.6	532	5.6 ns	Billard [63]	Z-Scan
3.4 ± 0.6	532	12 ns	Billard [63]	Z-Scan
3.45	694	13 ns	Owyoung *et al.* [71]	PR[b]
2.8 ± 0.3	800	$\approx$ 150 fs	Nibbering *et al.* [72]	SA[c]
3.2 ± 0.3	800	$\approx$ 150 fs	Nibbering *et al.* [72]	SA
3.5 ± 1.5	800	110 fs	Couris *et al.* [73]	Z-Scan
2.3 ± 0.6	800	155 fs	Billard [63]	Z-Scan
3.2 ± 0.6	800	1.3 ps	Billard [63]	Z-Scan
2.4	1064	100 ps	Adair *et al.* [74]	TWM[d]
2.7 ± 0.3	1064	100-150 ps	Weber *et al.* [75]	TRI
2.1 ± 0.5	1064	30 ps	DeSalvo *et al.* [68]	Z-Scan
3.9 ± 0.6	1064	7 ns	Billard [63]	Z-Scan
4.9 ± 0.6	1064	20 ns	Billard [63]	Z-Scan
2.5 ± 0.6	1500	$\approx$150 fs	Santran *et al.* [70]	TRI

[a] TRI = *Time Resolved Interferometry*
[b] PR = *Polarization Rotation*
[c] SA = *Spectral Analysis*
[d] TWM = *Three-Wave Mixing*

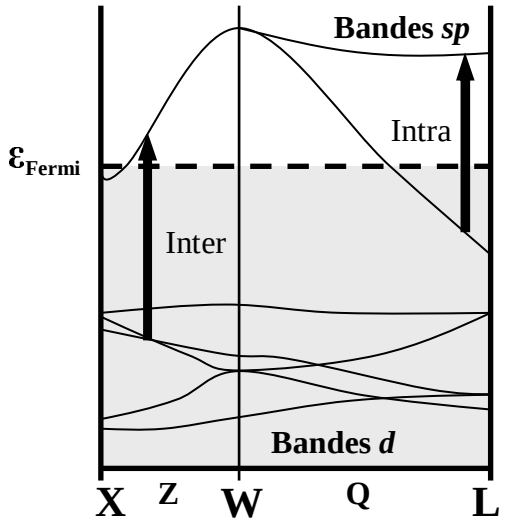

Figure 2.14 – Schéma de la structure de bande de l'or. Les lettres X,Z,W,Q et L correspondent à des directions dans la maille réciproque. La région grisée correspond aux électrons appartenant à des bandes dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi. Les transitions électroniques s'effectuent principalement entre les états occupés des bandes *d* vers les états inoccupés des bandes *sp*.

relatifs à ces 3 contributions. Nous invitons le lecteur intéressé à approfondir ses connaissances sur le sujet à consulter les travaux de Hache *et al.* [58, 59] et les références contenues dans ces articles.

Commentons tout d'abord sur le signe et l'importance de chacune de ces contributions. La contribution des transitions intra-bandes (transition entre les états emplis et vides des bandes de conduction *sp*) est petite et positive [58, 76]. La seconde contribution provenant des transitions inter-bandes (entre les bandes *d* et les bandes *sp*) est grande et négative. Dans les travaux présentés dans cette thèse, la longueur d'onde de travail (532 nm correspondant à une énergie égale à 2.33 eV) est suffisante pour dépasser l'énergie du gap inter-bande (1.7 eV) ce qui rend ce type de transitions possible. La dernière contribution, celle due à la modification de l'absorption via la formation d'électrons chauds, est, quant à elle, grande et positive. Il est important de noter que les contributions inter-bandes et des électrons chauds ne dépendent que faiblement de

la taille et de la forme des nanoparticules [77]. Plus d'informations sur la structure de bande de l'or peuvent être retrouvées dans les travaux de Christensen *et al.* [40, 41], par exemple.

La contribution inter-bande à la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3, $\chi^{(3)}_{\text{intra}}$, peut être évaluée en utilisant l'équation suivante développée par Hache *et al.* :

$$\chi^{(3)}_{\text{intra}} = -i\frac{64}{45\pi^2}T_1T_2\frac{1}{a^3}\frac{e^4}{m^2\hbar^5\omega^7}\epsilon_F^4 g_1(\nu)\left(1-\frac{R}{r_0}\right). \tag{2.138}$$

Dans cette équation, T_1 et T_2 sont respectivement le temps de vie du niveau énergétique et le temps de déphasage. $g_1(\nu)$ est un nombre de l'ordre de 1 qui sera explicité un peu plus loin. R est le rayon d'une particule d'or. L'équation précédente est valable pour R compris entre 5 et 50 nm. On définit le paramètre r_0 par

$$r_0 = T_2\left(\frac{2\epsilon_F}{m}\right)^{1/2} g_1(\nu)\left[g_2(\nu)+g_3(\nu)\right] \tag{2.139}$$

où $g_2(\nu)$ et $g_3(\nu)$ sont des nombres de l'ordre de 1.

$$g_1(\nu) = \frac{1}{\nu}\int_{1-\nu}^{1} x^{5/2}\left(x+\nu\right)^{3/2} dx \tag{2.140}$$

$$g_2(\nu) = \frac{1}{\nu}\int_{1-\nu}^{1} x^{3/2}\left(x+\nu\right)^{3/2}\left(x+2\nu\right)^{1/2} dx \tag{2.141}$$

$$g_3(\nu) = \frac{1}{\nu}\int_{x_0}^{1} x^{5/2}\left(x+\nu\right)^{1/2}\left(x-\nu\right)^{1/2} dx \tag{2.142}$$

avec $x_0 = \max(\nu, 1-\nu)$ et $\nu = \hbar\omega/\epsilon_F$. Les détails de l'obtention de ces expressions peuvent être retrouvés dans les travaux de Hache [59]. La contribution intra-bande est une contribution du dipôle électrique due au confinement des électrons libres.

De façon intuitive, on peut expliquer la contribution inter-bande de la façon suivante. Considérons un système à deux niveaux énergétiques caractérisé par un certain co-

efficient d'absorption, α, lorsque le niveau le moins énergétique est empli d'électrons et le niveau excité est vide. Lorsque l'intensité lumineuse est faible, le temps de vie des électrons au niveau énergétique excité est suffisamment faible pour que le taux de transitions vers le niveau fondamental soit suffisant pour balancer le taux d'excitation induit par la lumière incidente. Lorsque l'intensité augmente à un certain seuil, cette condition n'est plus remplie, c'est-à-dire que le niveau fondamental se vide de ses électrons et/ou le niveau excité se remplit. Puisque le nombre d'électrons disponibles (ou de sites vacants) pour une transition diminue, la probabilité d'absorption d'un photon diminue et, par conséquent, le coefficient d'absorption devient plus faible. C'est ce que l'on appelle la saturation des transitions inter-bandes. La contribution inter-bande, $\Im m\left\{\chi^{(3)}_{\text{inter}}\right\}$, peut être modélisée en utilisant l'équation qui suit :

$$\Im m\left\{\chi^{(3)}_{\text{inter}}\right\} = -\frac{4A}{3}\frac{T_1^{'}}{T_2^{'}}\frac{e^4}{m^4\omega^4}\sum_{i,j}\int\frac{d^3k}{4\pi^3}\left|P_{ij}\right|^4 f_i(k)(1-f_j(k))\frac{\pi T_2^{'2}}{2\hbar^2}\times \\ \delta_{ij}\left(E_j(k)-E_i(k)-\hbar\omega\right). \quad (2.143)$$

Dans cette équation, $T_1^{'}$ et $T_2^{'}$ sont le temps de vie du niveau énergétique et le temps de déphasage du système à deux niveaux, A est un facteur angulaire, P_{ij} est l'élément de matrice de l'opérateur de quantité de mouvement entre les états correspondant à $\hbar k$, $f_i(k)$ et $f_j(k)$ sont les nombres d'occupations, et finalement $E_i(k)$ et $E_j(k)$ sont les énergies des niveaux initial et final.

Pour terminer, la contribution des électrons chauds origine de la déformation de la distribution de Fermi-Dirac des électrons par l'absorption de lumière, ce qui a pour effet de changer le coefficient d'absorption des électrons de la bande d. De façon simplifiée, l'absorption de la lumière de haute intensité libère des états pour les transitions inter-bandes augmentant le coefficient d'absorption. Cet effet est particulièrement prononcé lorsque la longueur d'onde de la lumière utilisée est près de la fréquence de résonance SPR. En effet, à cette fréquence, l'absorption de la lumière dans l'or est maximum,

Tableau 2.5 – Valeurs estimées de chacune des contributions électroniques au $\chi^{(3)}$ de l'or.

Contribution	Symbole	Valeur (ESU)
Intra-bande	$\chi^{(3)}_{\text{intra}}$	1.0×10^{-10}
Inter-bande	$\Im m \left\{ \chi^{(3)}_{\text{inter}} \right\}$	-1.7×10^{-8}
Électrons chauds	$\Im m \left\{ \chi^{(3)}_{\text{ec}} \right\}$	1.1×10^{-7}

ce qui induit des variations importantes de la température électronique. Due à leur chaleur spécifique faible, les électrons de conduction voient leur température augmenter relativement facilement. Il en résulte que la température des électrons libres n'est pas en équilibre thermodynamique avec celle du réseau et que certains états sous le niveau de Fermi sont libérés par certains électrons promus de la bande d. Ceci se traduit en un changement de la constante diélectrique de l'or et, conséquemment, de l'absorption pour de fortes intensités incidentes. La contribution des électrons chauds, $\Im m \left\{ \chi^{(3)}_{\text{ec}} \right\}$, peut être modélisée par

$$\Im m \left\{ \chi^{(3)}_{\text{ec}} \right\} \approx \frac{\omega \, \Im m \left\{ \epsilon_{\text{intra}} \right\} \tau_0}{24\pi^2 \gamma T} \frac{\partial \left(\Im m \left\{ \epsilon_L \right\} \right)}{\partial T} \tag{2.144}$$

où

$$\Im m \left\{ \epsilon_{\text{intra}} \right\} \tau_0 = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \frac{\tau_0}{\tau_{\text{eff}}}. \tag{2.145}$$

Dans ces expressions, γT est la chaleur spécifique des électrons de conduction, ϵ_{intra} est la contribution de Drude à la permittivité diélectrique (voir équation 2.16), ϵ_L est une fraction de la contribution inter-bande à la permittivité (voir Hache [58] pour détails) et τ_0/τ_{eff} est le nombre de collisions nécessaires pour qu'un électron transfère son excès d'énergie à la particule métallique ou à la matrice de verre environnante via l'émission de phonons, alors que τ_0 est le temps de refroidissement des électrons.

Des études plus récentes de la dépendance temporelle du changement de permittivité de nanoparticules métalliques en réponse à l'application d'une impulsion laser ont été

présentées par le groupe de Del Fatti *et al.* [78–80] et de Muskens *et al.* [81]. Leurs résultats permettent d'affirmer que les changements de constantes diélectriques observés sont une conséquence de la modification de l'absorption inter-bande via un changement de la surface de Fermi et du taux de diffusion optique due à l'affaiblissement du principe d'exclusion de Pauli.

2.2.7.1 Valeurs de la susceptibilité non-linéaire de l'or dans la littérature

La valeur de la susceptibilité non-linéaire de l'or est une quantité difficile à mesurer. En effet, l'absorption linéaire élevée de l'or dans le visible rend l'utilisation de toutes mesures optiques basées sur la transmission impossible pour des couches d'une épaisseur dépassant quelques dizaines de nanomètres. Les couches utilisées doivent donc forcément être très minces, ce qui pose 2 problèmes : 1) la non-linéarité mesurée est faible et on doit s'assurer que la non-linéarité du substrat n'influe pas sur la mesure, 2) la structure de la couche peut être différente de celle du matériau massique. Notamment, il peut y avoir formation d'îlots et le rôle joué par une éventuelle rugosité de surface peut devenir important. Une alternative permettant de résoudre certains de ces problèmes pourrait être d'utiliser une méthode en réflexion. Néanmoins, ce genre de technique est plus difficile à mettre en place[13] et est plus sujet à des effets de surface.

Smith *et al.* [83] ont mesuré l'indice et l'absorption non-linéaire d'une mince couche d'or à l'aide de la méthode Z-Scan à 532 nm. La mesure de n_2 n'a pas permis d'obtenir une valeur supérieure au niveau de bruit, ce qui laisse supposer que la valeur de l'indice non-linéaire est très faible dans ces conditions. Les valeurs obtenues pour le $\chi^{(3)}$ de l'or sont présentées dans le tableau 2.6. Les mesures de Kruglyak ont été effectuées à 787 nm, ce qui rend leur applicabilité limitée par rapport aux travaux

[13] Un article récent [82] montre clairement la difficulté inhérente à mesurer le coefficient de réflexion linéaire.

Tableau 2.6 – Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ de l'or.

Matériau	Technique$_{\lambda(nm)}$	Paramètre	Valeur S.I. [ESU]	Ref.
Au	Z-Scan$_{532}$	α_2	5.3×10^{-3} cm/W	[83]
Au	Kerr$_{787}$	$\Re\text{e}\ \{\chi^{(3)}_{xxyy}\}$	[6.2×10^{-11}]	[84]
Au	Kerr$_{787}$	$\Im\text{m}\ \{\chi^{(3)}_{xxyy}\}$	[-17×10^{-11}]	[84]
Au	Kerr$_{787}$	$\Re\text{e}\ \{\chi^{(3)}_{xyyx}\}$	[0.32×10^{-11}]	[84]
Au	Kerr$_{787}$	$\Im\text{m}\ \{\chi^{(3)}_{xyyx}\}$	[0.62×10^{-11}]	[84]
Au (rugosité)	Z-Scan$_{532}$	n_2	1.32×10^{-12} m^2/W	[85]
Au (rugosité)	Z-Scan$_{532}$	α_2	-1.3×10^{-3} cm/W	[85]

de cette thèse. Remarquons au passage que la valeur de l'indice de réfraction non-linéaire, n_2, mesurée par Wang *et al.* est supérieure de 8 ordres de grandeur aux valeurs mesurées pour le SiO_2 (voir tableau 2.4). Cette observation justifie largement l'approximation selon laquelle la non-linéarité observée dans les couches nanocomposites provient presque exclusivement de la contribution de l'or. Notons aussi que certains auteurs (notamment Hache *et al.* [58]) ont tenté d'utiliser les mesures effectuées sur les nanocomposites or/diélectrique pour déduire la susceptibilité non-linéaire de l'or. Cette approche suppose une connaissance exacte de tous les paramètres nanostructuraux de la couche tels son épaisseur, la distribution de taille des particules, de même que la connaissance des propriétés optiques linéaires de l'or sous forme de nanoparticules et celles du diélectrique. Ainsi, une telle mesure indirecte est teintée d'une erreur appréciable et dépend fortement des paramètres de l'échantillon.

2.2.8 Autres effets

Les effets décrits jusqu'à maintenant sont de nature purement électronique et induisent un terme de polarisation non-linéaire qui se traduit en indice et en absorption non-linéaire. Ces mécanismes sont rapides (quelques centaines de femtosecondes ou moins) et sont appelés effets électroniques non-linéaires d'ordre trois. Il existe des

mécanismes plus lents [57, 58, 86] tels que l'accumulation thermique ou des effets mécaniques tels que l'électrostriction qui peuvent aussi ajouter une contribution significative à la susceptibilité apparente (de l'or ou du SiO_2). L'électrostriction et les effets thermiques ont typiquement une réponse très lente par rapport aux effets électroniques purs. Par exemple, l'accumulation thermique dans la silice a un temps de réponse de l'ordre de la milliseconde alors que les effets mécaniques se manifestent avec un temps de réponse de l'ordre de quelques centaines de picosecondes. Dans les deux prochaines sous-sections nous ferons un bref survol de ces effets.

2.2.8.1 Électrostriction

L'électrostriction est le phénomène correspondant à la compression d'un matériau diélectrique sous l'application d'un champ électrique. En effet, lors de l'application d'un champ électrique, les molécules constituant le matériau peuvent se polariser, ce qui peut résulter en un terme attractif supplémentaire entre les molécules. Cette attraction supplémentaire résulte en une densification du matériau. La compression du matériau change son indice de réfraction, ce qui peut induire une contribution supplémentaire à l'indice de réfraction non-linéaire apparent. Cette variation d'indice est reliée au changement de densité, ρ par l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \Delta\rho. \tag{2.146}$$

Cette contribution est généralement considérée très faible ou nulle, donc négligeable pour les nanocomposites formés d'or et de SiO_2 [58].

2.2.8.2 Effets thermiques

Lorsqu'il y absorption dans un matériau, la température de ce dernier augmente par dissipation de la puissance lumineuse. De façon générale, le changement de température a pour effet, entre autres, de changer l'indice de réfraction du matériau. Ce changement d'indice s'assimile à un effet non-linéaire généralement non-souhaitable. Il provient de deux effets : un changement d'indice directement dû à la température et un changement d'indice dépendant de la densité du matériau elle-même modifiée par le changement de température. Ceci peut être écrit de la façon suivante [57, 87] :

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\rho} \Delta T + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_{T} \Delta \rho. \tag{2.147}$$

Dans cette équation, ΔT est le changement de température dans le matériau induit par le laser ou la source lumineuse alors que $\Delta\rho$ est le changement de densité induit. Les dérivées ont leur sens habituel. Il est généralement acceptable de supposer que le changement de température obéit à l'équation de chaleur soit :

$$(\rho_0 C_c)\frac{\partial \Delta T}{\partial t} - \kappa \bigtriangledown^2 \Delta T = \alpha I(r). \tag{2.148}$$

Dans cette équation, $(\rho_0 C_c)$ dénote la capacité calorifique par unité de volume du matériau chauffé et κ est sa conductivité thermique. $I(r)$ est la distribution spatio-temporelle de l'intensité lumineuse. À titre d'exemple, les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau 2.7 pour la silice fondue, pour l'eau et pour l'air. Un paramètre utile pour déterminer la vitesse de diffusion de la chaleur est la constante de diffusivité thermique du matériau définie par

$$D_{\text{diff}} = \frac{\kappa}{\rho_0 C_c}. \tag{2.149}$$

Tableau 2.7 – Propriétés thermiques de l'eau, de l'air et de la silice fondue. Données tirées du manuel de Boyd [57].

Matériau	$\rho_0 C_c$ (J/cm^3)	κ (W/m K)	$\partial n/\partial T$ (K^{-1})
Eau (liquide)	4.2	0.56	-
Air	1.2×10^{-3}	26×10^{-3}	-1.0×10^{-6}
Silice fondue	1.67	1.4	1.2×10^{-5}

Dans le cas d'un faisceau laser de rayon ω_0, le temps nécessaire pour dissiper la chaleur de la zone irradiée, τ_D vers le reste du matériau sera égal à

$$\tau_D \approx \frac{\omega_0^2}{4D_{\text{diff}}}. \tag{2.150}$$

Pour le SiO_2 amorphe, on peut calculer que le temps d'évacuation sera de l'ordre de 30 microsecondes pour un faisceau de 10 micromètres et une constante de diffusion de 8.5×10^{-7}m^2/s. Ce temps de diffusion permet de constater qu'une très faible accumulation thermique d'une impulsion à l'autre sera observée dans la mesure où le taux de répétition du laser est égal ou inférieur au kHz.

Des études plus poussées concernant la réponse thermique des NCs exposés à des impulsions de différentes durées ont été effectuées par Falconieri *et al.* [88], Rashidi *et al.* [89] de même que par le groupe de Del Fatti et Vallée [80]. À la lumière de ces études, il semble préférable d'utiliser des impulsions picosecondes ou femtosecondes afin de minimiser les effets thermiques indésirables.

2.2.9 Susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 des nanocomposites métal/diélectrique

Le calcul de la non-linéarité d'ordre trois dans les NCs métal/diélectrique est complexe. Les premières expressions issues des hypothèses du modèle de Maxwell-Garnett (section 2.1.4.1) ont été développées par Ricard *et al.* [28]. En partant de l'équation

de Maxwell-Garnett (équation 2.45), il est possible de démontrer que la permittivité effective d'un NC peut s'écrire

$$\epsilon_{\text{eff}} \approx \epsilon_d + 3p\epsilon_d \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \tag{2.151}$$

pour une concentration de métal très faible $p \ll 1$. Sous l'application d'un champ électrique intense (comme un faisceau laser par exemple), la constante diélectrique du nanocomposite sera modifiée. En faisant l'hypothèse que ce changement proviendra principalement d'un changement de constante diélectrique du métal, on peut écrire que

$$\mathrm{d}\epsilon_{\text{eff}} = pf^2 \mathrm{d}\epsilon_m \tag{2.152}$$

avec f, le facteur de champ local, défini par

$$f = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \tag{2.153}$$

Le facteur de champ local est tracé à la figure 2.15 pour des valeurs typiques d'un NC Au/SiO_2. On remarquera la présence d'une importante amplification aux environs de 520 nm. Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde de la résonance SPR. Ceci était facilement prévisible, car la condition d'annulation du dénominateur du facteur de champ local est précisément la même que pour la résonance SPR (voir section 2.1.6).

La prochaine étape consiste à relier le changement de permittivité au champ électrique appliqué E. Soit, E_{loc}, le champ local à l'intérieur des particules métalliques, le changement de la permittivité du métal est donné par

$$\mathrm{d}\epsilon_m = \frac{P_m^{\text{NL}}}{\epsilon_0 E_{\text{loc}}} = \frac{3}{4}\chi_m^{(3)} |E_{\text{loc}}|^2 \tag{2.154}$$

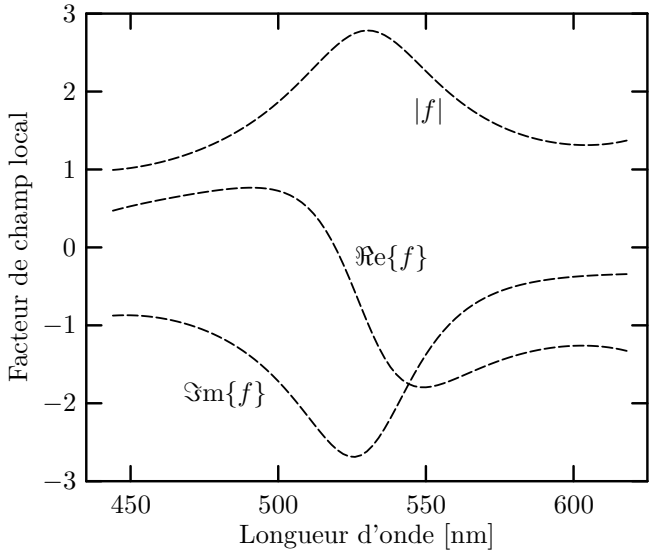

Figure 2.15 – Facteur de champ local f calculé à partir de l'équation 2.153 pour $\epsilon_d = 2.25$. Les propriétés optiques de l'or sont tirées de Palik [53] (voir annexe III).

et le changement de permittivité effective par

$$\mathrm{d}\epsilon_{\mathrm{eff}} = \frac{P_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{NL}}}{\epsilon_0 E} = \frac{3}{4}\chi_{\mathrm{eff}}^{(3)}|E|^2. \tag{2.155}$$

Le champ macroscopique est relié au champ appliqué par

$$E_{\mathrm{loc}} = fE. \tag{2.156}$$

Il s'en suit que la permittivité non-linéaire d'un NC est donnée par

$$\chi_{\mathrm{eff}}^{(3)} = pf^2|f|^2\chi_m^{(3)}. \tag{2.157}$$

Le facteur $f^2|f|^2$ est tracé à la figure 2.16 pour des valeurs typiques d'un NC Au/SiO_2. On remarquera encore une fois la résonance à 520 nm.

Par ailleurs, il est aussi possible de modéliser un matériau formé de particules non-sphériques en utilisant un facteur de champ local modifié tenant compte du facteur de

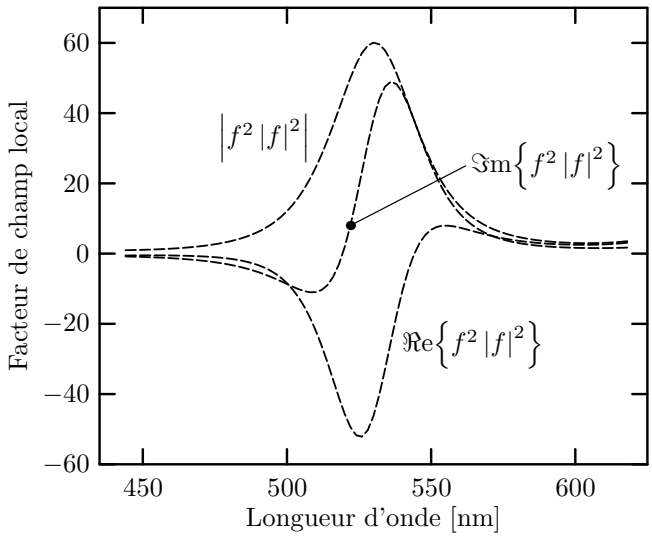

Figure 2.16 – Facteur de champ local $f^2\,|f|^2$ calculé à partir de l'équation 2.153 pour $\epsilon_d = 2.25$. Les propriétés optiques de l'or sont tirées de Palik [53] (voir annexe III).

dépolarisation. Cette théorie est connexe aux équations développées pour les milieux anisotropes à la section 2.1.5. Pour ce faire, on définit un facteur de champ local modifié que l'on écrit

$$f_j = \frac{\epsilon_d}{L_j\epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d}. \tag{2.158}$$

Le facteur de champ local obtenu est tracé en fonction du facteur de dépolarisation à la figure 2.17. On peut remarquer une certaine similitude avec les courbes de champ local calculé en fonction de la longueur d'onde à la figure 2.15. De façon phénoménologique, on peut comprendre que pour une géométrie donnée, il existera une seule fréquence de résonance. Similairement, pour une longueur d'onde donnée, une seule géométrie correspondant à un seul facteur de dépolarisation sera résonante. Ainsi, les courbes de dispersion de la figure 2.15 ont une allure similaire aux courbes géométriques de la figure 2.17. Une théorie plus complète a été développée au cours de nos travaux et sera présentée dans le cadre du chapitre 6.

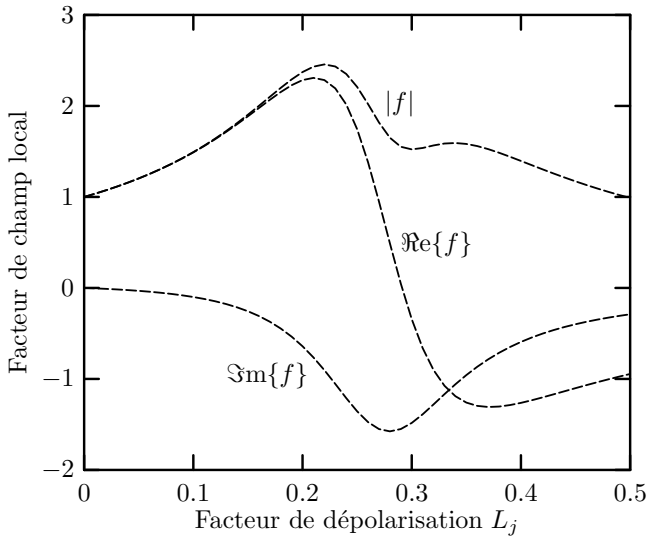

Figure 2.17 – Facteur de champ local en fonction du facteur de dépolarisation calculé à partir de l'équation 2.158 avec $\lambda = 532$ nm et $\epsilon_d = 2.25$. Les propriétés optiques de l'or sont tirées de Palik [53] (voir annexe III).

2.2.9.1 Figure de mérite

D'un point de vue technologique, il est intéressant de pouvoir comparer le potentiel d'un nanocomposite pour une application avec celui d'un autre matériau. Un bon matériau candidat doit posséder une forte non-linéarité, mais aussi une faible absorption afin d'être utilisable dans un dispositif. En effet, à quoi bon obtenir un effet non-linéaire important si toute la lumière est absorbée ? On définit souvent une figure de mérite qui permet de définir la qualité d'un matériau pour une application non-linéaire par le ratio de la susceptibilité non-linéaire et de l'absorption soit :

$$\frac{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff}}}{\alpha} \tag{2.159}$$

ou encore parfois

$$\frac{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff}}}{\alpha\lambda}. \tag{2.160}$$

2.2.9.2 Valeurs de la susceptibilité non-linéaire des nanocomposites or/silice dans la littérature

Plusieurs dizaines de travaux (voir des centaines) ont été publiés concernant la mesure de la susceptibilité non-linéaire des NCs métal noble/diélectrique. La comparaison des différentes valeurs obtenues par différents auteurs est très difficile, car la technique de mesure varie, les paramètres intrinsèques à la mesure sont parfois difficiles à quantifier et le matériau lui-même peut être très différent d'un auteur à l'autre. Les techniques de mesure les plus utilisées sont le Z-Scan et la technique de mélange à 4 ondes dégénérées (DFWM). Les mesures peuvent être effectuées à plusieurs longueurs d'ondes, mais le plus souvent, on choisira de les effectuer près de la longueur d'onde de la résonance SPR afin de maximiser le signal. Dans le cas de l'or, la plupart des mesures sont donc effectuées à la longueur d'onde de 532 nm qui correspond à la fréquence doublée d'un laser Nd-YAG 1064 nm facilement accessible. Les mesures peuvent être effectuées en régime nanoseconde, picoseconde ou femtoseconde et avec des taux de répétition variant du Hz au MHz, ce qui influe sur la dynamique de thermalisation de l'échantillon. De plus, les paramètres du laser tels sa puissance et la taille du faisceau à la focalisation sont difficiles à mesurer. Le matériau lui-même peut présenter différentes formes de matrice, de taille et de forme de particules, de même que diffférentes concentrations métalliques. Une revue de la littérature de l'effet de la concentration métallique a été écrite par Compton *et al.* [90]. Tous ces effets combinés rendent la comparaison des différentes mesures hasardeuses. D'un point de vue plus pratique, pour compliquer encore les choses, les auteurs utilisent le système CGS, de même que le système S.I., et ce, avec plusieurs conventions de définition de la polarisation, le choix de la dite convention n'étant pas toujours spécifié ! Nous présentons néanmoins dans les tableaux 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 et 2.13 un résumé assez vaste, mais non-exhaustif des résultats publiés dans la littérature sur la mesure de la susceptibilité d'ordre trois de NCs constitués de particules de cuivre, d'argent ou d'or. Sont aussi

présentées dans ces tableaux, les valeurs mesurées pour les colloïdes d'or, d'argent et de cuivre préparés par différentes méthodes chimiques.

Un examen des tableaux 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 et 2.13 permet de faire plusieurs constats. Premièrement, la grande majorité des mesures sur les nanoparticules métalliques et les composites métal/diélectrique ont été effectuées par la technique Z-Scan. Quelques groupes (notamment le groupe de Liao *et al.*) ont, quant à eux, préféré la méthode DFWM. Comme nous allons le détailler aux sections 3.2.3 et 3.2.3.5, le choix majoritaire de la méthode Z-Scan s'explique principalement par sa facilité d'installation et d'utilisation de même que par l'analyse relativement simple des résultats obtenus. La quasi-totalité des auteurs ont choisi la longueur d'onde de 532 nm pour les mesures sur les composites Au/SiO_2 et les colloïdes d'or afin de profiter de l'effet d'amplification SPR. Similairement, les composites Au/TiO_2 sont mesurés à des longueurs d'onde proches de 700 nm. Les matériaux à base d'argent ont principalement été mesurés à 532 nm, $\sim$ 400 nm et $\sim$ 800 nm correspondant approximativement à la résonance SPR de l'or, à celle de l'argent et à la demi-fréquence de la résonance de l'argent (2 photons). Les matériaux à base de cuivre ont été mesurés avec des longueurs d'onde généralement comprises entre 500 et 600 nm. Les taux de répétition utilisés sont généralement de l'ordre du Hz, afin de minimiser les effets thermiques relatifs à l'accumulation de chaleur par l'absorption successive des impulsions laser (voir section 2.2.8.2). Dans le cas des lasers femtosecondes, les taux de répétition sont généralement de l'ordre du kHz, voire du MHz, pour des raisons technologiques. Ces taux de répétition sont géréralement considérés acceptables, car l'énergie déposée par chaque impulsion est faible et la durée de l'impulsion est suffisamment courte pour permettre la diffusion thermique entre chaque impulsion. Parmi les 93 travaux dont les valeurs sont répertoriées dans les tableaux 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 et 2.13, le nombre de travaux en fonction de la longueur des pulses lasers utilisés (fs, ps, ns) est présenté dans le tableau 2.14. Nous pouvons noter que dans environ le tiers des travaux publiés, on utilise des lasers nanosecondes, alors qu'environ 40% des mesures

Tableau 2.8 – Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Au/SiO_2.

Matériau	Technique	λ[nm]/τ_i/τ_r [Hz]	R[nm]	p[%]	Paramètre	Valeur S.I. [ESU]	Ref.
Au/SiO_2	Z-Scan	532/70 ps/76 MHz	-	4-62	$\chi^{(3)}$	-	Bender [91]
Au/SiO_2	Z-Scan	532/7 ns/10 Hz	2	20	α_2	-1.1×10^{-2} cm/W	Debrus [10]
Au/SiO_2	DFWM	532/70 ps/-	3-80	40	$\chi^{(3)}$	$[2.5\times10^{-6}]$	Liao [12]
Au/SiO_2	Z-Scan	532/7 ns/10 Hz	4.8	35	$\Im m\{\chi^{(3)}\}$	$[-6.4\times10^{-6}]$	Pinçon [92]
Au/SiO_2	DFWM	530/20 ns/-	3-33.7	-	$\chi^{(3)}$	$[2\times10^{-7}]$	Tanahashi [14]
Au/SiO_2	DFWM	532/7 ns/-	1-3	-	$\chi^{(3)}$	$[5\times10^{-8}]$	Fukumi [93]
Au/SiO_2	OPC	532/25 ps/-	9	2.23×10^{-3}	$\chi^{(3)}$	$[5.5\times10^{-11}]$	Hache [58]
Au/SiO_2	DFWM	400/fs/-	15	0.34	$\Im m\{\chi^{(3)}\}$	$[2.6\times10^{-9}]$	Hamanaka [94]
Au/SiO_2	Z-scan	500/30 ps/10 Hz	2-5	-	n_2	5×10^{-12} cm^2/W	Jun [95]
Au/SiO_2	Z-scan	559/30 ps/10 Hz	2-5	-	α_2	-2.4×10^{-5} cm/W	Jun [95]
Au/SiO_2	DFWM	532/70 ps/500 Hz	9.5	26.7	$\chi^{(3)}$	$[2.1\times10^{-6}]$	Liao [96]
Au/SiO_2	DFWM	532/70 ps/500 Hz	30	26	$\chi^{(3)}$	$[5.1\times10^{-6}]$	Liao [9]
Au/SiO_2	Z-Scan	532/8 ns/1 Hz	5-30	-	-	-	Qu [97]
Au/SiO_2	Z-Scan	532/10 ns/1 Hz	5-10	-	$\chi_m^{(3)}$	$[4.5\times10^{-7}]$	Qu [77]
Au/SiO_2	Z-Scan	532/100 ps/76 Mhz	-	-	n_2	-13.2×10^{-8} cm^2/W	Yang [76]
Au/SiO_2	Z-Scan	591/6.5 ps/3.8 Mhz	-	-	n_2	3.7×10^{-5} cm/W	Yang [76]

Tableau 2.9 – Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Au colloïdes, molécules et particules. (* = nanoellipsoïdes)

Matériau	Technique	λ[nm]/τ_i/τ_r [Hz]	R[nm]	p[%]	Paramètre	Valeur S.I. [ESU]	Ref.
Au colloïdes	Z-Scan	532/35 ps/-	-	-	$\chi^{(3)}$	[-2.7×10^{-14}]	Ganeev [17]
Au colloïdes	Z-Scan	532/35 ps/-	-	-	α_2	9.4×10^{-12}cm/W	Ganeev [17]
Au colloïdes	Z-Scan	532/35 ps/10 Hz	3-4	-	OL	-	Philip [98]
Au colloïdes	OPC	532/28 ps/-	10	10^{-4}	$\chi^{(3)}$	[1.5×10^{-8}]	Ricard [28]
Au colloïdes	Z-Scan	532/8 ns/1 Hz	<20	-	-	-	Zhao [99]
Au colloïdes	DFWM	532/30 ps/10 Hz	5-30	-	$\chi^{(3)}$	[5×10^{-8}]	Bloemer [100]
*Au colloïdes	Z-Scan	800/220 fs/1 kHz	-	-	α_2	-1.5 cm/GW	Elim [101]
Au colloïdes	-	532/14 ns/1 Hz	2.5	-	OL	-	François [102]
*Au colloïdes	Interféro.	-/20 fs/-	75	-	$\chi^{(3)}$	5×10^{-18}m^2/V^2	Pelton [103]
Au colloïdes	DFWM	581/5 ps/40 kHz	50	2.1×10^{-2}	$\chi^{(3)}$	8.7×10^{-20}m^2/V^2	Puech [104]
Au molécules	Z-Scan	532/8 ns/1 Hz	-	-	n_2	2.11×10^{-4} cm^2/W	Qu [105]
Au molécules	Z-Scan	532/8 ns/1 Hz	-	-	OL	-	Fang [106]
Au molécules	Z-Scan	532/8 ns/1 Hz	5-15	-	OL	-	Qu [107]
Au molécules	DFWM	-/-/-	5	4.85	$\chi^{(3)}$	[1.77×10^{-10}]	Wang [108]
Au molécules	-	532/6.5 ns/10 Hz	-	-	OL	-	West [109]
Au particules	Kerr	800/200 fs/ 82 MHz	6.6	12.3	$\chi^{(3)}$	[1.48×10^{-9}]	Yang [110]
Au particules	Kerr	532/200 fs/ 82 MHz	13.2	-	$\chi^{(3)}$	[1.7×10^{-9}]	Yang [111]
Au particules	FWM	639/180 fs/76 MHz	60	-	-	-	Danckwerts [112]

Tableau 2.10 – Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Au/diélectrique autres matrices.

Matériau	Technique	λ[nm]/τ_i/τ_r [Hz]	R[nm]	p[%]	Paramètre	Valeur S.I. [ESU]	Ref.
Au/TiO_2	DFWM	670/200 fs/1 kHz	-	38	$\chi^{(3)}$	[6×10^{-7}]	Liao [13]
Au/TiO_2	Z-Scan	790/150 fs/76 MHz	20	-	n_2	1.6×10^{-2}cm^2/GW	Chen [113]
Au/TiO_2	Z-Scan	790/150 fs/76 MHz	20	-	α_2	-2.6×10^{3}cm/GW	Chen [113]
Au/TiO_2	Z-Scan	750/250 fs/800 kHz	-	-	n_2	-9.8×10^{-2}cm^2/GW	Kyoung [114]
$Au/TiO_2/SiO_2$	DFWM	532/70 ps/-	30-70	-	$\chi^{(3)}$	[1.02×10^{-6}]	Yu [115]
$Au/SiO_2/TiO_2$	DFWM	532/70 ps/500 Hz	27.7	-	$\chi^{(3)}$	[5.1×10^{-6}]	Liao [116]
Au/Al_2O_3	DFWM	532/70 ps/500 Hz	-	45	$\chi^{(3)}$	[1.2×10^{-6}]	Liao [117]
Au/Al_2O_3	RZ-Scan	1064/55 ps/2 Hz	-	-	n_2	-1.46×10^{-10}cm^2/W	Ganeev [118]
$Au/BaTiO_3$	Z-Scan	532/17 ns/5 Hz	19.2	-	n_2	[1.79×10^{-5}]	Wang [119]
$Au/BaTiO_3$	Z-Scan	532/17 ns/5 Hz	19.2	-	α_2	-3.76×10^{-5}m/W	Wang [119]
Au/ZnO	Z-Scan	532/7 ns/10 Hz	-	-	n_2	-1.31×10^{-9}cm^2/W	Ryasnyanskiy [120]
Au/PVP	Z-Scan	532/10 ns/1 Hz	12	-	$\Re e\{\chi^{(3)}\}$	[4.38×10^{-8}]	Shen [121]
Au/PVP	Z-Scan	532/10 ns/1 Hz	12	-	$\Im m\{\chi^{(3)}\}$	[9.85×10^{-9}]	Shen [121]
Au/PVP	Z-Scan	532/25 ps/1 Hz	12	-	$\Re e\{\chi^{(3)}\}$	[4.7×10^{-10}]	Shen [122]
Au/PVP	Z-Scan	532/25 ps/1 Hz	12	-	$\Im m\{\chi^{(3)}\}$	[2.5×10^{-10}]	Shen [122]
Au/PVA	Z-Scan	532/7 ns/1 Hz	10	-	α_2	1×10^{-9}m/W	Karthikeyan [123]
Au/Ag/PVA	Z-Scan	532/7 ns/1 Hz	10	-	α_2	1.59×10^{-7}m/W	Karthikeyan [123]

Tableau 2.11 – Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Ag/diélectrique. (* = nanoellipsoïdes)

Matériau	Technique	λ[nm]/τ_i/τ_r [Hz]	R[nm]	p[%]	Paramètre	Valeur S.I. [ESU]	Ref.
Ag/SiO_2	Z-Scan	532/55 ps/2 Hz	2-18	-	α_2	-6.7×10^{-5}cm/W	Ganeev [124]
Ag/SiO_2	Z-Scan	532/55 ps/2 Hz	2-18	-	n_2	-6.2×10^{-10}cm^2/W	Ganeev [124]
Ag/SiO_2	Z-Scan/DFWM	419/fs/1 kHz	7		$\Re e\{\chi^{(3)}\}$	[-4× 10^{-11}]	Hamanaka [94]
Ag/SiO_2	Z-Scan/DFWM	419/fs/1 kHz	7		$\Im m\{\chi^{(3)}\}$	[-1.5× 10^{-10}]	Hamanaka [94]
Ag/SiO_2	Z-Scan	591/6 ps/-	-	-	n_2	10^{-10} cm^2/W	De Marchi [125]
Ag/SiO_2	Z-Scan	532/10 ns/1 Hz	2-8	-	$\chi_m^{(3)}$	[5.9×10^{-8}]	Qu [77]
Ag/SiO_2	DFWM	420/7 ns/-	11	10^{-2}	$\chi^{(3)}$	[10^{-7}]	Uchida [126]
*Ag/SiO_2	Z-Scan	800/240 fs/800 kHz	200	-	α_2	1.73 cm/W	Kyoung [127]
Ag/TiO_2	Kerr	800/140 fs/1 kHz	30	-	$\chi^{(3)}$	[1.9×10^{-10}]	Zhang [128]
Ag/TiO_2	Kerr	800/120 fs/82 MHz	5	-	$\chi^{(3)}$	[6.2×10^{-10}]	Zhang [129]
Ag/Bi_2O_3	Kerr	800/100 fs/82 MHz	20	35.7	$\chi^{(3)}$	[4.1×10^{-10}]	Zhou [130]
*$AgInSe_2$	Z-Scan	780/200 fs/1 kHz	15	-	$\chi^{(3)}$	[1.2×10^{-8}]	Elim [131]
Ag/Al_2O_3	RZ-Scan	1064/55 ps/2 Hz	-	-	n_2	1.8×10^{-11}cm^2/W	Ganeev [118]
Ag/$BaTiO_3$	Z-Scan	532/10 ns/-	-	-	$\Re e\{\chi^3\}$	[5.47× 10^{-6}]	Guan [132]
Ag/$BaTiO_3$	Z-Scan	532/10 ns/-	-	-	$\Im m\{\chi^3\}$	[9.67× 10^{-7}]	Guan [132]
Ag/PVA	Z-Scan	532/7 ns/1 Hz	10	-	α_2	2×10^{-8}m/W	Karthikeyan [123]
*Ag/AAM	Z-Scan	532/10 ns/1 Hz	10-24	-	$\Re e\{\chi^{(3)}\}$	[2.6028×10^{-6}]	Zong [133]
*Ag/AAM	Z-Scan	532/10 ns/1 Hz	10-24	-	$\Im m\{\chi^{(3)}\}$	[5.7614×10^{-7}]	Zong [133]
Ag/$SrBi_2Nb_2O_9$	Z-Scan	532/-/-	5	-	$\Re e\{\chi^{(3)}\}$	[8.052×10^{-7}]	Song [134]
Ag/$SrBi_2Nb_2O_9$	Z-Scan	532/-/-	5	-	$\Im m\{\chi^{(3)}\}$	[-1.717×10^{-7}]	Song [134]

Tableau 2.12 – Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Ag et Pt colloïdes.

Matériau	Technique	λ[nm]/τ_i/τ_r [Hz]	R[nm]	p[%]	Paramètre	Valeur S.I. [ESU]	Ref.
Ag colloïdes	Z-Scan	532/35 ps/-	-	-	$\chi^{(3)}$	[1.4×10^{-14}]	Ganeev [17]
Ag colloïdes	Z-Scan	532/35 ps/10 Hz	3-4	-	OL	-	Philip [98]
Ag colloïdes	OPC	532/28 ps/-	10	10^{-4}	$\chi^{(3)}$	[2.4×10^{-9}]	Ricard [28]
Ag colloïdes	Z-Scan	532/8 ns/1 Hz	-	-	n_2	[8.96×10^{-11}]	Yu [135]
Ag colloïdes	Fluorescence	532/5 ns/-	40	-	α_2	-	Sandy Lee [136]
Ag colloïdes	Z-Scan	1064/35 ps/10 Hz	10.5	-	n_2	-	Gang [137]
Pt colloïdes	Z-Scan	532/8 ns/1 Hz	2	-	α_2	3.2×10^{-10}m/W	Gao [138]

Tableau 2.13 – Valeurs mesurées du $\chi^{(3)}$ des NCs Cu/diélectrique.

Matériau	Technique	λ[nm]/τ_i/τ_r [Hz]	R[nm]	p[%]	Paramètre	Valeur S.I. [ESU]	Ref.
Cu/SiO_2	Z-Scan	532/6 ps/100 Hz	2.2	4	n_2	3x10^{-12} cm^2/W	Battaglin [11]
Cu/SiO_2	Z-Scan	527/6 ps/1 Hz			n_2	4.8×10^{-12} cm^2/W	Polloni [139]
Cu/SiO_2	Z-Scan	527/6 ps/1 Hz	11.1	-	α_2	8.5×10^{-7}cm/W	Polloni [139]
Cu/SiO_2	DFWM	580/7 ns/-	47.7	10^{-2}	$\chi^{(3)}$	[10^{-7}]	Uchida [126]
Cu/SiO_2	Z-Scan	790/150 fs/76 Mhz	-	-	$\chi^{(3)}$	-	Wang [140]
Cu/SiO_2	Z-Scan	532/55 ps/2 Hz	-	-	α_2	6×10^{-6}cm/W	Ganeev [141]
Cu/SiO_2	Z-Scan	770/130 fs/76 MHz	-	-	n_2	0.68 cm^2/GW	Falconieri [16]
Cu/Al_2O_3	Z-Scan	596/6 ps/3.8 Mhz	4	-	n_2	$2.93\times10^{-10}cm^2/W$	Ballesteros [142, 143]
Cu/Al_2O_3	Z-Scan	596/6 ps/3.8 MHz	4	-	α_2	-2.34×10^{-5}cm/W	Ballesteros [142, 143]
Cu/Al_2O_3	RZ-Scan	1064/55 ps/2 Hz	-	-	n_2	$-1.7\times10^{-11}cm^2/W$	Ganeev [118]
Cu/ZnO	Z-Scan	532/55 ps/2 Hz	-	-	α_2	3.54×10^{-4}cm/W	Ryasnyanskiy [144]
Cu/ZnO	Z-Scan	532/7.5 ns/10 Hz	-	-	α_2	6.73×10^{-4}cm/W	Ryasnyanskiy [144]
$Cu/SrTiO_3$	Z-Scan	612/200 fs/1 kHz	-	-	$\chi^{(3)}$	[-2×10^{-9}]	Takeda [145]
Cu/ITO	Z-Scan	532/7 ns/10 Hz	5-10	-	n_2	$8.26\times10^{-8}cm^2/W$	Ryasnyanskiy [146]
Cu/ITO	Z-Scan	532/7 ns/10 Hz	5-10	-	α_2	-3.61×10^{-3}cm/W	Ryasnyanskiy [146]
Cu colloïdes	Z-Scan	532/35 ps/-	-	-	$\chi^{(3)}$	[-1.9×10^{-14}]	Ganeev [17]

Tableau 2.14 – Nombre de travaux pour chaque durée d'impulsion laser pour chacun des matériaux.

Matériau	fs	ps	ns	inconnu	Total
Au	10 (20%)	21 (42%)	19 (37%)	1 (2%)	51 (100%)
Ag	7 (27%)	8 (31%)	9 (35%)	2 (8%)	26 (100%)
Cu	3 (19%)	9 (56%)	4 (25%)	0 (0%)	16 (100%)
Total	20 (22%)	38 (41%)	32 (34%)	3 (3%)	93 (100%)

ont été effectuées en régime picosecondes. Les mesures effectuées en régime femtoseconde sont moins nombreuses, ce qui est possiblement causé par l'accessibilité plus restreinte et le coût plus élevé d'une source femtoseconde à la longueur d'onde désirée.

Les matériaux présentés dans ces études sont très différents d'un auteur à l'autre étant donné les différentes méthodes de fabrication utilisées. De façon générale, les nanoparticules d'or préparées ont un rayon variant entre 1 et 70 nm, la très grande majorité des auteurs utilisant un rayon entre 5 et 15 nm. Le choix de cette taille de particules est le plus souvent relié à des contraintes technologiques qu'à un choix relié aux propriétés physiques du matériau. Les particules d'argent et de cuivre mesurées possèdent des tailles similaires. La concentration volumique de métal des échantillons préparés va des solutions colloïdales très diluées ($p = 10^{-6}$) au matériau nanocomposite bien au-delà du seuil de percolation ($p = 0.62$).

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

« Pure gold does not fear furnace. »

Proverbe chinois

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes et techniques utilisées afin d'obtenir les résultats présentés dans ce travail. Ainsi, nous traiterons de la méthodologie de la fabrication des couches nanocomposites via un processus en trois étapes : 1) dépôt, 2) recuit thermique et 3) irradiation. Plus particulièrement, nous nous attarderons aux processus de diffusion thermique lors des recuits thermiques et au mécanisme de déformation lors de l'irradiation. Nous décrirons ensuite les différentes techniques de caractérisation utilisées afin de déterminer les propriétés des nanocomposites fabriqués. Nous passerons ainsi brièvement en revue les méthodes suivantes : transmission spectroscopique et ellisométrie spectroscopique (caractérisation de la microstructure et propriétés optiques linéaires), Z-Scan et P-Scan (propriétés optiques non-linéaires) et microscopie électronique en transmission (TEM).

3.1 Fabrication des couches nanocomposites métal/diélectrique

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce document (voir section 1.2), il existe plusieurs méthodes de fabrication, dont notamment, la pulvérisation, l'implantation d'ions métalliques dans une matrice diélectrique, la méthode sol-gel, et finalement, à partir de solution de colloïdes métalliques. Dans cette section, nous décrirons la méthode utilisée pour fabriquer les échantillons de cette thèse : le dépôt hybride PECVD/pulvérisation. Tout d'abord, nous aborderons brièvement les tech-

niques de pulvérisation et de PECVD avant de donner les spécifications du système hybride que nous avons utilisé.

3.1.1 Pulvérisation

Lors du processus de pulvérisation physique, un gaz inerte (de l'argon dans le cas qui nous concerne) est introduit dans une enceinte sous vide. Un potentiel est appliqué sur la tête magnétron de façon à accélérer les ions contenus dans l'argon. La cible, installée sur la tête magnétron, est bombardée par les ions d'argon et des fragments du matériau constituant la cible (de l'or dans nos expériences) sont arrachés par transfert de quantité de mouvement.

Le champ appliqué sur la tête magnétron peut être de différentes natures : RF, DC ou DC pulsé. Dans le cas des matériaux diélectriques, on préférera généralement utiliser un champ RF afin d'éviter les accumulations de charges sur la cible qui peuvent grandement perturber la stabilité du plasma formé et, conséquemment, le taux de dépôt. Dans notre cas, la cible est constituée d'or (ou autres métaux), alors du point de vue de la pulvérisation, nous n'avons pas réellement à nous soucier de ce genre de considérations puisque la nature de la cible permet l'évacuation des charges. Néanmoins, comme nous le verrons plus loin, notre procédé est hybride. Le dépôt de SiO_2 via le plasma réactif de silane et d'oxygène entraîne le dépôt d'une certaine quantité de matériau diélectrique sur la cible ce qui peut entraîner une certaine instabilité. Dans ce contexte, il peut être avantageux d'utiliser un système alimenté par un générateur DC pulsé. Ce genre de générateur, comme son nom l'indique, permet de générer des impulsions de courant DC et donne la possibilité de contrôler le facteur d'utilisation (de l'anglais *duty cycle*). Un des avantages principaux d'un tel générateur est de pouvoir appliquer des puissances crêtes beaucoup plus élevées, et ainsi, obtenir des conditions énergétiques de dépôt inaccessibles autrement. Dans notre cas, cela se

traduit par un contrôle accru du rapport des taux de dépôt instantanés du SiO_2 et de l'or, ce qui permet un contrôle de la fraction volumique et de la taille des particules durant le dépôt. Dans certains cas extrêmes, il est possible de fabriquer des particules de plusieurs nanomètres, voire quelques dizaines de nanomètres, directement dans la chambre à vide, et ainsi, de s'affranchir du recuit post-dépôt. Pour plus de détails sur les considérations théoriques reliées à la pulvérisation, le lecteur intéressé peut, par exemple, consulter le livre de Ohring [147].

3.1.2 PECVD

Lors d'un dépôt par PECVD, deux ou plusieurs gaz sont introduits dans une enceinte sous vide. Un champ électrique est ensuite appliqué à l'électrode sous la forme de RFs[1] afin de créer des espèces réactives. L'électrode RF est maintenue à un potentiel négatif (appelée en anglais *bias*) et est équipée d'un porte substrat sur lequel les espèces chimiques se recombinent pour former le matériau à déposer. Les espèces réactives peuvent être créées par différents processus électro-ioniques notamment l'ionisation ($X + e^- \rightarrow X^+ + 2e^-$), l'excitation ($X + e^- \rightarrow X^* + e^-$), la dissociation ($X_2 + e^- \rightarrow 2X + e^-$) et l'attachement dissociatif ($X_2 + e^- \rightarrow X_2^- \rightarrow X + X^-$). Dans le montage utilisé dans ce travail, les gaz utilisés sont le silane (SiH_4) et l'oxygène (O_2). De l'argon est aussi ajouté au mélange comme gaz porteur afin de stabiliser le plasma et favoriser les processus d'ionisation via l'effet Penning. La réaction globale de formation de la silice déposée est donnée par :

$$SiH_4 + O_2 + \text{énergie} \rightarrow SiO_2 + 2H_2. \tag{3.1}$$

Le processus de formation est en pratique beaucoup plus complexe que semble ne l'indiquer cette simple équation. En réalité, de nombreux états excités, ionisés une ou

[1] Certains auteurs utilisent aussi un champ micro-ondes ou encore un mélange micro-ondes et RF. Voir les travaux de Richard Vernhes par exemple [148].

plusieurs fois, voire des ions négatifs, sont formés dans le plasma. Par exemple, on peut retrouver dans notre plasma les espèces ioniques suivantes d'oxygène telles que mesurées par spectroscopie d'émission optique[2] : O_2, O, O_2^+, O_2^-, O^-, O^+. On retrouvera ainsi une gamme importante d'ions d'argon et des produits de décomposition du silane (Si, H, SiH, SiH_2, SiH_3). De par la nature du procédé, de l'hydrogène et de l'argon seront incorporés dans les couches de SiO_2. Le pourcentage atomique de ces espèces dépendra du flux des gaz et des conditions énergétiques de la décharge. Leurs concentrations pourront être évaluées par des mesures de détection du recul élastique (ERD).

3.1.3 Dépôt hybride PECVD/pulvérisation

La figure 3.1 montre, de façon schématique, la chambre de dépôt hybride pulvérisation/PECVD utilisée pour fabriquer les échantillons de ce projet. Le système de dépôt est muni de deux sources de puissance. La première, un générateur RF (*Advanced Energy* RFX 600, 13.56 MHz), est relié à une unité d'accord d'impédance (contrôlée par un module *Advanced Energy* ATX 600) et alimente une électrode métallique située dans le réacteur. Cette électrode constitue aussi le porte-substrat. Ce dernier est équipé de pinces vissées à même une plaque de métal permettant d'accommoder différentes géométries de substrats d'une taille typique inférieure à 8 cm X 8 cm. La deuxième source de puissance est un générateur DC pulsé (*Advanced Energy*, DC Pinnacle +). Ce générateur alimente un magnétron qui sert à pulvériser une cible d'or d'un rayon de 2.54 cm (pureté 99.99%). Le magnétron est constamment refroidi lors du dépôt par un système de refroidissement à l'eau. Le magnétron est équipé d'un système de cache (de l'anglais *shutter*) et est situé à une distance approximative de 10 cm de l'électrode de dépôt.

Le système de dépôt est aussi équipé d'un système de pompage constitué d'une pompe

[2] Travaux réalisés lors du projet de fin d'études de l'auteur principal de ce document en 2001.

mécanique (*Edwards* 40 Two-stage) et d'une pompe turbomoléculaire (*Varian* Turbo-V 300 HT). La pompe mécanique permet d'atteindre un vide primaire de l'ordre de 100 mTorr dans un délai d'environ une minute et le pompage est complété par la pompe turbomoléculaire afin d'atteindre la pression de base requise (10^{-5} Torr) pour effectuer les dépots. La durée de cette deuxième étape de pompage est d'environ 10 à 15 minutes. L'alimentation des gaz est assurée par trois lignes indépendantes (Ar, O_2 et SiH_4 haute pureté), chacune munie d'un débitmètre (*Sierra Intruments*) de 100, 100 et 20 sccm[3] respectivement. La ligne d'argon est directement branchée sur la tête du magnétron afin de favoriser la pulvérisation par l'argon, et ainsi, assurer une pollution minimale de la cible.

La chambre est aussi équipée d'un système de chauffage permettant de contrôler la température du porte-substrat lors du dépôt. Le chauffage s'effectue à l'aide de deux dispositifs. Le premier est un système de chauffage de type résistif en spirale (similaire à un élément de poêle) situé derrière le porte-substrat et permettant d'atteindre une température d'environ 225°C. Le deuxième dispositif, radiatif celui-là, est constituté de deux lampes halogènes d'une puissance nominale de 500 W chacune et d'un réflecteur métallique. La combinaison des deux dispositifs de chauffage permet d'atteindre une température finale maximum d'environ 400°C après environ 2 heures de chauffage. L'enceinte de dépôt est munie de murs doubles, c'est-à-dire qu'un réflecteur métallique a été installé sur les murs afin de garder le rayonnement à l'intérieur dans le but bivalent d'atteindre des températures plus élevées et de protéger les murs extérieurs de surchauffes potentielles. Dans le même but, deux ventilateurs extérieurs ont été installés. Un thermocouple rétractable (on tourne simplement le thermocouple de 90° lors du dépôt, voir figure 3.1) a été placé sur l'électrode afin de pouvoir mesurer la température de celle-ci.

Les principales conditions de dépôt sont résumées dans le tableau 3.1. Ces conditions

[3] sccm : *standard cubic centimeter per second*, centimètres cubes par seconde dans des conditions de température et de pression standards (273.15 K et 101.325 kPa).

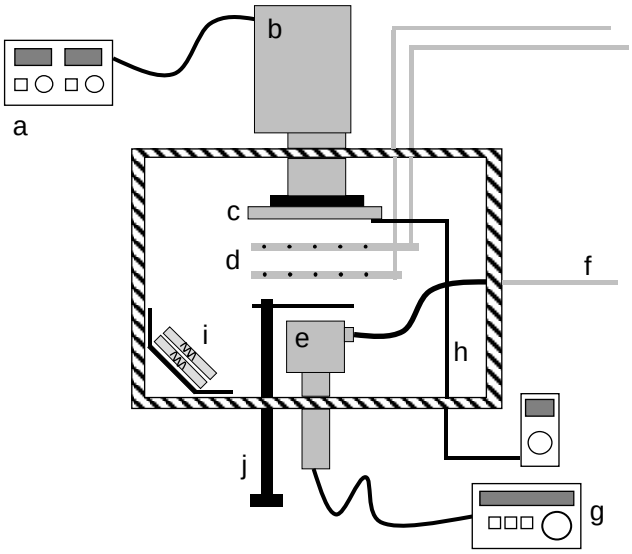

Figure 3.1 – Schéma du montage PECVD : a- Générateur de puissance RF b- Unité d'ajustement d'impédance c- Électrode de dépôt et porte-substrat d- Lignes d'alimentation et distributeurs d'O_2 et de SiH_4 e- Magnétron de pulvérisation d'or f- Ligne d'alimentation d'Ar g- Générateur de puissance DC pulsé h- Thermocouple i- Lampe de chauffage j- Cache.

sont données ici à titre indicatif. Les paramètres utilisés lors de la fabrication d'échantillons particuliers seront spécifiées dans chacun des articles concernés (voir chapitres 4 et 5). La pression de travail a été choisie afin de satisfaire les conditions relatives aux deux types de dépôt utilisés (PECVD et pulvérisation). En effet, une pression de travail trop faible ne permet pas un mélange des espèces suffisant pour avoir un taux de dépôt PECVD rapide, alors qu'une pression trop élevée réduit de beaucoup le libre parcours moyen des espèces pulvérisées et diminue d'autant le taux de dépôt de la pulvérisation. Les paramètres du plasma et les débits utilisés pour déposer le SiO_2 ont été optimisés afin d'assurer la stabilité du plasma. La puissance appliquée au magnétron est choisie afin d'obtenir la concentration métallique désirée dans la couche nanocomposite. Différents tests effectués sur le système de dépôt ont permis de constater que le plasma créé par les RFs n'a pas d'influence sur le processus de pulvérisation et vice-versa.

La plupart des dépôts ont été effectués sur des substrats de silice fondue de dimensions

Tableau 3.1 – Conditions de dépôt pour une couche NC Au/SiO_2 typique.

Paramètres	Valeurs
Conditions communes	
Pression totale d'opération	60 mTorr
Débit d'argon (Ar)	30 sccm
Débit d'oxygène (O_2)	20 sccm
Débit de silane (SiH_4)	5 sccm
Durée de dépôt	5 mins
Température	Ambiante
Conditions silice	
Puissance RF	40 W
Voltage de polarisation	−300 V
Conditions or	
Puissance au magnétron	130 W
Fréquence	350 kHz
Voltage de polarisation	165 V
Facteur d'utilisation	1.4 μs

égales à 2' X 1' X 1 mm ou de 3' X 1' X 1 mm. Les tests et dépôts préliminaires ont été effectués sur de simples lamelles de microscope (3' X 1', *Corning*) afin de minimiser les coûts. La silice fondue a été choisie comme substrat étant donné sa transparence élevée sur l'ensemble du spectre électromagnétique visible et sa résistance aux recuits à haute température (point de ramolissement 1665° Celsius[4]). Les échantillons ont été nettoyés avant le dépôt avec de l'eau savonneuse et séchés à l'aide d'un pistolet à azote. Aucune amélioration notable des propriétés optiques ou mécaniques de la couche n'a été observée pour un processus de nettoyage des substrats plus complet.

3.1.4 Recuits thermiques

La croissance des nanoparticules d'or dans une matrice de silice est un processus activé thermiquement. Afin de favoriser la croissance des nanoparticules d'or et de contrôler leur taille, il est nécessaire d'effectuer un recuit thermique post-dépôt. L'augmenta-

[4] De l'anglais *softening point*.

tion de la taille des nanoparticules est gouvernée par le mécanisme de mûrissement d'Ostwald (de l'anglais *Ostwald ripening*). Ce mécanisme sera détaillé dans la section suivante de cette thèse (section 3.1.4.1). Les recuits thermiques sont effectués sous une atmosphère non-contrôlée à des températures variant entre 500 et 900°C pour une durée variant de quelques minutes à 24 heures, dépendamment des objectifs visés et de la taille des particules nécessaires. Un four muni d'un tube de quartz et dont la température est contrôlée à l'aide d'un contrôleur de température a été utilisé. Le taux de chauffage utilisé pour atteindre la température de 900°C était d'une vingtaine de degrés par minute alors que le temps de refroidissement est de quelques heures. Le temps de recuit mesuré est la durée passée à la température maximale indiquée.

Au cours des 2 prochaines sous-sections, nous détaillerons d'abord le mûrissement d'Ostwald pour ensuite détailler un modèle de croissance à 2 étapes vérifié expérimentalement par De Marchi *et al.* [149].

3.1.4.1 Mûrissement d'Ostwald

Lors du recuit thermique d'un matériau formé de nanoparticules de tailles variées, les nanoparticules de plus grandes tailles vont grossir au détriment des nanoparticules de plus petites tailles. Le mécanisme de croissance des plus grandes nanoparticules est déterminé par la minimisation de l'énergie libre de surface. Deux nanoparticules sphériques de rayons R_1 et R_2, possédant une tension de surface γ_{surf} et séparées par une faible distance, posséderont chacun une énergie libre G_i donnée par

$$G_i = 4\pi R_i^2 \gamma_{\text{surf}} \tag{3.2}$$

avec $i = 1, 2$. Le nombre d'atomes par nanoparticule est donné par

$$n_i = \frac{4\pi R_i^3}{3\Omega_a} \tag{3.3}$$

où Ω_a est le volume atomique. L'énergie libre par atome (assimilable au potentiel chimique) est donnée par l'expression suivante :

$$\mu_i = \frac{\mathrm{d}G_i}{\mathrm{d}n_i} = \frac{\mathrm{d}G_i}{\mathrm{d}R_i}\frac{\mathrm{d}R_i}{\mathrm{d}n_i} = \frac{2\Omega_a\gamma_{\mathrm{surf}}}{R_i}. \tag{3.4}$$

Le potentiel chimique définit ce que l'on appelle le « pouvoir d'échappement » ou « pouvoir d'extraction » des atomes. Puisque le potentiel chimique varie comme l'inverse de R, une nanoparticule de petite taille possédera des atomes de potentiel chimique supérieur. On en déduit donc que pour $R_1 > R_2$, on obtient la relation suivante pour les potentiels chimiques $\mu_2 > \mu_1$. Cette relation entre les potentiels chimiques 1 et 2 signifie que la tension de vapeur autour de la nanoparticule 2 sera supérieure. En conséquence, les atomes diffuseront de la nanoparticule 2 vers la nanoparticule 1 étant donné le gradient de concentration des atomes au voisinage des nanoparticules. La nanoparticule 1 augmentera donc de taille au détriment de la nanoparticule 2. La distribution de taille des nanoparticules atteindra un équilibre relatif lorsque la taille des nanoparticules sera relativement constante ou lorsque la distance entre les nanoparticules sera très grande. En pratique, ces conditions sont rarement atteintes durant la croissance des couches. La maturation d'Ostwald est un équilibre qui évolue dans le temps.

3.1.4.2 Modèle de croissance pour les nanoparticules

Lors du recuit de matériaux nanocomposites, on peut déduire le mécanisme de croissance des nanoparticules via la relation entre leur taille et le temps. On associe ainsi une dépendance de la forme linéaire, quadratique ou cubique aux mécanismes de croissance suivants :

- $R \sim t$: précipitation des particules contrôlée par les interfaces.
- $R \sim t^{1/2}$: précipitation des particules contrôlée par la diffusion.

– $R \sim t^{1/3}$: maturation d'Ostwald contrôlée par la diffusion.

Des études plus détaillées de la dynamique de la croissance des nanoparticules lors du recuit ont été entreprises entre autres par De Marchi *et al.* [149] et Miotello *et al.* [150]. Ces auteurs ont démontré que la croissance par recuit thermique des nanoparticules d'or fabriquées par implantation d'or dans de la silice suivait un processus en 3 étapes :

1. Formation de germes de taille égale à la dimension critique.
2. Croissance des germes par la diffusion et par la déplétion du matériel de la matrice sans processus de compétition entre les différentes particules. Ce régime est caractérisé par une dépendance de la taille des particules en $(D_{\mathrm{Au-SiO_2}}t)^{1/2}$ où $D_{\mathrm{Au-SiO_2}}$ et t sont respectivement le coefficient de diffusion de l'or dans la silice et le temps de diffusion.
3. Processus de compétition entre les nanoparticules géré par le mécanisme du mûrissement d'Ostwald (voir section précédente) avec $(D_{\mathrm{Au-SiO_2}}t)^{1/3}$.

Lors de la deuxième étape de croissance (déplétion), la taille des particules en fonction du temps est donnée par

$$R^2 = R_0^2 + K_{\mathrm{sat}} D_{\mathrm{Au-SiO_2}} t \tag{3.5}$$

où K_{sat} est le degré de supersaturation. Lorsque les particules sont suffisamment grandes c'est-à-dire lorsque la quantité d'or en solution dans la matrice devient faible, le processus d'Ostwald commence et la concentration d'or près des nanoparticules est donnée par la loi de Gibbs-Thomson :

$$p(R) = p_\infty \exp\left(\frac{2\gamma_{\mathrm{surf}}\Omega_a}{Rk_BT}\right) \simeq p_\infty\left(1 + \frac{\alpha_{\mathrm{cap}}}{R}\right), \tag{3.6}$$

où γ_{surf} est la tension de surface, Ω_a est le volume atomique, α_{cap} est la longueur de capillarité et p_∞ est la concentration à l'interface particule/matrice. La taille moyenne des particules définit une concentration moyenne de l'or. Les particules les plus petites favorisent le transport de matière par leur concentration plus élevée. En conséquence,

la valeur moyenne de R augmente. L'équation de la croissance est

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = 4\pi R^2 \left(-D_{\mathrm{Au-SiO_2}} \left.\frac{\partial p}{\partial r}\right|_{r=R}\right) \Omega_a. \tag{3.7}$$

L'intégration selon l'approximation d'un gradient linéaire donne

$$R^3(t) - R_0^3 = \frac{8\gamma_{\mathrm{surf}}\Omega^2 p_\infty}{9k_B T} D_{\mathrm{Au-SiO_2}} t \tag{3.8}$$

où R_0 est la taille initiale moyenne des nanoparticules. Cette équation est valable pour la dernière partie de la croissance et justifie la dépendance en $(D_{\mathrm{Au-SiO_2}}t)^{1/3}$. En utilisant ces équations, De Marchi *et al.* ont trouvé que la coefficient de diffusion de l'or dans le SiO_2 devrait valoir 2×10^{-17} cm^2/s à 900°C.

3.1.4.3 Température de fusion en fonction de la taille des nanoparticules

Une phénomène important lors des recuits thermiques est la variation du point de fusion des nanoparticules en fonction de leur taille. En effet, les travaux de Lewis *et al.* [151] ont permis de montrer, via des simulations numériques, que le point de fusion des nanoparticules d'or est de beaucoup inférieur à la valeur du point de fusion de l'or massique. Cette valeur passe de 1337 K pour l'or massique à 700 K environ pour une nanoparticule d'une taille avoisinant 1 nm (voir tableau 3.2). De façon phénoménologique, cette diminution s'explique par un changement du rapport entre le nombre d'atomes de surface et le nombre d'atomes sous forme massique (voir équation 2.27). Les électrons de surface étant liés de façon moins importante à la nanoparticule, il est plus facile pour ces derniers de s'évaporer, et ainsi, une plus petite particule possède un point de fusion plus faible. Cette observation est reliée intimement au calcul du potentiel chimique effectué dans la section 3.1.4.1. En pratique, ce phénomène explique en partie pourquoi, lors des recuits, une température de 600°C est suffisante pour faire croître les nanoparticules, et ce, même si cette

Tableau 3.2 – Point de fusion en fonction du rayon, Lewis *et al.* (1997).

Nombre d'atomes	Rayon (nm)	Température de fusion (K)
135	0.808	530
321	1.089	700
531	1.292	750
767	1.472	775
1055	1.637	835
1505	1.850	865
2093	2.068	900
3997	2.562	930

dernière est bien inférieure à la température de fusion de l'or massique.

3.1.5 Irradiation à l'aide du faisceau d'ions à haute énergie

Après l'étape de recuit thermique, le matériau NC est constitué de particules sphériques d'une taille moyenne de quelques nanomètres. Ce matériel possède des propriétés isotropes correspondantes à la géométrie des particules sphériques. Afin de pousser plus loin les possibilités d'applications, nous avons développé une méthode, à partir des travaux de Roorda *et al.* [29] sur les colloïdes or/silice, qui permet de modifier et de contrôler la forme des nanoparticules métalliques incluses dans une matrice diélectrique. La méthode consiste à irradier les couches NCs à l'aide d'un faisceau d'ions lourds accélérés à des énergies de plusieurs MeV. Les particules sphériques sont ainsi déformées en nanoellipsoïdes aussi appelées nanotiges (à partir du mot anglais *nanorods*). Les mécanismes de déformation possibles seront discutés dans la prochaine section. Le tableau 3.3 résume les principales conditions expérimentales utilisées lors de l'irradiation[5]. Les échantillons ont typiquement été irradiés sur une zone d'environ

[5] L'irradiation a été effectuée dans le laboratoire de faisceaux d'ions de l'Université de Montréal (dirigé par le professeur Sjoerd Roorda) par Chahineze Harkati et Zhi Yu et a mené, à ce jour, à une publication conjointe [33] outre les travaux publiés dans cette thèse. L'écriture d'au moins un autre article est en cours. Cet article traitera des mécanismes de déformation des nanoparticules de même que de l'effet détaillé de la dose sur les propriétés optiques.

Tableau 3.3 – Résumé des principales conditions d'irradiation pour un échantillon typique.

Paramètres	Valeurs
Type d'ions	Cu^{5+}
Énergie des ions	30 MeV
Dose	10^{15} ions par cm^2
Angle d'incidence	0° ou 45°
Température	Ambiante ou N_2

1 cm^2 à l'aide d'un accélérateur de type *Tandem*. À noter que les échantillons ont été irradiés à différents angles d'incidence en tournant le porte-échantillon par rapport au faisceau d'ions et que le porte-substrat de cuivre pouvait être refroidi à l'aide d'azote liquide. La pression de base lors des irradiations était de l'ordre de 10^{-6} Torr.

3.1.5.1 Mécanismes de déformation des nanoparticules

La déformation des nanoparticules métalliques par des faisceaux d'ions de haute énergie est un processus dont la découverte est relativement récente. Les mécanismes qui régissent la déformation des nanoparticules sont encore mal compris et leur explication est relativement fragmentaire. Dans cette section, nous présenterons de façon très sommaire un résumé de la littérature disponible à ce sujet[6].

Les mécanismes de déformation des nanoparticules métalliques par un faisceau d'ions ont été étudiés principalement par deux auteurs, soit D'Orléans *et al.* [152, 153] de même que, plus récemment, par Klaumünzer [154]. Bien que les détails du mécanisme de déformation soient peu connus, certaines hypothèses ont tout de même été formulées par ces auteurs. L'hypothèse principale suppose que les ions hautement énergétiques créent un canal de matière fondue dans le matériel irradié. Ce canal provoque l'apparition de contraintes importantes dans le matériau qui, ensuite, pro-

[6] Notons au passage que l'étude de ce mécanisme est le sujet de travaux de thèse au laboratoire des faisceaux d'ions où est effectuée la modifications de nos échantillons [33].

voquent la déformation. Les travaux de D'Orléans *et al.* ont permis d'établir que, pour le système composé de nanoparticules de cobalt dans une matrice de silice, la déformation s'effectue en trois étapes :

- en 10^{-13} s, les électrons de la nanoparticule de cobalt atteignent une température d'équilibre correspondant à l'énergie transférée par les ions vers les électrons,
- en 10^{-12} s, cette énergie est transférée à la matrice de cobalt et l'ensemble de la nanoparticule atteint une température initiale et
- après 10^{-12} s, la chaleur se propage vers le milieu environnant, dans ce cas-ci la matrice diélectrique.

Klaumünzer [154] a proposé une modélisation détaillée de ce phénomène. Il propose notamment une modélisation des contraintes internes dans le matériau. Selon le formalisme proposé par Klaumünzer, le tenseur de contrainte, $\dot{\epsilon}$, est caractérisé par le tenseur de martellement des ions $A\Phi$ et celui de la fluidité $k\Phi$, le changement volumique $\dot{\epsilon_v}$ et le tenseur de contrainte mécanique σ_m selon l'équation suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{d}{dt}\left\{\frac{1}{2G}\left[\sigma_m - \frac{\nu}{1+\nu}tr(\sigma_m)\delta\right]\right\} + A\Phi + k\Phi\sigma_m + \dot{\epsilon_v} \tag{3.9}$$

avec G le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson et Φ le flux d'ions.

Une revue détaillée de la littérature concernant la déformation de nanoparticules métalliques à l'aide d'un faisceau d'ions de haute énergie a été écrite par van Dillen *et al.* [155]. Mentionnons également que des particules d'argent ont été déformées par des ions de silicium par Oliver *et al.* [156].

3.2 Caractérisation des échantillons

Dans les prochaines sous-sections, nous détaillerons les techniques et méthodes de caractérisation utilisées afin d'obtenir les propriétés des nanocomposites décrites dans cette thèse. Nous passerons ainsi en revue les méthodes optiques linéaires (transmis-

sion spectroscopique et ellipsométrie), les méthodes optiques non-linéaires (Z-Scan et P-Scan) de même que la technique d'imagerie utilisée (microscopie électronique en transmission). Les conditions générales d'utilisation seront spécifiées ici alors que les détails techniques pourront être retrouvés dans la méthodologie expérimentale de chacun des articles aux chapitres 4 et 5.

3.2.1 Transmission optique

Les particules ellipsoïdales déformées et alignées possèdent, comme nous l'avons vu, des propriétés optiques anisotropes qui dépendent fortement de la direction de mesure. Cela se traduit par une permittivité effective, ϵ_{eff}, tensorielle. Dans ce contexte, nous avons été amenés à effectuer des mesures de transmission optique polarisée. Ces mesures permettent de montrer la présence des résonances SPR selon le petit et le grand axe des nanoparticules. De façon générale, le coefficient de transmission en amplitude à une interface entre deux milieux est donné pour la polarisation p [157] par

$$t_{01}^{p} = \frac{E_t^p}{E_i^p} = \frac{2n_{m0}\cos\theta_0}{n_{m0}\cos\theta_1 + n_{m1}\cos\theta_0} \tag{3.10}$$

et le coefficient de transmission en intensité pour la polarisation p se calcule en utilisant

$$T_{01}^{p} = \frac{n_{m1}}{n_{m0}}\left(t_{01}^{p}\right)^2 . \tag{3.11}$$

Similairement, on a pour la polarisation s le coefficient en amplitude

$$t_{01}^{s} = \frac{2n_{0m}\cos\theta_0}{n_{0m}\cos\theta_0 + n_{1m}\cos\theta_1} \tag{3.12}$$

et en intensité

$$T_{01}^{s} = \left(t_{01}^{s}\right)^2 . \tag{3.13}$$

Dans ces équations, n_{m0}, n_{m1}, θ_0 et θ_1 sont respectivement les indices de réfraction complexes du milieu d'incidence et du milieu, l'angle d'incidence et l'angle de propagation dans le milieu émergent. Notons que dans le cas des matériaux nanocomposites anisotropes, les indices sont tensoriels. On peut aussi trouver le coefficient de transmission en lumière non-polarisée, T_{01}^{np}, en utilisant

$$T_{01}^{np} = \frac{T_{01}^{p} + T_{01}^{s}}{2}. \tag{3.14}$$

La transmission polarisée d'un échantillon composé d'un substrat et d'une couche d'épaisseur comparable à la longueur d'onde peut être déduite de ces équations et des équations de base de l'optique interférentielle.

3.2.1.1 Mesure de la transmission optique

Les mesures de transmission optique non-polarisée ont été obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceaux modèle *Lambda 19* de *Perkin-Elmer*. Les spectres de transmission ont été obtenus avec une résolution de 1 nm et à un taux de 2 nm/seconde. Ils ont généralement été mesurés sur une plage allant de 300 à 800 nm afin de bien couvrir les 2 bandes d'absorption correspondantes aux plasmons de surface longitudinal et transversal. Le spectrophotomètre offre la possibilité d'étendre cette plage dans le proche infra-rouge, ce qui peut être utile pour la caractérisation d'échantillons dont les particules possèdent un rapport d'axes plus prononcé ou simplement une matrice d'indice de réfraction supérieure.

Les mesures de transmission polarisée p ou s ont été effectuées avec un ellipsomètre VASE de *J.A. Woollam Co, Inc.* utilisé en mode transmission. Les mesures de transmission polarisée à angle d'incidence non-normal ont été effectuées en utilisant le porte-substrat rotatif monté sur un goniomètre haute précision de l'ellipsomètre. La résolution et la plage spectrale utilisées étaient identiques à celles utilisées lors des

mesures effectuées à l'aide du spectrophotomètre.

3.2.2 Spectroscopie ellipsométrique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation de choix pour effectuer la mesure des propriétés optiques linéaires des matériaux, et plus particulièrement, des couches minces. La technique offre un avantage majeur : aucun échantillon ou faisceau de référence n'est nécessaire et les mesures ne sont pas sensibles à la diffusion et aux fluctuations de la lampe ou de la lumière ambiante. La technique est basée sur l'équation fondamentale de l'ellipsométrie,

$$\frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan(\Psi)e^{i(\Delta-\pi)}, \tag{3.15}$$

qui relie les coefficients de réflexion en amplitude de Fresnel pour les polarisations usuelles p et s (r_{pp}, r_{ss}) aux angles ellisométriques Ψ et Δ. Ces deux angles sont reliés respectivement à l'amplitude et à la phase du rapport des coefficients de réflexion. La mesure de ces deux angles ellipsométriques à chaque longueur d'onde et pour plusieurs angles d'incidence permet l'obtention de plus d'informations que les techniques traditionnelles. Notamment, il est possible de quantifier l'anisotropie d'un échantillon en mesurant les coefficients de polarisation croisés r_{ps} et r_{sp}.

3.2.2.1 Caractérisation ellipsométrique des échantillons nanocomposites

La caractérisation des NCs par ellipsométrie est une avenue très intéressante qui permet l'obtention de plusieurs paramètres nanostructuraux des couches déposées. En plus des paramètres normalement déterminés par ellipsométrie (i.e. épaisseur et indice de réfraction complexe des couches), l'utilisation d'un modèle approprié permet d'obtenir des paramètres propres aux NCs tels la concentration métallique, la conductivité

Tableau 3.4 – Principales étapes de caractérisation par ellipsométrie.

#	Matériau caractérisé	Modèle	Notes
1	Substrat de silice fondue	Cauchy	Réflexion de la face arrière éliminée
2	Matrice de SiO_2	Cauchy	Dépôt sur Si pour meilleur contraste optique
3	Métal (Or)	Drude+Lorentz	Couche opaque $\sim$ 100 nm
4	Nanocomposite	Maxwell-Garnett	Rugosité modélisée

et la taille moyenne des nanoparticules.

Les mesures ellipsométriques ont été effectuées à l'aide d'un ellipsomètre VASE de *J.A. Woollam Co, Inc.* à analyseur rotatif (RAE, Rotating Analyser Ellipsometry) possédant une plage spectrale s'étendant de 280 à 1600 nm. Les principales étapes de la caractérisation par ellipsométrie sont résumées dans le tableau 3.4. Les propriétés optiques du substrat, de la matrice, de l'or et des NCs sont obtenues en utilisant les modèles présentés dans le chapitre 2. Plus précisément, le substrat et la matrice sont modélisés par l'équation de Cauchy (équation 2.1), l'or par les équations de Drude (équation 2.16) et les oscillateurs de Lorentz (équation 2.24). Les propriétés des NCs sont obtenues via le modèle de Maxwell-Garnett (équation 2.45). Expérimentalement, on obtient d'abord les propriétés optiques du susbtrat, de la matrice et de l'or de façon indépendente avant de combiner ces informations pour obtenir les propriétés du nanocomposite. Les propriétés optiques de la matrice sont obtenues en effectuant un dépôt sur substrat de silicium afin d'optimiser le contraste d'indice. Les propriétés de l'or sont obtenues en déposant une couche d'or épaisse sur un substrat quelconque (qui sera invisible au procédé de mesure).

Les paramètres du modèle sont optimisés afin de minimiser l'erreur quadradique moyenne entre les angles ellipsométriques simulés et mesurés. Pour toutes les mesures, l'épaisseur de la couche est un paramètre. Les paramètres de chaque modèle à optimiser sont présentés dans le tableau 3.5. Le paramètre R du modèle de Drude est

Tableau 3.5 – Paramètres optimisés pour les différents modèles lors de la mesure ellipsométrique

Modèles	Paramètres
Cauchy	C_1, C_2 et C_3
Drude	ω_p, τ_B et R
Lorentz	A_k, B_k, E_k et ϵ_∞
Maxwell-Garnett	p et L_j

ignoré lors de la modélisation de la couche d'or, mais est ajouté lors de la modélisation du nanocomposite.

Il est aussi possible d'utiliser l'ellipsométrie pour évaluer la rugosité de surface d'un échantillon. Pour ce faire, il s'agit simplement d'ajouter au modèle une couche de surface qui représente la rugosité. Typiquement, le logiciel WVASE32 utilise une couche EMA (voir par exemple la section 2.1.4) constituée à 50% d'air et à 50% de la couche supérieure de l'échantillon. La valeur typique de la rugosité évaluée est d'environ 15 nm pour les échantillons nanocomposites.

3.2.3 Z-Scan et P-Scan

Le Z-scan est une des techniques de caractérisation priviligiée pour la mesure des propriétés optiques non-linéaires d'ordre trois des matériaux. Le principe de mesure est relativement simple, il s'agit de déplacer un échantillon le long d'un faisceau laser focalisé afin de varier l'intensité incidente sur ce dernier. On mesure ensuite la variation de transmission de cet échantillon avec (indice non-linéaire) ou sans ouverture (absorption non-linéaire) afin d'en déduire la valeur des propriétés non-linéaires. Cette technique, développée à l'origine par Sheik-Bahae *et al.* [158], offre plusieurs avantages majeurs comparativement à d'autres techniques comme le mélange dégénéré à 4 ondes. Notamment, le Z-Scan permet de mesurer de façon simple la partie réelle et la partie imaginaire de $\chi^{(3)}$, de même que le signe de ces deux composantes. Le signe

de chacune des composantes peut ainsi être déterminé d'un seul coup d'oeil à partir de la courbe expérimentale. De plus, le montage expérimental est relativement simple et ne nécessite que peu d'équipement pour peu que l'on possède le laser approprié. En contre partie, la technique est sensible à certains effets thermiques et géométriques, ce qui peut être nuisible dans le cas de certains matériaux. Au cours des prochains paragraphes, nous effectuerons un bref survol de cette technique de caractérisation et d'une technique adaptée appelée P-Scan. Nous verrons aussi les détails du montage expérimental utilisé pour effectuer les caractérisations présentées dans cette thèse[7].

3.2.3.1 Modélisation de l'indice non-linéaire d'échantillons de faible épaisseur

Dans le cas d'un échantillon mince (épaisseur faible devant la distance de Rayleigh du faisceau) mesuré à l'aide d'un faisceau gaussien, Sheik-Bahae *et al.* [158] ont démontré que le déphasage induit dans l'échantillon par la variation d'indice non-linéaire prend la forme suivante :

$$\Delta\phi(r,z) = \frac{\Delta\phi_0}{1+z^2/z_0^2}\exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right). \tag{3.16}$$

Dans cette équation, z est la direction de propagation du faisceau laser (qui est par ailleurs colinéaire avec la direction du mouvement de l'échantillon, d'où l'appellation de la technique Z-Scan), $w(z)$ est le rayon à $1/e^2$ du faisceau, $\Delta\phi_0$ est le déphasage induit sur l'axe optique en $z = 0$, et z_0 est la distance de Rayleigh du faisceau définie par

$$z_0 = \frac{kw_0^2}{2} = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \tag{3.17}$$

[7] Le montage que nous avons utilisé a été réalisé afin de tester des échantillons de silice durant la thèse de doctorat de Franck Billard [63] à l'Institut Fresnel à Marseille. Les résultats obtenus à l'aide de ce montage sont comparés avec les valeurs trouvées dans la littérature au tableau 2.4. On remarquera que les valeurs trouvées sont très similaires à celles obtenues par d'autres auteurs, ce qui permet d'affirmer que la montage expérimental est bien calibré.

Dans cette dernière équation, w_0 est le rayon du faisceau laser gaussien à l'étranglement (du plus connu terme anglais *beam waist*) et k est le nombre d'onde. On définit aussi le déphasage maximum sur l'axe optique (en $z = 0$) par

$$\Delta\phi_0 = k\Delta n_0 L_{\text{eff}}, \tag{3.18}$$

avec $\Delta n_0 = n_2 I$ et I est l'intensité mesurée sur l'axe optique. L_{eff} est l'épaisseur (L) effective de l'échantillon corrigée pour l'absorption linéaire donnée par

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}. \tag{3.19}$$

Sheik-Bahae *et al.* ont montré qu'on peut, dans la limite d'un faible déphasage ($|\Delta\phi_0| \ll 1$) et dans le cas d'une observation en champ lointain, exprimer la transmission normalisée d'un échantillon par

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 \frac{z}{z_0}}{\left(\left[\frac{z}{z_0}\right]^2 + 9\right)\left(\left[\frac{z}{z_0}\right]^2 + 1\right)}. \tag{3.20}$$

Les courbes typiques de la variation de transmission d'échantillons d'indice non-linéaire positif et négatif calculées à partir de cette équation sont représentées à la figure 3.2. On remarquera que le signe de la non-linéarité peut être simplement déterminé par la position du maximum et du minimum de transmission par rapport au zéro de l'axe des z.

Dans le cas où les hypothèses précédentes sont respectées (faible épaisseur, faisceau gaussien et faible non-linéarité), on peut, si l'ouverture utilisée lors de la mesure est petite devant la taille du faisceau, estimer la différence de transmission entre le maximum et le minimum de transmission par la formule compacte suivante :

$$\Delta T \approx 0.406 \times \Delta\phi_0. \tag{3.21}$$

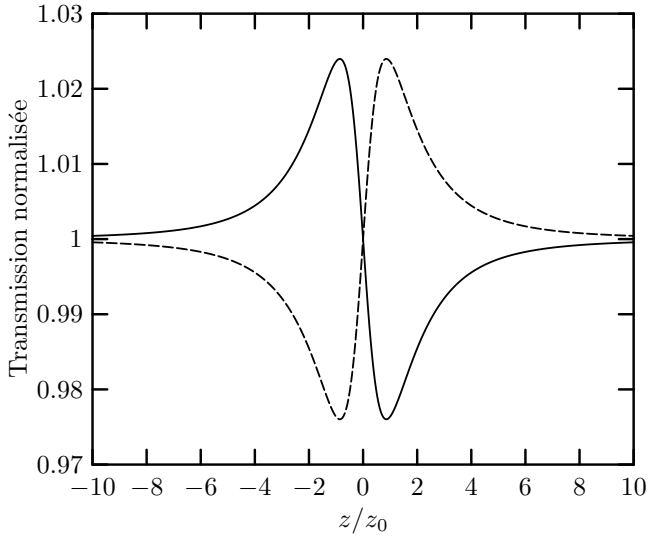

Figure 3.2 – Courbe Z-Scan typique obtenue à partir de l'équation 3.20. La courbe en trait plein correspond à une valeur négative de n_2, alors que la courbe en traits pointillés correspond à une valeur positive du même paramètre.

Selon les mêmes hypothèses, la distance Δz entre le maximum et le minimum est donnée par

$$\Delta z = 1.717 \times z_0. \tag{3.22}$$

Ces deux dernières équations sont très utiles en pratique pour obtenir une estimation rapide de l'amplitude de la non-linéarité et son signe. Ajoutons pour terminer que la méthode RZ-Scan est parfois rencontrée et est simplement un montage Z-Scan modifié pour effectuer la mesure en réflexion. Cette méthode est entre autres utilisée par Ganeev *et al.* [118].

3.2.3.2 Modélisation de l'absorption non-linéaire

Sheik-Bahae *et al.* [158] ont aussi développé des équations permettant de modéliser l'effet de l'absorption non-linéaire d'un échantillon. Dans le cas où l'on mesure l'ab-

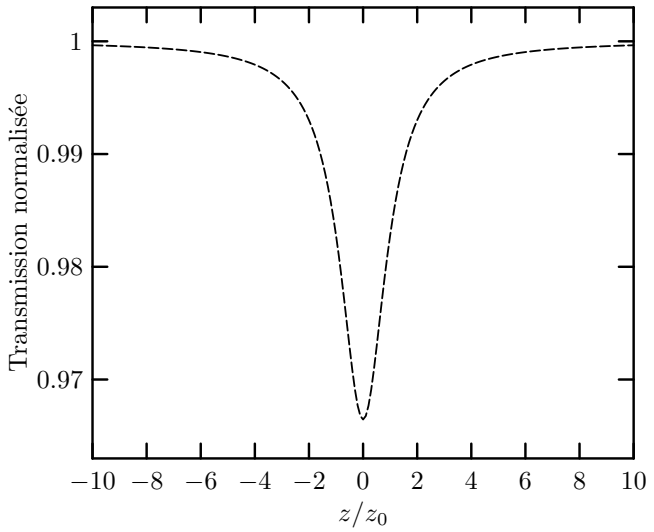

Figure 3.3 – Courbe d'absorption non-linéaire typique obtenue à partir de l'équation 3.23 avec $\alpha_2 I_0 L_{\text{eff}} = 0.1$ choisi arbitrairement pour la représentation.

sorption non-linéaire (sans diaphragme), la transmission normalisée est donnée par

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left[\frac{-\alpha_2 I_0 L_{\text{eff}}}{1+z^2/z_0^2}\right]^m}{(m+1)^{3/2}}. \tag{3.23}$$

Notons au passage que la condition $|\alpha_2 I_0 L_{\text{eff}} \leq 1|$ doit être absolument remplie sinon la série infinie de l'équation 3.23 diverge et la prédiction de la transmission est erronée. Une courbe typique obtenue pour l'équation 3.23 est présentée à la figure 3.3 pour un échantillon possédant une valeur de α_2 positive. Une courbe pour α_2 négatif présenterait une transmission normalisée supérieure à 1.

3.2.3.3 Méthode P-Scan

La méthode P-Scan n'est rien de plus qu'une méthode alternative basée sur les mêmes principles que la technique Z-Scan. Contrairement à la méthode Z-Scan où l'on change l'intensité incidente sur un échantillon en déplaçant celui-ci selon l'axe d'un faisceau

Tableau 3.6 – Paramètres du laser utilisé.

Paramètres	Valeurs
Type de laser	Q-switched Nd-YAG
Longueur d'onde	1064 nm (doublé à 532 nm)
Durée des impulsions	22 ns
Taux de répétition	10 Hz
Rayon à l'étranglement	16.8 μm
Intensité	quelques MW/m^2 à 5 GW/m^2

focalisé, dans la méthode P-Scan, on modifie l'intensité sur l'échantillon en changeant simplement la puissance incidente tout en plaçant l'échantillon à une position z constante. Cette technique permet de s'affranchir de certaines considérations géométriques (parallélisme, par exemple). Par contre, la précision de la technique dépendra maintenant du contrôle de l'intensité. Plus de détails sur les équations de modélisation de la technique P-Scan seront donnés au chapitre 5.

3.2.3.4 Montage expérimental pour les mesures Z-Scan et P-Scan

Nous donnons dans le tableau 3.6 une liste des paramètres pertinents du laser utilisé. Une liste de l'équipement utilisé pour effectuer la caractérisation Z-Scan et P-Scan est aussi donnée au tableau 3.7. Nous invitons le lecteur à consulter la section 5.1.4 du chapitre 5 pour les détails relatifs au montage expérimental. Un schéma du montage peut être trouvé à cette section. Nous traiterons, entre autres, dans cette section des modifications apportées au montage Z-Scan traditionnel afin de pouvoir mesurer des échantillons anisotropes.

Tableau 3.7 – Liste des appareils de mesure utilisés.

Appareil	Modèle et compagnie
Laser	Q-switched Nd-YAG (*Laser Photonics*)
Oscilloscope	*Tektronix* TDS5104B
Caméra pour le profil du faisceau	*Cohu* solid state
Détecteurs	photodiode standard DET550 de *Thorlabs*
Pyromètre	*Ophir* PD10-SH V2

3.2.3.5 Technique alternative : mélange dégénéré à 4 ondes (DFWM, Degenerate four-wave mixing)

Une technique souvent utilisée[8] pour la mesure de la susceptibilité d'ordre 3 des nanocomposites est la technique du mélange dégénéré à 4 ondes. Cette technique offre le principal avantage de permettre la détermination de toutes les composantes de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3. Cependant, cette technique repose sur l'interaction de plusieurs faisceaux au sein du matériau à mesurer, ce qui rend son implémentation plus complexe. La mesure s'effectue généralement en comparant avec un standard de susceptibilité non-linéaire connue. Très souvent, le standard choisi est un cristal de CS_2. On obtient la susceptibilité non-linéaire de l'échantillon par la formule suivante

$$\chi^{(3)}_{\text{composite}} = \chi^{(3)}_{\text{CS}_2} \frac{\left(\frac{n^2}{L} \times \frac{\sqrt{R}}{\sqrt{I_1 I_2}} \times \frac{\ln(1/T)}{\sqrt{T}(1-T)}\right)_{\text{composite}}}{\left(\frac{n^2}{L} \times \frac{\sqrt{R}}{\sqrt{I_1 I_2}} \times \frac{\ln(1/T)}{\sqrt{T}(1-T)}\right)_{\text{CS}_2}} \tag{3.24}$$

avec L, R, $\sqrt{I_1 I_2}$ et T qui représentent l'épaisseur de l'échantillon, la réflectivité conjuguée, l'intensité moyenne de pompe et le facteur de transmission. La valeur de $\chi^{(3)}_{\text{CS}_2}$ est de 1.7×10^{-12} ESU [93].

[8] Nous n'avons pas utilisé cette technique dans cette thèse mais son utilisation répandue dans la littérature justifie la présence de cette section dans ce travail.

3.2.4 Microscopie électronique en transmission

Au cours de nos travaux, nous avons régulièrement utilisé la microscopie électronique en transmission (TEM) afin d'imager les nanoparticules produites (voir chapitres 4 et 5 de même que nos travaux associés avec C. Harkati [33]). Le TEM est un outil de choix pour la détermination de la distribution de taille et de forme des nanoparticules d'or dans une matrice de silice, étant donné la grande différence de contraste (numéro atomique et diffraction) entre l'or et la silice. On choisit d'abord un facteur de grossissement approprié permettant la visualisation de quelques dizaines voir centaines de particules. Le nombre de particules doit être suffisamment élevé afin d'obtenir un échantillonage statistiquement représentatif. On détermine ensuite, manuellement ou à l'aide d'un logiciel de traitement d'images, la taille de chacune des nanoparticules. À partir de ces informations, on construit l'histogramme de distribution de taille. La précision de la détermination de la taille moyenne dépend principalement du nombre de particules mesurées et de la calibration du facteur de grossissement du microscope électronique. La résolution du microscope est amplement suffisante pour imager de très petites particules (< 1 nm), mais ne permet pas de détecter de l'or sous forme atomique. Le TEM fut aussi utilisé à d'autres fins telles la détermination de la polycristallinité des nanoparticules (voir la figure 3.4 pour un exemple de photographie haute résolution) et la détermination du paramètre de maille et la présence d'impuretés par diffraction des électrons (voir annexe VI).

Les conditions expérimentales précises seront spécifiées lorsque des images TEM seront présentées. Notons tout de même ici que l'imagerie a été effectuée à l'aide d'un TEM de marque *Phillips* CM-30 et d'un deuxième, plus performant, de marque JEOL JEM-2100F. Les échantillons ont été préparés par amincissement ionique (PIPS) et par faisceau d'ions focalisé (FIB, *Hitachi* FB2000A).

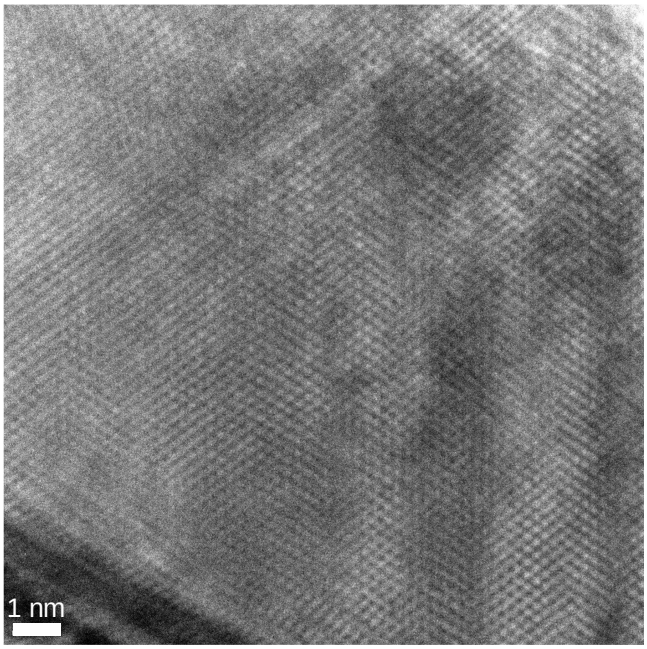

Figure 3.4 – Photographie TEM haute résolution d'une partie d'une nanoparticule d'or.

3.2.5 Techniques de caractérisation complémentaires

En plus des techniques principales décrites dans les sections précédentes, nous avons utilisé plusieurs autres techniques de caractérisation afin de complémenter nos analyses. De façon régulière, nous avons utilisé un profilomètre DEKTAK afin de mesurer de façon approximative l'épaisseur des couches déposées. Pour ce faire, un système de cache est utilisé lors du dépôt afin de masquer une partie du substrat. On obtient une marche que l'on peut balayer à l'aide du profilomètre pour obtenir l'épaisseur de l'échantillon. La précision obtenue est généralement peu impressionnante (rarement meilleure qu'une vingtaine de nanomètres) alors une moyenne de quelques mesures est souvent nécessaire. Les mesures d'épaisseur obtenues servent de valeur de base au modèle ellipsométrique et permettent de calibrer le taux de dépôt de la silice, de l'or et d'autres métaux. Afin de déterminer la rugosité de surface, nous avons utilisé la technique de microscopie à force atomique (AFM, Multimode Nanoscope, *Digital Ins-*

truments). La rugosité typiquement mesurée fut d'environ 10 à 15 nm pour la grande majorité des couches en accord avec les valeurs de rugosité obtenues par ellipsométrie. Des analyses complémentaires de la qualité optique des surfaces et interfaces ont été effectuées à l'aide de la microscopie à balayage (SEM, XP DualBeam 235, FEI *Company)*. La composition chimique et l'épaisseur ont été étudiées par rétro-diffusion Rutherford (RBS). Les mesures ont été effectuées sur un système *Tandetron* avec des ions d'He^{2+} accélérés jusqu'à une énergie de 2 MeV. On retrouvera les informations pertinentes à chacune des techniques dans les sections méthodologie des articles de cette thèse.

CHAPITRE 4

FABRICATION ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES LINÉAIRES DE NANOCOMPOSITES AU/SIO$_2$

L'article présenté dans ce chapitre est consacré à la présentation des différentes étapes de fabrication et aux résultats de la caractérisation optiques linéaires des couches nanocomposites Au/SiO_2 présentées dans cette thèse. Rappelons que la fabrication des couches nanocomposites s'effectue en trois étapes. Les deux premières, développées au sein de notre groupe de recherche, notamment par Dalacu et Martinu [22–24], consistent à déposer l'or et la silice par un procédé hybride impliquant PECVD et pulvérisation physique, puis à effectuer un recuit thermique afin de contrôler la taille des inclusions métalliques. Après ces deux étapes, les couches déposées sont formées de nanoparticules sphériques et, par conséquent, isotropes. La dernière étape, basée sur une idée innovatrice de Roorda *et al.* [29], d'abord développée pour des matériaux colloïdaux, permet de contrôler la forme des nanoparticules métalliques via un processus de déformation par faisceau d'ions inédit pour le système de couches minces nanocomposites Au/SiO_2. Nous présentons l'étude par ellipsométrie spectroscopique de la nanostructure du matériau obtenu. L'utilisation de recuit thermique post-dépôt et post-irradiation en conjonction avec l'irradiation au faisceau d'ions permet un contrôle accru de la forme et de la taille des nanoparticules métalliques. On peut ainsi contrôler la position et l'amplitude de la bande d'absorption due à la SPR dans le visible. Cet article est un prélude aux résultats concernant les propriétés optiques non-linéaires qui seront présentées dans le chapitre 5.

4.1 Article 1: Optical and microstructural properties of nanocomposite Au/SiO_2 films containing particles deformed by heavy ion irradiation

J.-M. Lamarre and L. Martinu

Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada.

Z. Yu, C. Harkati and S. Roorda

Physics Department, Université de Montréal, C.P. 6128, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada.

Published in: *Thin Solid Films*, 479, 2005, p. 232-237

Abstract

Gold nanoparticles embedded in a dielectric matrix (SiO_2) were prepared by a hybrid technique combining plasma-enhanced chemical vapor deposition and pulsed-DC sputtering. The concentration and spatial distribution of the metal particles were controlled by the deposition parameters, while the particle size and size distribution were further adjusted by annealing. Subsequently, the nanocomposite samples were exposed to an energetic ion beam (30 MeV), a treatment that has been shown to transform spherical particles to high aspect ratio ellipsoids. The films were studied in detail by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry, and their optical response was correlated with their microstructural features such as particle alignment in the ion beam direction, as documented by the blue shift of the surface plasmon resonance (SPR). We show that such process is reversible in a sense that subsequent annealing of ion beam irradiated particles red shifts the SPR to the initial position.

4.1.1 Introduction

New developments in optical technology and telecommunications require novel materials for both active and passive photonic devices; this includes waveguides, interferometers and switches. Nanocomposite (NC) films consisting of metal particles such as gold [9, 10, 12–14, 17, 21–24, 159], silver [15, 17, 126] and copper [11, 16, 17, 126] embedded in a dielectric matrix have recently been the subject of many studies motivated by observed large third order non-linearity as reported by Ricard *et al.* [28]. This follows complementary investigations [21, 25, 159, 160] in which NC metal-dielectric systems have been considered for their interesting color effects in decorative applications, their adjustable electrical conductivity and their magnetic properties (for a review, see [25]). Surface plasmon resonance (SPR) of gold nanoparticles is also of great interest in biomedical sensor applications [161]. NC films can be prepared with various metal concentrations and particle sizes using different fabrication techniques; this includes sputtering [9–14], sol-gel [15], colloidal solutions [17], ion implantation [16], hybrid methods combining, for example, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and sputtering [21–24], and other methods [126].

One of the main limitations encountered in the preparation of NC metal-dielectric systems is the lack of control of the size and shape of the metal particles in the matrix. Particle size evolution upon post-deposition annealing has been extensively studied by Dalacu and Martinu [22–24] using spectroscopic ellipsometry (SE). The authors demonstrated that SE is a technique of choice for the characterization of such nanostructured films since it allows one to precisely determine the microstructural features by means of a non-destructive optical measurement.

In the present paper, we propose a new method which allows one to further control the shape of the particles of a NC system. As a proof of principle, gold and SiO_2 are described in this work, but other combinations have also been successfully tested. We

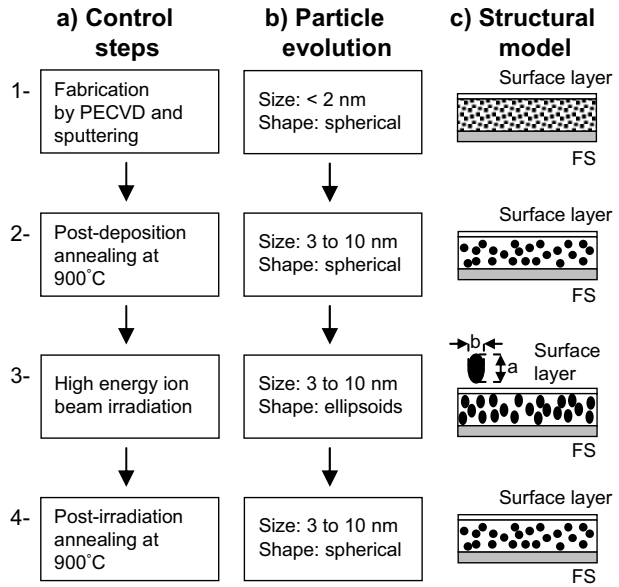

Figure 4.1 – Illustration of the film preparation steps, evolution of the particle size and shape, and corresponding microstructural models.

show that using a heavy ion beam irradiation of the NC sample, one is able to change the particle shape from spheroids to prolate spheroids. This control of microstructure allows one to select with high precision the position of the SPR band either by a size-related red shift or a shape-related blue shift.

4.1.2 Sample preparation and characterization

4.1.2.1 Film fabrication

The films were prepared by a hybrid process simultaneously combining PECVD and pulsed-DC sputtering. The substrates (c-Si and fused silica) were placed on a RF-powered (13.56 MHz) substrate holder electrode on which negative substrate bias voltage, V_B, develops. The working gas flow consisted of 30 sccm Ar, 20 sccm O_2 and 5 sccm SiH_4, while the total pressure was maintained at 8 Pa (60 mTorr). The

RF-power applied was 40 W corresponding to V_B = -300 V. Gold was simultaneously sputtered from a 50 mm gold target (99.99% purity) installed on a magnetron head located at a 15 cm distance from the substrate. The gold concentration was controlled by the total power delivered to the target from a pulsed-DC power supply (Pinnacle Plus, *Advanced Energy*) using a pulse frequency of 350 kHz. The deposition conditions were optimized in order to obtain high quality, low-absorption (extinction coefficient, k, smaller than 10-5 at 550 nm) SiO_2, as well as high mechanical stability and hardness (H_d = 7 GPa). Typical thickness of the films was about 500 nm.

In order to further modify the film microstructure, the fabrication process continued with three subsequent steps as illustrated in Figure 4.1. After the initial deposition (step 1), post-deposition annealing (step 2) was used to control the particle size. The samples were annealed in the ambient atmosphere at temperatures ranging from 600°C to 900°C for different times. In step 3, ion bombardment was used to further modify the particle shape. The samples were exposed, at room temperature, to a 30 MeV Cu^{5+} ion beam using a Tandem linear accelerator. The doses ranged from 10^{13} to 10^{15} ions/cm^2 with a beam current of 200 nA. In the case of core-shell colloidal particles, such treatment has been shown to elongate the gold particles along the direction parallel to the ion beam (see Figure 4.1c) [29]. Further annealing (step 4) is then performed in order to study the reversibility of the ion irradiation process.

4.1.2.2 Optical characterization

Optical properties of the films were determined from spectrophotometry (Lambda-19, *Perkin-Elmer*) and variable angle SE (VASE, *J.A. Woollam Co, Inc.*) measurements. In order to derive the optical characteristics of the films, we applied an ellipsometric model consisting of the substrate, the NC layer and the surface roughness layer (see Figure 4.1c).

In our model, gold permittivity, ϵ_m, was described by the Drude equation taking into account the intraband transitions:

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}. \tag{4.1}$$

Here ω_p and Γ are, respectively, the plasma frequency and the effective collision frequency. Γ is defined as

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_B} + \frac{A_d \nu_F}{R} \tag{4.2}$$

where τ_B, A_d, ν_F and R represent the free electron relaxation constant, the broadening parameter, the Fermi velocity and the particle radius. The inter-band region of the spectra was modeled using Lorentz oscillators:

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - (\hbar\omega)^2 - iB_k\hbar\omega}. \tag{4.3}$$

For the kth oscillator A_k is the amplitude, E_k is the oscillator energy position, and B_k indicates the broadening of the oscillator.

Real $n(\lambda)$ and imaginary $k(\lambda)$ parts of the complex refractive index of the silica matrix were fitted using a 3-parameter Cauchy dispersion curve:

$$n(\lambda) = C_1 + \frac{C_2}{\lambda^2} + \frac{C_3}{\lambda^4}, \tag{4.4}$$

while the absorption was taken into account by a 3-parameter Urbach absorption tail:

$$k(\lambda) = \alpha_u e^{(\beta_u(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma_f}))} \tag{4.5}$$

In equations 4.4 and 4.5, C_1, C_2 and C_3 are fit parameters, and α_u, β_u, γ_f are, respectively, the extinction coefficient amplitude, the exponent factor, and the band edge. Fused silica substrates were also fitted using the Cauchy dispersion model. One

should note that the absorption due to both the matrix and the substrate is much lower than the absorption related to gold.

Effective medium approximation (EMA) is well suited for modeling our films since the particle size is much lower than the probe wavelength [160]. For low gold concentrations (several volume %) such as in this study, we can apply the well known Maxwell-Garnett model [6, 7]:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_d}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_d} = p\frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \tag{4.6}$$

where ϵ_{eff} is the effective permittivity, while ϵ_m and ϵ_d are the permittivities of the metal and of the matrix, respectively. p is the gold filling factor (vol. %). Surface roughness was modeled by the use of an EMA layer consisting of 50% void/ 50% NC layer. In such way, we could derive from the combined spectrophotometry and SE measurements the film thickness, gold concentration, particle size, optical properties (n and k), and roughness.

The deformed particles with a non-spherical shape were accounted for in the ellipsometric model by using a depolarization factor for prolate spheroids ($a > b = c$, see Figure 4.1c):

$$L_z = \frac{1 - e_x^2}{e_x^2}\left[\frac{1}{2e_x}\ln\left(\frac{1 + e_x}{1 - e_x}\right)\right] \tag{4.7}$$

with

$$e_x^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} \tag{4.8}$$

Here, $L_x = L_y$ was obtained from $L_x + L_y + L_z = 1$, while z is the normal to the film surface. The depolarization factor was incorporated in the Maxwell-Garnett model by calculating the polarizability of an ellipsoid and its local electric field [52, 55]:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}}^j - \epsilon_d}{L_j\epsilon_{\text{eff}}^j + (1 - L_j)\epsilon_d} = p\frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{L_j\epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d} \tag{4.9}$$

The index j in equation 4.9 stands for the 3 directions x, y and z.

4.1.2.3 Complementary microstructural characterization

In addition to optical measurements, the film microstructure was evaluated by transmission electron microscopy (TEM, CM30 *Philips* microscope) on samples prepared by ion polishing (PIPS), atomic force microscopy (AFM, *Digital Instruments*), X-ray diffraction (XRD, *Philips* X'Pert−MPD) and Rutherford backscattering (RBS, 2 MeV He ions).

4.1.3 Results and discussion

Figure 4.2 shows an example of ellipsometric results in terms of measured and fitted ellipsometric angles Ψ and Δ for a typical annealed film (after step 2) with $p = 1.8$ vol. %. Agreement between the experimental data and the fit is excellent over the whole spectrum for all three angles. The measurement at a 55° incidence angle is noisier since SE measurements are less sensitive when Ψ is close to 0° (corresponding to Δ close to 180° for the 55° angle). Typical roughness values are in the range of 10 nm in good agreement with AFM measurements. Combined SE and RBS (not shown here) data provide information on the gold concentration in the films with about 0.2 vol. % precision in the range from 0.5 vol. % up to 20 vol. %.

An example of optical transmission of an as deposited specimen is shown in Figure 4.3a. The SPR cannot be distinguished in the spectra since the gold particle size is lower than 1 nm. Indeed, for very small particles, the collective conduction electron response vanishes as a consequence of the disappearance of the free electron gas. Such small particles could not be seen with TEM even at 550 kX magnification. However, XRD measurements revealed some evidence of crystalline gold.

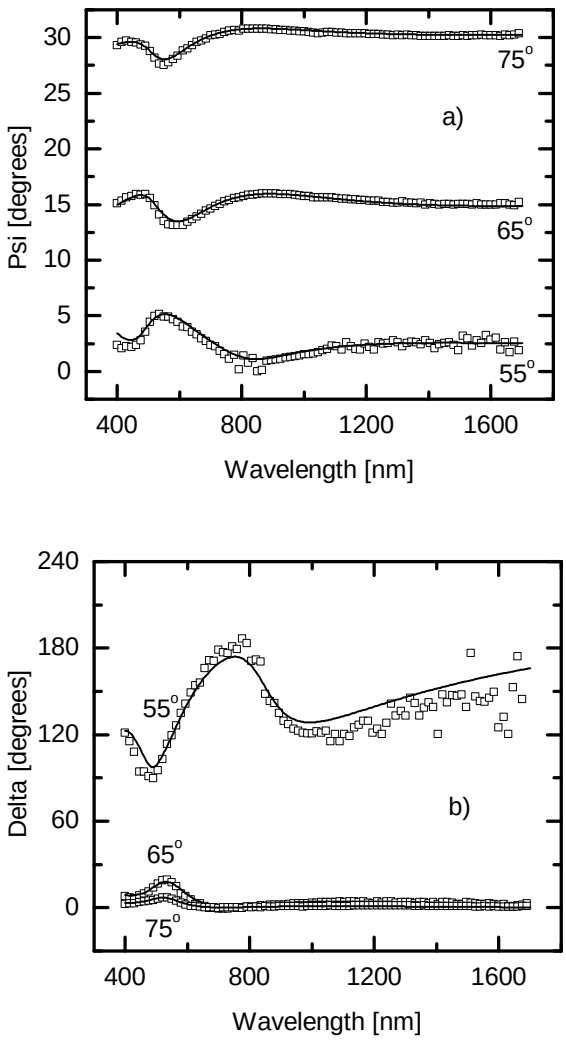

Figure 4.2 – Examples of spectral dependence of the ellipsometric angles Ψ (a) and Δ (b) for 3 different incidence angles: 55, 65 and 75°. Squares indicate experimental data while the full line represents the fit. For better clarity, only one third of the data points are represented. Extracted parameters from the fitted data for this particular sample are the following: thickness 350 nm, surface roughness 17 nm, gold concentration 1.8 vol. % and particle size 5 nm.

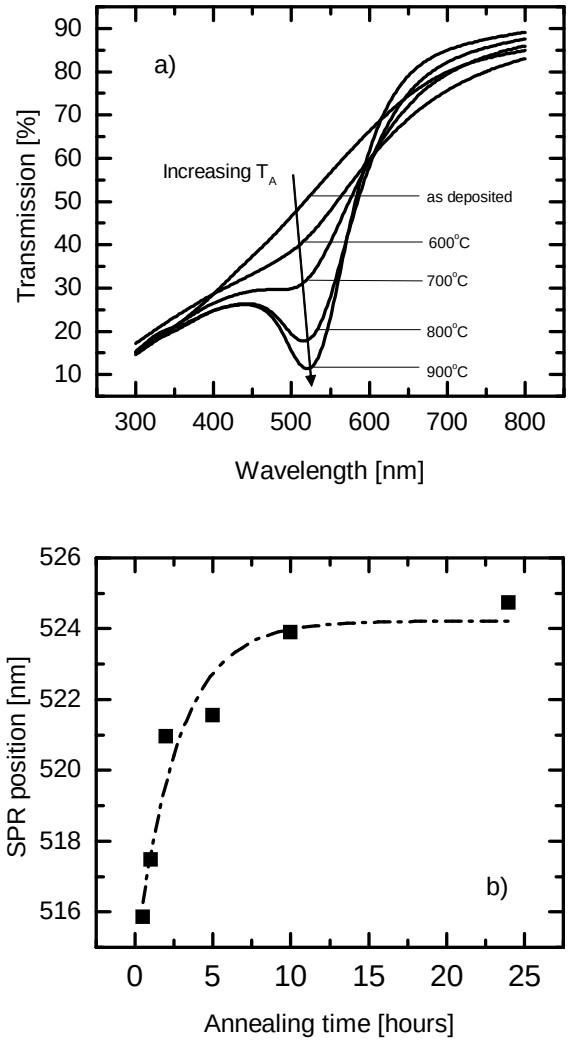

Figure 4.3 – Evolution of SPR upon annealing: a) Optical transmission for films annealed for 2 h at different T_A. b) SPR shift as a function of annealing time at 900°C.

In order to obtain particle size larger than 2 nm, as required for the development of non-linear optical properties [9, 10, 14, 126], we annealed the films for 2 h at various temperatures. We found that a minimum anneal temperature (T_A) of 600°C is needed to activate the diffusion process, which causes the particles to grow. This temperature is comparable to the melting temperature of gold nanoparticles predicted by simulations [151], and confirmed experimentally [23].

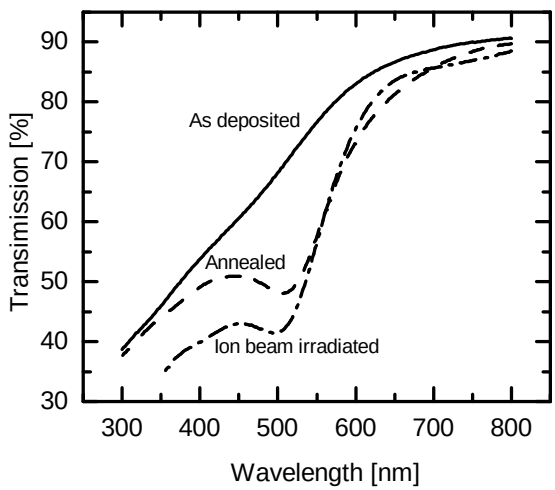

Figure 4.4 – Transmission spectra for a 1 vol. % gold-containing SiO_2: full line- as deposited film, dashed line- after 900°C annealing for 2 h, and dashed/dotted line- after 3.5x10^{15} ions/cm^2 ion beam irradiation without annealing.

As particle size increases (T_A increasing), one can observe a red shift of the SPR (as indicated by the arrow in Figure 4.3a). This red shift is taken into account in the Lorentz oscillators presented in our ellipsometric model. The physics behind the model can be explained in the following way: in the case of small particles of noble metal, d-electron screening red shifts the SPR. Noble metal atoms possess a region of non-overlap between the d-electron wave function and the conduction electrons. Inside the particle, this non-overlap is averaged over the unit cell. This statement is not true anymore on the surface of the cluster. As a consequence, if the surface to volume ratio decreases, the screening of the d-electrons is enhanced, hence a red shift is obtained for bigger particles [162, 163]. As particle size increases, we also observed a narrowing of the absorption band, which can be attributed to Landau damping and a narrowing of the particle size distribution [46]. In the ellipsometric model, this effect is taken into account by the size dependence of the effective collision frequency in the Drude equation.

We systematically studied the effect of annealing time on the position of the SPR. It can be seen in Figure 4.3b that the SPR is red shifted toward a plateau for increasing annealing times. This can be attributed once again to the growth of the particle size by a diffusion process. It is also interesting to note that after 10 h the SPR wavelength stops changing, indicating saturation in the particle growth. Fitting the data using an exponential behavior, we obtained a time constant of 2.7 h for this thermally activated process (at T_A=900°C).

In this work, we studied another way to vary the particle size and shape, namely sample irradiation by an energetic ion beam. Observation of irradiated but not annealed samples (steps 1 and 3) shows that ion beam irradiation causes growth of the particle size as it can be observed from the presence of the SPR in Figure 4.4. This result strongly suggests a very high local temperature within the irradiated NC material. Calculations using the SRIM software [164, 165] show that the penetration depth of copper ions into the sample (30 MeV) is around 12 microns (0.5 micron thick layer of NC and 11.5 microns in the FS substrate). It is therefore possible that the local temperature elevation could be restricted to this depth, an effect of particular interest for the deposition on thermally sensitive substrates. This method can also be used in conjunction with other materials combinations, for example, copper or silver nanoclusters in a silicon nitride matrix, with a lower risk of thermal oxidation of the metal.

Theory predicts a blue shift of the SPR if the particles deform from spheres to ellipsoids aligned in the direction of the propagation of light (in other words, the ellipsoid's smaller axis is parallel to the incident electric field). Using normal incidence irradiation and normal incidence spectrophotometry, we were able to reproduce this shift experimentally. This is illustrated in Figure 5 featuring the SPR shift as a function of dose for samples with three different p values ($p = 0.5$ vol. %, 1 vol. % and 2 vol. %). One can readily see that the absorption peak is indeed blue shifted for higher

doses. This suggests that the particle dimension perpendicular to the optical transmission axis becomes smaller. For samples where a longer annealing time was used, the particles became initially larger, and the peak was red shifted when compared to shorter initial annealing times (compare the 2 h and 5 h annealing for $p = 1$ vol. %). One can conclude that the deformation is not a function of the initial particle size.

The deformation effect seems not to be dependent on the gold concentration, at least for low fillings, an effect that is compatible with the deformation mechanism proposed earlier [29]. According to Roorda *et al.*, the ion impact causes strain in the plane perpendicular to the ion beam. Such induced stress then deforms the softer gold particles in the direction parallel to the beam. Our observation in Figure 4.5 that the shift saturates as the ion doses increase supports the following explanation: for a constant number of incident ions per unit of time, as the number of ions passed through the layers increases, the strain in the matrix subsequently increases and the forces acting on the gold particles cause them to deform, while relaxing the stresses in the matrix. At one point, the deformation of the particles is such that it accommodates the effect of the constant flux of ions, and the matrix is left with enough room in the in-plane direction to relax. Any additional ions have no further deformation effect since a steady state has been reached, at least from the optical point of view. One should point out that the films fabricated in our study contained a much higher gold concentration than those of colloids prepared by Roorda *et al.*. In addition, our films consist of gold particles embedded in a continuous matrix contrary to the Au-silica core-shell particle they studied earlier. Still, the effects observed seem similar.

So far, we have demonstrated that we are able to red shift the SPR with an appropriate annealing, while ion irradiation allows one to blue shift the SPR. In order to further enhance our control on the position of the SPR, we tested post-irradiation annealing (step 4). In order to do so, we have deposited two identical samples (step 1). Both

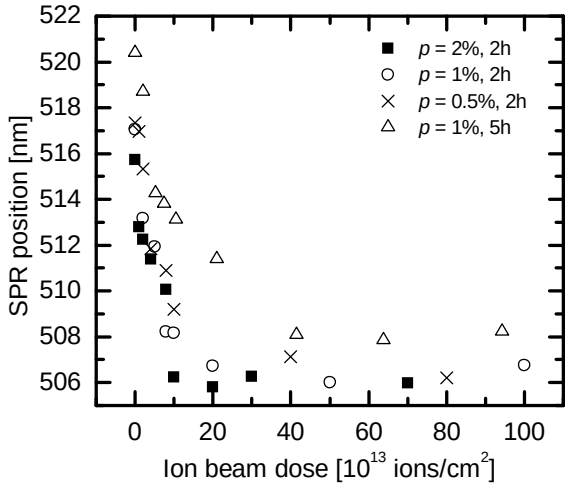

Figure 4.5 – SPR shift as a function of dose for 3 different gold concentrations (p = 0.5 vol. %, 1 vol. % and 2 vol. %). The films were annealed at 900°C for different annealing times prior to ion irradiation as indicated.

samples were then annealed at 900°C for 5 h (step 2). One of the sample was implanted (step 3) while the other was kept as a reference. Figures 4.6a and 4.6b present the SPR position after these different treatments for both samples. After the first annealing, the SPR position is at 522 nm (for both samples). Ion irradiation (step 3) blue shifts the SPR up to 508 nm as a consequence of shape deformation as described previously. One should notice the significant difference of SPR depth between the reference and the irradiated sample in Figure 4.6a. This difference is predicted by the generalized Maxwell-Garnett model including the depolarization factor.

Further 2 h annealing at 900°C was performed on both samples (step 4). This step red shifts the SPR to 526 nm as a consequence of particle growth. Interestingly, the final SPR position is the same for both the ion irradiated and the non-irradiated sample. We suggest that the final annealing (step 4) changed the shape of the particle from prolate spheroids back to spherical. Small amplitude difference between the spectra of both samples after final annealing (Figure 6a) can be attributed to a slight difference in thickness.

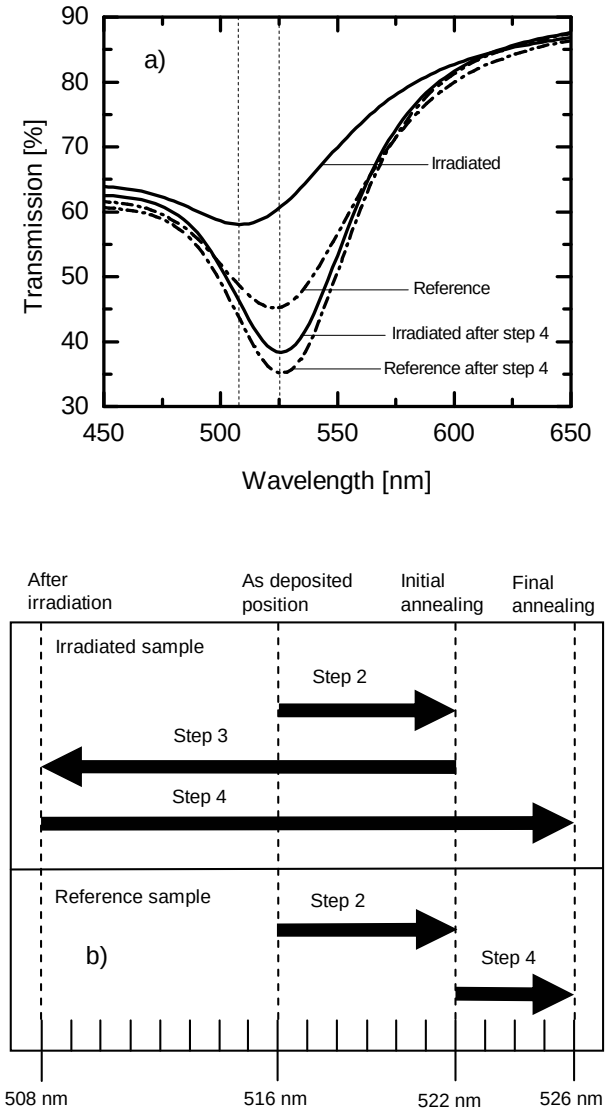

Figure 4.6 – SPR shift after second annealing. Two identical samples were prepared (step 1 and 2). The first sample was ion irradiated (10^{14} ions/cm^2, step 3), while the second one was kept as a reference. Both samples where then annealed at 900°C (step 4). Final SPR position is the same for both samples. a) Optical transmission measurements for both samples. b) Position of the SPR after each step described in Figure 4.1.

4.1.4 Conclusions

The results of this work can be summarized as follows. We produced high quality gold/silica nanocomposite films deposited by hybrid PECVD / sputtering deposition. As deposited samples (step 1) contained particles smaller than 1 nm as determined by TEM, and they exhibited no SPR. High temperature annealing at 900°C (step 2) led to particle size increase above 2 nm, as predicted theoretically. It also gave rise to SPR and to its red shift. Irradiation with high energy (Cu^{5+}, 30 MeV) ions (step 3) led to two main effects: 1) for unannealed samples, large enough particles were formed exhibiting SPR, and 2) for annealed samples, particles were deformed leading to a blue shift of the SPR. Subsequent annealing (step 4) of samples after ion beam irradiation red shifted the SPR, most likely because the particles readopted their initial spherical geometry. Combination of annealing and ion beam irradiation thus appears suitable for reproducible adjustment of the SPR position.

Acknowledgments

The authors wish to thank Mr. Gilles Jalbert and Mr. Francis Turcot for their technical support. We would also like to thank Dr. Dan Dalacu for fruitful discussions. This work was supported in part by FQRNT (Québec) and NSERC (Canada).

CHAPITRE 5

PROPRIÉTÉS OPTIQUES NON-LINÉAIRES DE NANOCOMPOSITES AU/SIO$_2$

Nous avons présenté dans le chapitre précédent les résultats obtenus pour les propriétés optiques linéaires des matériaux nanocomposites. Dans les chapitres subséquents, nous traiterons des propriétés optiques non-linéaires des nanocomposites Au/SiO$_2$ contenant des particules d'or déformées par faisceau d'ions. L'idée originale était ici de montrer que l'anisotropie créée par l'alignement des nanoparticules d'or par le faisceau d'ions pouvait résulter en des propriétés optiques non-linéaires inédites. Le premier article présenté dans ce chapitre met en évidence l'existence d'une anisotropie dans la réponse non-linéaire d'ordre trois des nanocomposites Au/SiO$_2$. Cette propriété a été mesurée par les techniques P-Scan et Z-Scan. Nous présentons aussi la méthodologie utilisée lors des mesures d'optique non-linéaire. Notamment, nous commentons sur les limites de linéarité de la méthode de P-Scan. Une interprétation géométrique de la réponse non-linéaire anisotrope est aussi donnée.

5.1 Article 2: Anisotropic nonlinear optical absorption of gold nanorods in a silica matrix

J.-M. Lamarre

Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada.

Institut Fresnel, UMR CNRS 6133, Université Paul-Cézanne Aix-Marseille III, 13397 Cedex 20, Marseille, France.

F. Billard and M. Lequime

Institut Fresnel, UMR CNRS 6133, Université Paul-Cézanne Aix-Marseille III, 13397 Cedex 20, Marseille, France.

C. Harkati Kerboua and S. Roorda

Physics Department, Université de Montréal, C.P. 6128, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada.

L. Martinu

Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada.

Published in: *Optics Communications*, 281, 2008, p. 331-340

Abstract

Nanocomposite films consisting of gold nanospheres or gold nanorods embedded in a silica matrix have been prepared using a hybrid deposition technique consisting of plasma-enhanced chemical deposition of SiO_2 and co-sputtering of gold, followed by annealing at 900°C. Subsequent irradiation with 30 MeV heavy ions (Cu^{5+}) was used to form gold nanorods. Linear and nonlinear optical properties of this material

are closely related with the surface plasmon resonance in the visible. The nonlinear absorption coefficient (α_2 @ 532 nm) for the films containing gold nanospheres was measured by Z-Scan and P-Scan techniques, and it was found to be isotropic and equal to -4.8×10^{-2} cm/W. On the contrary, gold nanorods films exhibited two distinct surface plasmon resonance absorption bands giving rise to a strong anisotropic behavior, namely a polarization-dependent linear absorption and saturable absorption. Z-Scan and P-Scan measurements using various light polarization directions yielded nonlinear absorption coefficient (α_2 @ 532 nm) values varying from -0.9×10^{-2} cm/W up to -3.0×10^{-2} cm/W. Linearity of the P-Scan method in the context of nanocomposite saturable absorption is also discussed.

5.1.1 Introduction

For more than a century, there has been a considerable interest in metal/dielectric nanocomposite (NC) materials [6, 7]. Indeed, NC often exhibit some characteristic properties that significantly exceed those of the individual components. NC consisting of gold nanoparticles embedded in a silica matrix lead to surface plasmon resonance (SPR) giving rise to an important absorption band in the visible. For wavelengths near the SPR, the local electromagnetic field inside the particles is enhanced leading to an important amplification of the third order nonlinear optical (NLO) properties of the NC as first reported by Ricard *et al.* [28]. According to this model, for small metal volume concentration p, the NC third order susceptibility $\chi^{(3)}$ is a function of the metal concentration, the bulk metal third order susceptibility $\chi_m^{(3)}$, the local field factor $f(\omega)$ and the incident light angular frequency ω as related by the following equation:

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = pf\left(\omega\right)^2 \left|f\left(\omega\right)\right|^2 \chi_m^{(3)}. \tag{5.1}$$

For independent spherical particles, the local field factor is defined by

$$f(\omega) = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \tag{5.2}$$

where ϵ_m and ϵ_d are, respectively, the metal and matrix dielectric permittivities. It turns out that the NLO properties of NC materials are strongly dependent on the nanostructure of the films. Indeed, the metal dielectric permittivity is strongly correlated with the SPR spectral position that in turn depends on the particle size and shape. Therefore, in order to fabricate high performance NLO NC, a high number of structural parameters needs to be precisely controlled.

Gold nanoparticles and NC have been fabricated by different techniques including sputtering [9, 10, 13, 14, 92, 113, 116], sol-gel [114], ion implantation [93, 166], colloidal or chemical preparations [28, 101, 102, 107], hybrid techniques combining, for example, plasma-enhanced chemical deposition and sputtering [22–24] and other methods [77, 97, 121, 167]. For reviews, see [25, 56].

In previous papers [30, 34], we reported on the relationship between the tailored microstructure and the linear optical properties of Au/SiO_2 films prepared by an hybrid technique based on plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and pulsed-DC sputtering. Further high temperature annealing treatment allows gold nanoparticle size control, while subsequent heavy ion beam irradiation allows particle shape modification. The advantage of this approach, based on the work of Dalacu *et al.* [22–24] and Roorda *et al.* [29], is to allow the production of so-called aligned gold nanorods (GNR) embedded in a silica matrix. Thus, since all the rods long axes are aligned as a consequence of the fabrication process, the material is highly anisotropic. This property gives rise to an interesting feature: the film linear optical properties are different whether they are measured along the nanorods long or short axes. We believe that NLO properties should follow the same behavior since the local

field factor (as in Equations 5.1 and 5.2) is a function of the linear optical properties. Since the third order nonlinearity depends on the fourth power of the local field factor, one would expect that the anisotropy effect may even be more significant. Consequently, our objective is to measure the anisotropic NLO absorption of gold GNR films and to compare GNR results with measurements performed on films containing gold nanospheres (GNS).

In general, the NLO properties of isotropic gold NC have been measured by degenerate four wave mixing (DFWM) [9, 13, 14, 28, 93, 116] and Z-Scan techniques [10, 77, 92, 97, 107, 113, 114, 121, 166]. Z-Scan tends to be the preferred technique since it offers the possibility to determine both the sign and the magnitude of the real and the imaginary parts of the third order dielectric susceptibility and it is easier to implement. Also, the measurement does not require the use of a reference sample, and it is sensitive to all contributions (both thermal and electronic) to the nonlinear absorption.

First reports on NLO properties of gold nanorods [101] as well as studies dealing directly with saturable absorption of metal/dielectric NC [101, 124, 138, 141] were recently published. To our knowledge, a study on silver nanorods by Kyoung *et al.* [127] is the only paper that touches on the topic of experimental measurements of anisotropic third order NLO properties of metal nanorods. The lack of work reporting on this topic may be explained by the relative difficulty to produce films or samples with nanorods aligned in a uniform direction. Indeed, typical nanorods preparation methods include colloidal and chemical techniques that produce randomly oriented nanorods and hence no macroscopic anisotropy. Only few papers deal with materials with anisotropic NLO properties. Among them, a recent article by Rozhin *et al.* presents detailed results on anisotropic saturable absorption in single-wall carbon nanotubes [168]. Also, polarization-dependent second order optical effects have been reported in gold nanoarrays by Canfield *et al.* [167] and McMahon *et al.* [169].

The next sections of the paper are organized as follows. In section 5.1.2, we will describe the film fabrication process. Section 5.1.3 will deal with the physical origin of gold NC nonlinear absorption, while in section 5.1.4 theory behind the Z-Scan and P-Scan techniques and their methodology will be discussed. Section 5.1.5 consists of the results obtained for the linear and NLO properties of GNS and GNR. Finally, general discussion of our results and analysis of the linearity of the P-Scan technique are presented in section 5.1.6.

5.1.2 Film fabrication

A detailed description of the GNS and GNR films can be found elsewhere [30, 34]. First, spherical gold particles are deposited into a SiO_2 matrix by a hybrid process combining PECVD with SiH_4 and O_2 chemistry and pulsed-DC sputtering of gold. Samples are then annealed at 900°C for a few hours in order to promote the particles growth up to a mean size of around 20 nm. At this point, we obtained a so-called GNS sample. The samples were finally exposed to a 30 MeV Cu^{5+} ion beam with a 45° incidence angle (see Figure 5.1). The exposition to the ion beam deformed the spherical particles (GNS) into nanorods-like structure as shown schematically in Figure 5.1. Gold volume concentration for the samples described in this study is roughly 20 %, while sample thickness is between 150 and 300 nm as evaluated by TEM, ellipsometry and Rutherford Backscattering (RBS).

TEM images of irradiated and non-irradiated regions are shown in Figure 5.2. In both images, gold particles appear dark while the SiO_2 matrix appears gray. In the annealed non-irradiated sample, the particles are clearly spherical with a size up to about 30 nm. The bottom part of the figure shows a region that was irradiated using an angle $\Psi = 70°$. In the irradiated region, small particles are deformed into nanorods aligned along the ion beam direction. However, large particles seems rather

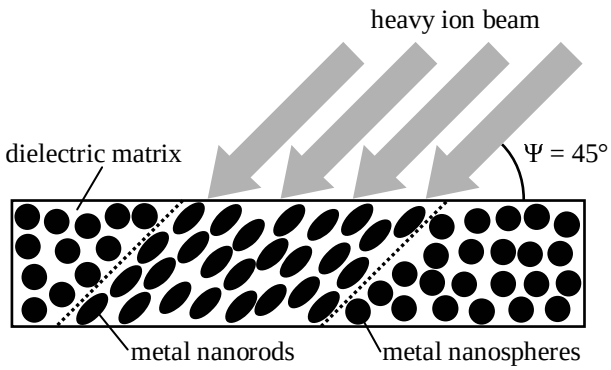

Figure 5.1 – Cross-section schematic representation of the sample modification by ion beam irradiation at a $\Psi = 45°$ angle. Spherical particles are deformed into rod-like particles with long-axis aligned with the ion beam direction.

undeformed with a maximum size close to 50 nm, indicating probable coalescence during the irradiation step. Coalescence effect is in accordance with our previous results [30]. Lack of deformation of large particles is the subject of undergoing studies on the deformation mechanism of gold nanoparticles (see for example [33]).

5.1.3 Origins of gold nanocomposites nonlinear response

Gold/silica nanocomposites with particle size in the nanometer range exhibit intensity dependent absorption which can be described in terms of linear and nonlinear absorption coefficients

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I + \alpha_4 I^2 \ldots, \tag{5.3}$$

where α_0, α_n and I are respectively the linear absorption coefficient, the $(n+1)^{th}$ order nonlinear absorption coefficient and the intensity at the considered point. The origin of the nonlinearity of gold NC is rather complex. Even if one uses effective medium theories to simplify the problem, such as in Equations 5.1 and 5.2, for example, predicting the NC optical nonlinearities still involves complete calculation of the local field factor and the knowledge of the bulk gold nonlinear properties.

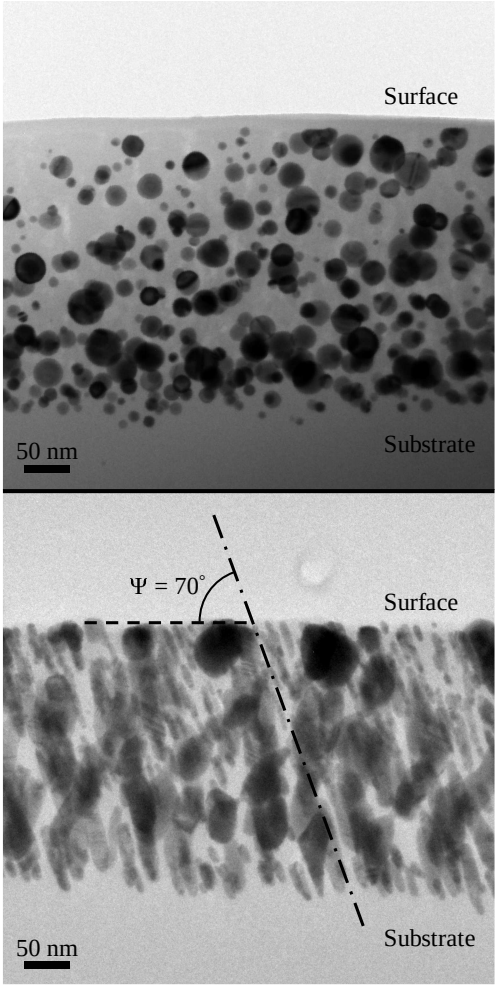

Figure 5.2 – Cross-section bright field TEM pictures of gold nanocomposite samples. Top: Annealed non-irradiated sample showing isotropic spherical particles. Bottom: Irradiated with 10^{15} ions/cm^2 at $\Psi = 70°$ from the sample surface. Spherical particles are deformed into rod-like particles with long-axis aligned with the ion beam direction shown by the dotted-dashed line.

Bulk gold nonlinearity is relatively well understood. A complete explanation of the nature of the nonlinear response of gold is presented by Qu *et al.* [77]. In the model developed by Hache *et al.* [58], the nonlinear susceptibility of gold is mainly imaginary and it arises from 3 different contributions: i) intraband transitions between filled and empty states of the *sp* conduction bands [58, 76], ii) interband transitions between the *d*-bands and *sp* bands, and iii) formation of hot electrons. More details on gold band structure may be found in refs. [40, 41].

Intraband, interband and hot electron contributions are of electronic nature and induce a nonlinear polarization term leading to a nonlinear absorption effect. These aforementioned mechanisms are rapid (few hundreds femtoseconds or less). Additional slower mechanisms [57, 58, 86] such as thermal accumulation and mechanical effects such as electrostriction may add a significant contribution to the third order nonlinearity. These effects have typically a relatively long response time compared to electronic effects. For example, thermal accumulation in glass has a response time of the order of millisecond. The nonlinear absorption coefficient measured using nanosecond pulse length can be affected by thermal effects. In our experimental conditions, low repetition rates of the laser source are used to minimize such effects. More discussion of the thermal contribution to the nonlinear third order susceptibility of gold NC can be found elsewhere [58, 78, 88].

5.1.4 Third-order nonlinear optical characterization by Z-Scan and P-Scan techniques

In Z-Scan experiment, the transmission of a sample is measured as a function of its position along the axis of propagation of the laser beam (the z-axis). The results are processed in order to evaluate the nonlinear absorption coefficient. A model to describe the nonlinear absorption of a thin sample probed with a moderate intensity

Gaussian beam has been proposed by Sheik-Bahae *et al.* [158]:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{-\alpha_2 I_0 L_{\text{eff}}}{1 + (z/z_0)^2} \right]^m \times (m+1)^{-3/2}. \tag{5.4}$$

In this equation, z_0 is the Rayleigh range of the Gaussian beam and I_0 is the on-axis intensity at the beam waist ($z = 0$). One should note that Equation 5.4 is valid only for $|\alpha_2 I_0 L_{\text{eff}}| \leq 1$ or else the series diverges. The effective length L_{eff} is used to correct for the intensity decrease along the depth of the sample due to linear absorption:

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}. \tag{5.5}$$

For weak linear absorption, L_{eff} may be replaced by the physical sample thickness L. This correction does not take into account the variation of intensity caused by the nonlinear absorption itself (for more discussion, see section 5.1.6.2).

Nonlinear absorption can also be probed using an alternative technique named P-Scan during which the incident power is directly varied and the induced changes in the sample transmission are measured. For small nonlinear effects, the absorption coefficients expansion (Equation 5.3) can be reduced to the first two terms, $\alpha_0 + \alpha_2 I$. The transmission factor T of the sample can then be expressed as a function of intensity using the standard Beer-Lambert law:

$$T = Ce^{-\alpha L} = Ce^{-(\alpha_0 + \alpha_2 I)L}, \tag{5.6}$$

where C is a constant. If the factor $|\alpha_2 I_0 L_{\text{eff}}|$ is small compared to unity, it is possible to approximate the transmission with the following expression:

$$T(I) \approx T(0) - T(I) L_{\text{eff}} \alpha_2 I, \tag{5.7}$$

where $T(0)$ is a constant depending on C and on the linear transmission $e^{-\alpha_0 L}$. The

beam on-axis intensity is expressed as a function of the pulse power P_m measured before the sample by

$$I = \frac{(1-R)\,P_m}{\pi W_0^2}. \tag{5.8}$$

Here, R is the sample front interface reflection coefficient and W_0 is the beam radius (@ 1/e in intensity) at the considered position (usually the beam waist). Thus, the transmission can be calculated as a function of the measured power as

$$T\left(P_m\right) \approx T(0) - T(0) L_{\text{eff}} \alpha_2 \frac{1-R}{\pi W_0^2} P_m, \tag{5.9}$$

indicating a linear dependence between the measured power and the sample transmission. It is possible to extract α_2 from the slope of the $T(P_m)$ vs. P_m dependence (or $T(I)$ vs. I).

The experimental setup used is schematically shown in Figure 5.3. Z-Scan and P-Scan measurements were performed using a Q-switched Nd-YAG laser emitting at 1064 nm. Laser pulses were converted in second harmonic pulses resulting in a final 532 nm wavelength. A low wavelength pass filter was used to remove any remaining power at 1064 nm. The total pulse length was 22 ns as measured with a fast pin-photodiode linked to an oscilloscope. The pulse length measurement system had a total bandwidth of 500 MHz. The sample measurements were performed using a 10 Hz repetition rate in order to minimize the nonlinear thermal effect and sample damaging. The laser beam was spatially-filtered and focused by a 100 mm focal lens to obtain a beam radius of 16.8 μm at the beam waist. The beam profile was measured using a CCD camera. The intensity range used was between several MW/m^2 and 5 GW/m^2. These values were calculated from pyrometer energy measurements, the beam area at the waist and the pulse length. The choice of the maximum power value is important to assure the linearity of the method (as it will be discussed in section 5.1.6.2). The laser beam was separated into a reference arm and a sample measurement arm using a silica wedge. A wedge was used instead of a beam splitter in other to avoid

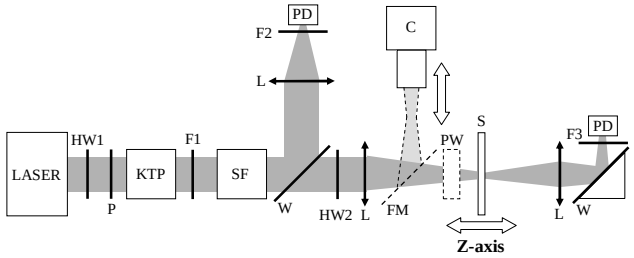

Figure 5.3 – Experimental setup for P-Scan and Z-Scan measurements. Laser. HW1: half-wave plate (1064 nm). P: polarizer, KTP frequency doubling crystal, F1: absorbing filter for 1064 nm, SF: spatial filter, W: wedge, L: lenses, F2 and F3: attenuators, FM: mirror on a flip mount, C: camera mounted on a translation axis, HW2: half-wave plate (532 nm), PW: pyrometer, S: sample mounted on a translation stage, PD: photodiode.

interferences in the focal volume. The intensities of the reference and signal beams were measured using standard photodiodes linked to a digital oscilloscope with a reduced 20 MHz bandwidth. Special attention was taken to set-up reference and signal arm as similar as possible. Thus, optical paths of the reference line and the sample line were kept close to each other in order to minimize the measurement delay between pulses. Furthermore, incoming powers were set at similar values in order to obtain as identical photodiode responses as possible. Finally, the sample was mounted on a motorized translation stage.

The P-Scan configuration offers at least two advantages over the traditional Z-Scan measurements, namely it is less time consuming and is less sensitive to geometry issues (parallelism, reflections, dust, etc...). In order to realize P-Scan measurements, the power per pulse was adjusted with a rotating half-wave plate (HW1) located just before a polarizer. We verified that no transmission variations were observed for an empty sample P-Scan measurement. We also checked that the photodiode responses were linear for the used intensity range. Lastly, polarization dependent measurements were performed by rotating the polarization plane using the half wave plate (HW2) located in the sample measurement arm.

5.1.5 Results and discussion

In this section, we present the optical measurements results we obtained for the GNS and GNR. Understanding the geometry of our experiment is crucial for the analysis of our results since the anisotropic nonlinear effect is a consequence of the global alignment of the nanorods long axes. An appropriate choice of light polarization direction allows one to probe the anisotropy. Figure 5.4 schematically shows the light propagation direction and the polarization directions relative to the GNR long-axis alignment. Sample surface is parallel to the x-y plane while the laser beam propagation direction is along the z-axis. The GNR long-axis is located in the y-z plane and makes a 45° angle with the y-axis. The polarization direction of the incident beam is in the x-y plane and makes an angle θ_{pol} with the x-axis. The projection along the light grey plane allows one to observe that the scalar product between the long-axis and the x-axis equals zero. It follows that for a polarization direction along the x-axis, only the GNR short-axis SPR is stimulated. Polarization along the y-axis direction (dark grey plane) can be separated into two components: one along the GNR short-axis and the other along the long-axis. By rotating the polarization, it is possible to change the polarization in a continuous way from the excitation of the short-axis resonance only (polarization along x-axis, $\theta_{\text{pol}} = 0°$) to a 50/50 excitation of the short and long axes (polarization along y-axis, $\theta_{\text{pol}} = 90°$).

5.1.5.1 Linear optical characteristics

The experimental results for the polarized linear optical transmission of GNS and GNR samples are shown in Figure 5.5. The response from spherical particles is independent of the polarization with a maximum absorption located at 530 nm. This is not surprising considering that the material is isotropic. GNR spectra are, however, much different since they exhibit two distinct absorption bands associated with the SPR

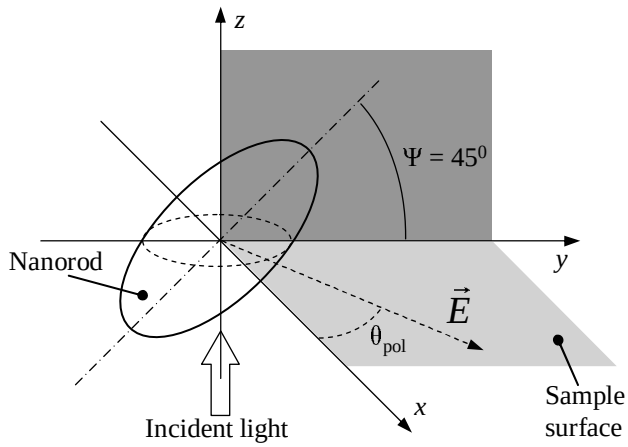

Figure 5.4 – Schematic representation of the polarization dependent measurements. The GNR long-axis is directed at a 45° angle for the y-axis in the y-z plane. The laser beam propagation direction is along the z-axis, while the polarization direction is varied along the θ_{pol} angle in the x-y plane, which corresponds to the sample surface.

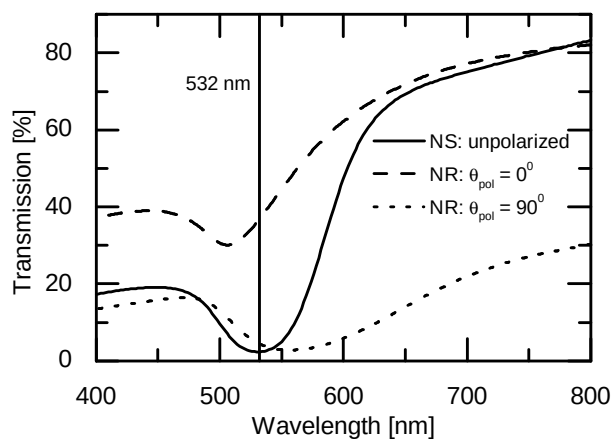

Figure 5.5 – Linear transmission spectra for GNS and GNR. The vertical line indicates the NLO measurement wavelength.

along the long and short axes of the nanoparticles. Polarization along $\theta_{\text{pol}} = 0°$ excites the short-axis SPR resonance located at 506 nm. Polarization along $\theta_{\text{pol}} = 90°$ excites both the short-axis (506 nm) and the long-axis ($\sim$ 575 nm) SPR leading to a wider absorption band (see Figure 5.4 for the geometry).

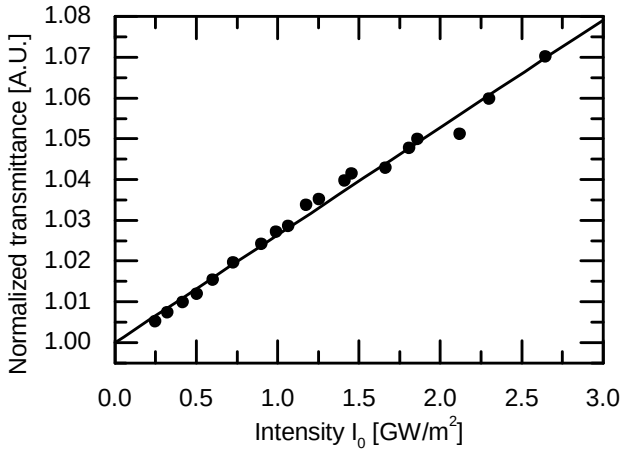

Figure 5.6 – P-scan measurements on GNS sample. Linear fit of the slope yielded a nonlinear absorption coefficient α_2 of $-4.8 \pm 1.1 \times 10^{-2}$ cm/W.

5.1.5.2 Nonlinear absorption properties of gold spherical nanoparticles

P-Scan results for GNS samples are shown in Figure 5.6. The data were normalized so that the transmittance at zero intensity is equal to unity (no nonlinear effect). The dependence of the normalized transmittance on the intensity is linear as indicated by the very good linear regression fit obtained as predicted by Equations 5.7 and 5.9. The value obtained for the nonlinear absorption coefficient is $-4.8 \pm 1.1 \times 10^{-2}$ cm/W. The error has been obtained by performing the measurement several times on different parts of the sample.

Figure 5.7 presents the results of Z-Scan experiments performed on the GNS sample used to produce the P-Scan graph presented in Figure 5.6. For this measurement, the on-axis intensity at the beam waist used was 4.5 GW/m^2. The theoretical Z-Scan curve calculated using Equation 5.4 and corresponding to the nonlinear absorption coefficient obtained by P-Scan measurements is also plotted. Note that other parameters used (thickness, linear absorption coefficient, etc.) were the same as for the P-scan calculation. The agreement between the experimental data and the calculated

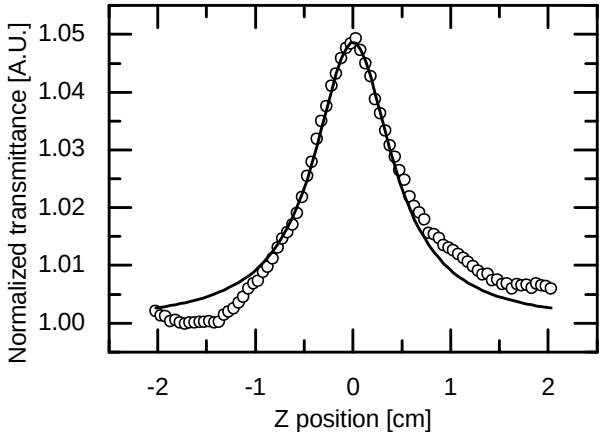

Figure 5.7 – Z-Scan measurements on GNS samples. The value of the nonlinear coefficient used as fit-parameter (full line) is obtained from the P-Scan measurements.

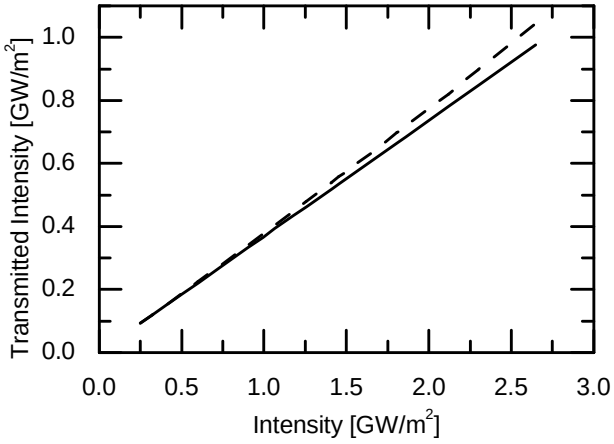

Figure 5.8 – Normalized transmittance of the GNS sample. Solid line - linear transmission; Dashed line - nonlinear + linear transmission.

curve is very good. The parameters of the Z-Scan curve were extracted from the P-Scan measurements and not fitted. P-Scan and Z-Scan measurements yield identical nonlinearity values. This clearly underlines the validity of our procedure and confirms the assumptions of the model: thin sample, Gaussian beam and weak nonlinearity.

In order to obtain a general idea of the importance of the nonlinear effect compared to the linear transmission, we plotted both the absolute linear and nonlinear corrected (linear + nonlinear) transmissions of the sample in Figure 8. One can see that when the intensity becomes high enough, the change in absolute transmission is quite important especially when one considers that the sample is thin (150 nm). Even for a relatively low intensity (several GW/m^2), the nonlinear corrected transmission can be almost 10 % higher than the linear transmission. Therefore, using a thicker sample and/or higher intensities would lead to a very strong response.

5.1.5.3 Nonlinear absorption properties of gold nanorods

Polarization dependent measurements performed on GNR samples are presented in Figure 5.9. The polarization angle θ_{pol} was varied between 0° and 90° by steps of 15° in order to vary the excitation ratio of the GNR long and short-axis SPRs. The data were normalized so that the transmission at zero intensity equals 1 (no nonlinear effect). For each angle, the slope was fitted in order to extract the nonlinear absorption coefficient α_2. Figure 5.10 presents the fitted nonlinear absorption coefficient as a function of the polarization angle θ_{pol}. It can be observed that the nonlinear absorption coefficient is negative as it was the case for the GNS. Principal results obtained for GNS and GNR with polarization angle $\theta_{\text{pol}} = 0°$ and $\theta_{\text{pol}} = 90°$ are reported in Table 5.1.

First, one should note that the nonlinear absorption coefficient is 3.3 times higher for the polarization angle $\theta_{\text{pol}} = 90°$ than for $\theta_{\text{pol}} = 0°$. Secondly, it is important to notice the S-shape of the experimental curve. In order to understand the physical reason for both those observations, one should remember that the ratio of components of the electric field along the short and long axes of the GNR vary with the polarization angle. Using appropriate projections (see Figure 5.4), it is possible to calculate the

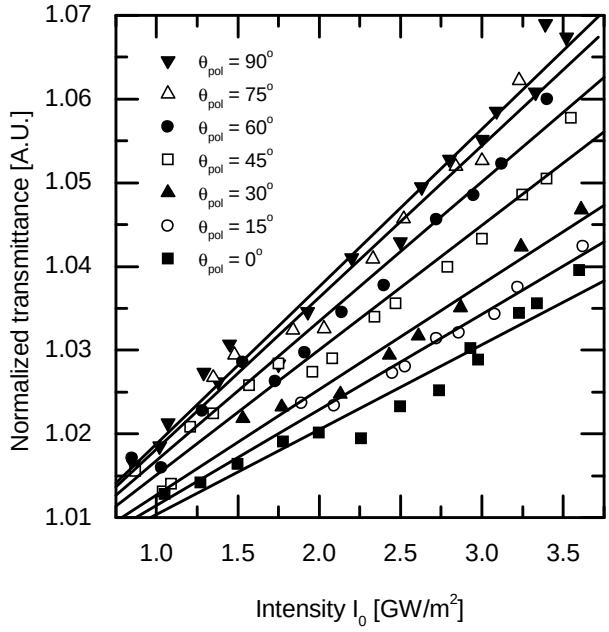

Figure 5.9 – P-scan measurements for GNR performed with a polarization angle θ_{pol} varying between 0° and 90° by steps of 15°. The measurements were normalized and linearly fitted to extract the nonlinear absorption coefficient α_2.

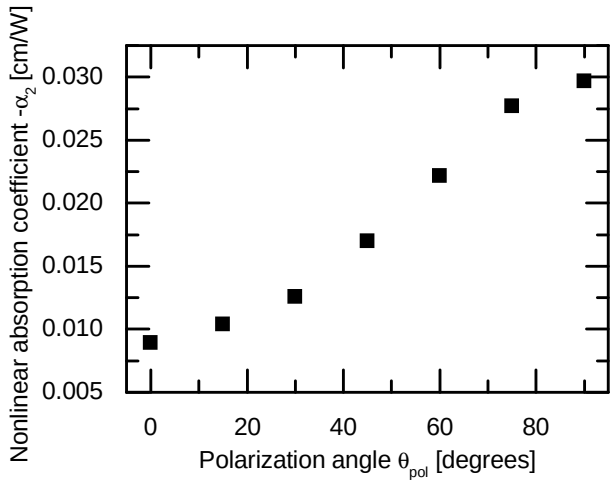

Figure 5.10 – Nonlinear absorption coefficient α_2 plotted as a function of the polarization angle θ_{pol} (see Figure 5.4 for the geometry).

Table 5.1 – Values measured for different sample orientation.

Sample	Nonlinear absorption coefficient (cm/W)
Gold nanospheres (GNS)	-4.8×10^{-2}
Gold nanorods (GNR), $\theta_{\text{pol}} = 90°$	-3.0×10^{-2}
Gold nanorods (GNR), $\theta_{\text{pol}} = 0°$	-0.9×10^{-2}

Table 5.2 – Effective intensity factors along the GNR principal axis.

Direction	Projected intensity factor
Long axis	$f_{\text{LA}}(\theta_{\text{pol}}) = \sin^2\theta_{\text{pol}}\cos^2 45°$
First short-axis	$f_{\text{SA1}}(\theta_{\text{pol}}) = \sin^2\theta_{\text{pol}}\cos^2 45°$
Second short-axis	$f_{\text{SA2}}(\theta_{\text{pol}}) = \cos^2\theta_{\text{pol}}$

effective intensity, which excites each axis SPR. These expressions are presented in Table 5.2 and plotted in a normalized form in Figure 5.11.

The apparent nonlinear absorption coefficient for different polarization directions θ_{pol} can be expressed as follows:

$$\alpha_2(\theta_{\text{pol}}) = [f_{\text{SA1}}(\theta_{\text{pol}}) + f_{\text{SA2}}(\theta_{\text{pol}})]\,\alpha_2^{\text{SA}} + f_{\text{LA}}(\theta_{\text{pol}})\alpha_2^{\text{LA}}, \tag{5.10}$$

where α_2^{SA} and α_2^{LA} are, respectively, the short and long-axis contributions to the nonlinear absorption coefficient. At $\theta_{\text{pol}} = 0°$, the electric field is directed along the short-axis while at $\theta_{\text{pol}} = 90°$ the electric field is separated between the short-axis and the long-axis so that the effective intensity is the same for both SPRs. Writing

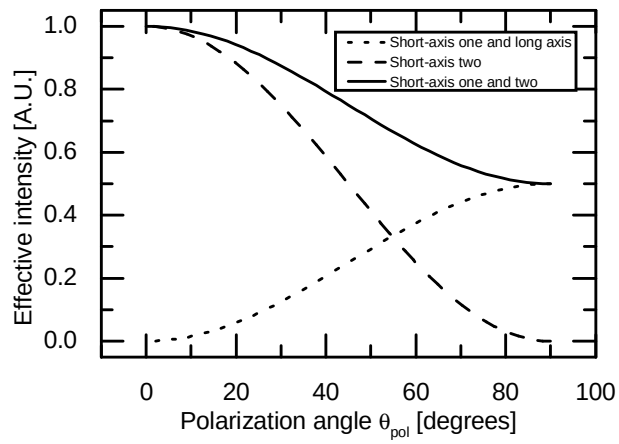

Figure 5.11 – Plot of the effective intensity along each principal axis of the GNR as a function of the polarization angle. Note that one short-axis and the long-axis are submitted to the same intensity profile. At $\theta_{\text{pol}} = 0°$, the whole intensity is along one short-axis while at $\theta_{\text{pol}} = 90°$ the intensity is separated equally between the second short-axis and the long-axis.

Equation 5.10 for $\theta_{\text{pol}} = 0°$ and 90° and using the values of Table 5.1, we obtain:

$$\begin{aligned} &\text{For } \theta_{\text{pol}} = 0° && \alpha_2^{\text{SA}} = -0.9 \times 10^{-2} \text{ cm/W} \\ &\text{For } \theta_{\text{pol}} = 90° && \left(\alpha_2^{\text{SA}} + \alpha_2^{\text{LA}}\right)/2 = -3.0 \times 10^{-2} \text{ cm/W}. \end{aligned} \tag{5.11}$$

Solving these equations yields the value of $\alpha_2^{\text{LA}} = -5.1 \times 10^{-2}$ cm/W. This means that the contribution from the long-axis is 5.7 times higher than the one along the short-axis. Since the long-axis contribution is dominant, it seems normal that the long-axis intensity profile as a function of the polarization angle follows an S-shape (Figure 5.11), similar to the one observed for the nonlinear absorption coefficient of the sample (Figure 5.10).

A complete explanation for the dominance of the long-axis contribution over the short-axis one is rather complex. In order to interpret the ratio of 5.7 between both contributions, a detailed analysis of the local field is needed. Also, Equations 1 and 2 should be modified in order to take into account the geometry of the GNR. The

difference between the values obtained for GNS (-4.8×10^{-2} cm/W) and GNR may also be explained using the same argument. The presence of larger spherical particles in the irradiated region also plays a role in the nonlinear response. However, since those particles are isotropic, they should not contribute to the polarization dependence observed here. P-Scan and Z-Scan measurements with different repetition rates (5, 10, 20 Hz) showed no significant differences indicating no thermal accumulation between pulses.

5.1.6 General discussion

5.1.6.1 Comparison with published data

Comparison of the obtained results with the values published in the literature is difficult due to the difference of materials (particle size, shape, concentration and distribution) and measurement conditions (wavelength, pulse length). This lead to large differences in the nonlinearity values published for gold NC (several orders of magnitude) [9, 10, 13, 14, 28, 77, 92, 93, 97, 107, 113, 114, 116, 121, 166]. Similar gold/silica nanocomposites samples with spherical particle (comparable nanostructure, fabrication process and measurements parameters) were measured by Debrus *et al.* [10] using the Z-Scan technique. The mean particle size they obtained is 2 nm which is smaller than the particles of our study. The laser source they used (Q-switched Nd:YAG frequency doubled 532 nm, 7 ns, 10 Hz) was similar to the one in our experiment (Q-switched Nd:YAG frequency doubled 532 nm, 22 ns, 10 Hz). In the end, the value we obtained ($\alpha_2 = -4.8 \times 10^{-2}$ cm/W) is comparable to the value they obtained ($\alpha_2 = -1.1 \times 10^{-2}$ cm/W). Indeed, particle size distribution differences may easily account for the difference in the measured values.

5.1.6.2 Analysis of the P-Scan technique linearity

The importance of the nonlinearity observed (up to 10 %, see Figure 5.8) led us to consider the effect of the decrease of intensity along the depth of the sample caused by the nonlinear effect. In order to investigate the contribution of the nonlinear absorption on the variation of intensity we performed numerical simulations using three different models, the first one being the conventional correction for L_{eff} presented in Equations 5.5 to 5.9. This model takes into account the decrease of intensity along the propagation distance in the sample due to linear absorption. The second model (NLA) corrects the intensity for linear and nonlinear absorption. In order to calculate the transmission for this model, we separated the active NC layer in $N = 20\,000$ thin layers. For each layer i, we calculated the cumulative transmission (total transmission of layers i, $i-1$, $i-2\ldots$, 1, 0) using Equation 5.12 (see also Equation 5.6) in order to obtain the total transmission of the stack:

$$T_i = T_{i-1} \times e^{-\alpha \frac{L}{N}} = T_{i-1} e^{\left(-(\alpha_0 + \alpha_2 I_i)\frac{L}{N}\right)}, \tag{5.12}$$

where,

$$I_i = T_{i-1} I_0. \tag{5.13}$$

Naturally, $T_0 = 1$.

Finally, two-level saturable absorption model (SAM) [57, 170] represented in Equation 5.14 is the third model we simulated. This model accounts for the decrease of absorption in NC materials with a rise of intensity, as used by several authors [114, 124, 124, 168]. According to the SAM, the absorption coefficient is given by

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_{\text{sat}}}, \tag{5.14}$$

where I_{sat} is the saturation intensity. In the same way as for the second model, we

are able to calculate the sample transmission numerically in the context of the SAM using α predicted by Equation 5.14 in Equation 5.12. The SAM can be linked to the absorption coefficient of Equation 5.3 by rewriting the right part of Equation 5.14 in a Taylor power series (provided that the intensity is small compared to the saturation intensity) in order to deduce the value of the nonlinear absorption coefficients:

$$\alpha \approx \alpha_0 - \frac{\alpha_0}{I_{\text{sat}}} I + \frac{\alpha_0}{I_{\text{sat}}^2} I^2 - \dots \tag{5.15}$$

Comparing Equations 5.3 and 5.15, one can obtain the effective third order nonlinear absorption coefficient expression predicted by SAM or the value of I_{sat} if one knows the values α_2 and α_0:

$$\alpha_2 \approx -\frac{\alpha_0}{I_{\text{sat}}}. \tag{5.16}$$

The simulations were performed using the parameters of the GNS sample ($L = 150\,\text{nm}$, $\alpha_2 = -4.8 \times 10^{-2}\,\text{cm/W}$, $\alpha_0 = 1.54 \times 10^7\ \text{m}^{-1}$). Figure 5.12 presents the simulation results for the three aforementioned models plotted in an intensity range comparable to the one used in our experiments (highest intensity used is represented by the vertical dashed line in the graph). Also plotted in Figure 5.12 is the purely linear case calculated from the slope at zero intensity.

One striking observation is that all models (effective length, SAM and NLA) clearly diverge from linearity for intensities exceeding 5 GW/m^2 (vertical dashed line in Figure 5.12). Using a linear approximation for intensities higher than the latter limit induces a minimum systematic model error of about 2 %. At this value, the product $|\alpha_2 I_0 L_{\text{eff}}|$ equals 0.14 which is clearly not small compared to unity (see text between Equations 5.6 and 5.7). Therefore, it would be incorrect to extract a nonlinear absorption coefficient α_2 from a regression fit (of Equation 5.7 for example) for intensity values exceeding this limit. It is also interesting to note that the NLA model diverges more rapidly than the effective length model from linearity even if it considers more precisely the absorption losses in the materials. In our case, α_2 being negative, the

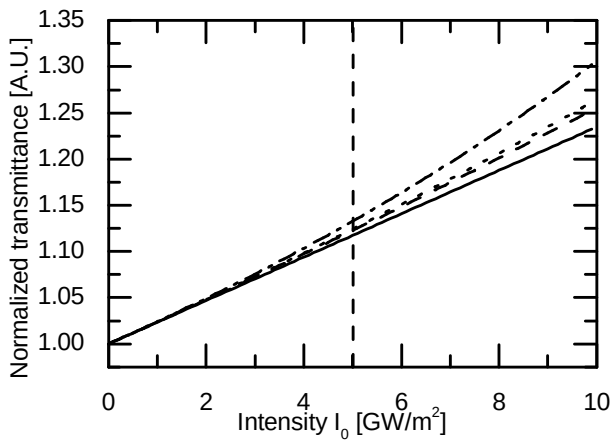

Figure 5.12 – Simulated P-Scan curves for different models. Dashed line - Absorption saturation model (SAM); Solid line - linear model calculated from the derivative of the intensity saturation model for zero intensity; Dotted line - Simple model with correction for linear absorption (L_{eff}); Dashed/Dotted line - Simple model with correction for linear and nonlinear absorption (NLA). Vertical dashed line indicates the maximum value of intensity used in our measurements.

intensity predicted by the NLA is higher (for each sub-layer) than the one predicted by the effective length model, hence the total nonlinear effect is more important and the curve diverges towards higher transmission. SAM includes by definition (see Equations 5.14 to 5.16) contributions of higher orders (α_4, $\alpha_6, \ldots$) . It is therefore normal that the model ceases to be linear at higher intensity. If one is to consider the SAM as physically valid, it follows that it is not appropriate to give values of α_2 alone for an intensity exceeding the linearity limit (5 GW/m^2 for our sample). In that case, one must either consider higher order effects or simply use the I_{sat} parameter. Interestingly, our simulation also shows that using the effective length model in the nonlinear part of the graph (intensity higher than 5 GW/m^2) yields results closer to the SAM and the linear approximation than the NLA, even if the effective length model represents a least complete description.

5.1.7 Conclusions

We have fabricated gold/silica nanocomposites consisting of gold spheres (GNS) or nanorods (GNR) embedded in a silica matrix. GNS exhibited a high saturable absorption with a value of $\alpha_2 = -4.8 \times 10^{-2}\,\mathrm{cm/W}$ comparable to the results published in the literature. GNR samples were fabricated such that all particles long axes were aligned along the path of the ion beam irradiation. These samples exhibited a highly anisotropic saturable absorption varying between $\alpha_2 = -0.9 \times 10^{-2}$ and $-3.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{cm/W}$ due to splitting of the spherical particle SPR into short-axis and long-axis SPR. Variation in the contribution of each axis as a function of the polarization angle is an important parameter that dictates the magnitude of the nonlinear response. We found the long-axis and short-axis contributions to attain respectively $-5.1 \times 10^{-2}\,\mathrm{cm/W}$ and $-0.9 \times 10^{-2}\,\mathrm{cm/W}$. We also investigated the linearity of the P-Scan measurement. Our results show, in the context of our samples, that the linear approximation is valid up to a higher intensity limit of 5 $\mathrm{GW/m^2}$. We showed that the use of the L_{eff} correction is surprisingly more robust than the NLA model even if one exceeds slightly the intensity limit.

Further experimentations should include the measurement of the nonlinear absorption coefficient as a function of wavelength in order to probe the spectral dependence of the nonlinearity for both short-axis and long-axis polarizations. Correlation with a measurement of the local field factor by others means (such as obtaining the anisotropic dielectric constants by ellipsometry) would also be of interest. Fabrication of samples with smaller irradiation angles (see Figure 3) would allow one to probe more easily the long-axis / short-axis contributions by augmenting the anisotropic ratio (keeping the same polarization configuration). Similarly, a higher irradiation angle would give a lower anisotropy. Hence, one can obtain a tunable anisotropy by controlling the irradiation angle.

Acknowledgments

The authors wish to thank Mr. Francis Turcot for his technical assistance with the deposition process and they also gratefully acknowledge valuable discussions with Pr. H. Akhouayri of Institut Fresnel in Marseille. This work was supported by FQRNT (Québec) and NSERC (Canada). J.-M. Lamarre acknowledges the FQRNT and NSERC scholarships and the France-Québec exchange program.

CHAPITRE 6

CALCULS THÉORIQUES DE CHAMPS LOCAUX APPLIQUÉS AUX PROPRIÉTÉS NON-LINÉAIRES DE NANOCOMPOSITES ANISOTROPES

Lorsque confrontés à la modélisation des propriétés optiques non-linéaires anisotropes des échantillons contenant des nanoellipsoïdes (voir chapitre 5), nous avons constaté deux manques importants dans les théories existantes généralement utilisées dans la littérature (voir l'article de Ricard *et al.* [28]). Premièrement, les modèles existants ne permettent pas de modéliser des échantillons dont la concentration d'or est élevée. Deuxièmement, les théories existantes sont limitées à la modélisation d'échantillons isotropes, c'est-à-dire constitués de nanoparticules sphériques. L'objectif de ce chapitre est donc de compléter la théorie de la réponse non-linéaire des nanocomposites. Ainsi, ce chapitre se veut un complément des sections 2.1.5 et 2.2.9. L'approche utilisée consiste à modifier la théorie ébauchée par Ricard *et al.* afin de pouvoir tenir compte de concentrations métalliques plus élevées (jusqu'aux valeurs limites imposées par les hypothèses de Maxwell-Garnett). De plus, nous incluons la notion de facteur de dépolarisation et de champ local anisotrope au calcul de la non-linéarité optique afin de pouvoir tenir compte de particules alignées de forme non-sphérique. Le modèle développé prédit des effets contre-intuitifs tels des changements de signe de la non-linéarité du nanocomposite par rapport à la non-linéarité du métal. Le pouvoir prédictif du modèle permet la modélisation des résultats d'optique non-linéaire des nanocomposites présentés au chapitre 5.

6.1 Article 3: Local field calculations of the anisotropic nonlinear absorption coefficient of aligned gold nanorods embedded in silica

J.-M. Lamarre

Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada.

Institut Fresnel, UMR CNRS 6133, Université Paul-Cézanne Aix-Marseille III, 13397 Cedex 20, Marseille, France.

F. Billard

Institut Fresnel, UMR CNRS 6133, Université Paul-Cézanne Aix-Marseille III, 13397 Cedex 20, Marseille, France.

L. Martinu

Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada.

To be published in: *Journal of the Optical Society of America: B*, 25, 2008, p. XXX-XXX

Abstract

The anisotropic nonlinear third-order susceptibility of nanocomposites consisting of aligned ellipsoidal metallic nanoparticles embedded in a dielectric matrix is modeled from the generalized Maxwell-Garnett equation involving depolarization factors. Depolarization factors take into account different anisotropic particle geometries such as flat disks, rods, or ellipsoids. The equations traditionally used to model third-order susceptibility of nanocomposites are valid only for very low metal volume fractions. Modified equations that allow metal volume fraction up to the limit of validity of

the Maxwell-Garnett equation are used. The effect of the different model parameters, namely the metal volume fraction, the real and imaginary parts of the metal dielectric constant, the matrix dielectric constant and, finally, the ratio of the real and imaginary parts of the metal third-order susceptibility were investigated using the model gold/silica nanocomposite system. As previously reported in the literature for the isotropic particle case, counter-intuitive effects such as sign reversal between the bulk metal and composite nonlinear susceptibilities have been observed. The calculations were applied to the case of gold nanorods embedded in silica that were experimentally found to exhibit anisotropic saturable absorption.

6.1.1 Introduction

High optical third-order nonlinear susceptibility (NLS) of metal/dielectric nanocomposites (NC) is a well-documented phenomenon [9, 10, 13, 14, 28, 77, 92, 93, 97, 107, 113, 114, 116, 121, 166]. The first experimental results were obtained by Ricard *et al.* [28] along with a theoretical model based on the Maxwell-Garnett equation [6, 7]:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_d}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_d} = p\frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \tag{6.1}$$

In the Maxwell-Garnett formalism, ϵ_{eff} is the NC effective dielectric permittivity, ϵ_d is the matrix dielectric permittivity, ϵ_m is the metal dielectric permittivity and p is the metal volume concentration. To evaluate the NC NLS, one has to calculate the change in ϵ_{eff} resulting from the light intensity-induced change of ϵ_m (assuming a negligible variation of ϵ_d). From the ϵ_{eff} change, it is possible to derive the effective third-order susceptibility ($\chi^{(3)}_{\text{eff}}$) of the material (the matrix contribution is considered small compared to the metal contribution and is hence neglected). The model established by Ricard *et al.* [28], which is explicited in equation 6.2, shows that $\chi^{(3)}_{\text{eff}}$ depends on the metal third-order susceptibility $\chi^{(3)}_m$, p and on the so-called local field enhancement

factor, $f(\omega)$, defined by equation 6.3:

$$\chi^{(3)}_{\text{eff}} = pf^2(\omega)|f(\omega)|^2\chi^{(3)}_m, \tag{6.2}$$

$$f(\omega) = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \tag{6.3}$$

The derivation of equation 6.2 involves an important approximation: p is small compared to unity. In addition, in the context of metal-dielectric NCs, equations 6.2 and 6.3 are only valid for an isotropic medium consisting of metallic spherical inclusions in a dielectric medium as implied by the Maxwell-Garnett equation hypothesis.

Metal-dielectric NC materials including nonspherical particles have been fabricated for a long time. Among other metals and particle shapes, gold [101, 103, 171] and silver [127] nanorods have been prepared in colloidal solutions or embedded in a glassy matrix. However, in most cases, these NC materials include randomly orientated rods and/or ellipsoids. Recently, we developed a method using high energy ion beam irradiation that allows one to produce samples consisting of gold nanorods with a controlled orientation embedded in a silica matrix [29, 30, 33]. Another method of preparation based on pore formation and subsequent gold filling has been proposed by Atkinson *et al.* [172]. Such structures offer the advantage of exhibiting a macroscopic anisotropy due to the alignment of the nanorods. This leads to interesting optical properties caused by splitting of the surface plasmon resonance into transversal (short axis) and longitudinal (long axis) contributions.

In our previous papers [30, 33, 34], we presented the linear optical properties of the above material. We have also measured its anisotropic nonlinear optical properties and determined that a ratio equal to 5.7 exists between the NLS along the nanorods' long axis (LA) and that along the short axis (SA) at 532 nm [31]. In this paper, we present a generalized model that represents an extension of the development presented by Ricard *et al.* [28] in equation 6.2. The aim of this proposed model is to extend

the limits of validity to higher gold concentrations (up to the Maxwell-Garnett limit of validity) and to anisotropic and aligned particles such as nanorods. We were able to achieve this goal by using a generalized version of the Maxwell-Garnett equation including depolarization factors. A similar model was previously proposed by Haus *et al.* [173].

The paper is divided in three parts. First, in Section 6.2, we present details of the model derivation followed, in Section 6.3, by the calculation results and model predictions. The latter section includes a discussion of the influence of the microstructural parameters such as ϵ_m, ϵ_d, and p on the NC NLS value. Finally, Section 6.4 deals with an application of the model to the case of aligned nanorods in gold/silica samples described in our previous measurements [31].

6.2 Anisotropic local field model

In this section, we will first derive an expression valid for an anisotropic NC with low p, while in Subsection 6.2.2 we will extend these calculations for larger p values.

6.2.1 Anisotropic medium and $p \ll 1$

The extended Maxwell-Garnett theory (see, for example, Cohen *et al.* [55] and the book of van de Hulst [52]), expressed as

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}}^{j} - \epsilon_d}{L_j \epsilon_{\text{eff}}^{j} + (1 - L_j)\epsilon_d} = p \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{L_j \epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d}, \tag{6.4}$$

is a generalized version of equation 6.1 that takes into account the particle shape. In this model, ϵ_{eff} is replaced by the anisotropic effective dielectric permittivity, $\epsilon_{\text{eff}}^{j}$. This equation introduces a geometrical parameter depending on the particle shape,

L_j, named the depolarization factor. In this formalism, the index j stands for either x, y, or z corresponding to orthogonal directions of the usual reference system. For the special case of prolate spheroids, one can place z along the particle LA, and the corresponding depolarization factor is given by

$$L_z = L_{\mathrm{LA}} = \frac{1-e_x^2}{e_x^2}\left(\frac{1}{2e_x}\ln\left(\frac{1+e_x}{1-e_x}\right)-1\right), \tag{6.5}$$

where the ellipticity, e_x, is defined by $e_x^2 = 1 - b^2/a^2$ with b and a being the length of the SAs and LAs, respectively. Both prolate spheroid SAs are of equivalent lengths and are directed along x and y. Since $L_x + L_y + L_z = 1$, the depolarization factors (L_{SA}) along the spheroids SAs are given by

$$L_x = L_y = L_{\mathrm{SA}} = \frac{1-L_{\mathrm{LA}}}{2}. \tag{6.6}$$

The subsequent development is based on the calculation procedure for the isotropic case (equation 6.2) as described by Ricard *et al.* [28]. Equation 6.4 can be solved for $\epsilon_{\mathrm{eff}}^j$ using first-order approximation, namely:

$$\epsilon_{\mathrm{eff}}^j \approx \epsilon_d + p\frac{\epsilon_d(\epsilon_m-\epsilon_d)}{L_j\epsilon_m+(1-L_j)\epsilon_d}. \tag{6.7}$$

Here, all the terms in p^2 (and higher orders) are neglected. Complete expression without neglecting high-order terms is the basis of Subsection 6.2.2. Equation 6.7 is then differentiated to find the relationship between the variations of ϵ_m and $\epsilon_{\mathrm{eff}}^j$. Calculation of the derivative gives

$$\mathrm{d}\epsilon_{\mathrm{eff}}^j \approx p\left(\frac{\epsilon_d}{L_j\epsilon_m+(1-L_j)\epsilon_d}\right)^2 \mathrm{d}\epsilon_m^j = pf_j^2(\omega, L_j)\mathrm{d}\epsilon_m^j \tag{6.8}$$

which has been rewritten in a shorter form by defining the anisotropic local field

enhancement factor

$$f_j(\omega, L_j) = \frac{\epsilon_d}{L_j\epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d}. \tag{6.9}$$

Note that ϵ_m is isotropic but $\mathrm{d}\epsilon_m^j$ can be anisotropic as will be seen later, hence the notation with the index j in the derivative. Next, $\mathrm{d}\epsilon_m^j$ and subsequently $\mathrm{d}\epsilon_{\mathrm{eff}}^j$ are expressed as a function of the incident electric field E_j. Defining E_{loc}^j, the macroscopic local field inside the particles, we obtain that

$$\mathrm{d}\epsilon_m^j = \frac{P_m^{\mathrm{NL}}}{\epsilon_0 E_{\mathrm{loc}}^j} = \frac{3}{4}\chi_m^{(3)}|E_{\mathrm{loc}}^j|^2 \tag{6.10}$$

and

$$\mathrm{d}\epsilon_{\mathrm{eff}}^j = \frac{P_{\mathrm{eff},j}^{\mathrm{NL}}}{\epsilon_0 E_j} = \frac{3}{4}\chi_{\mathrm{eff},j}^{(3)}\,|E_j|^2\,, \tag{6.11}$$

where P_m^{NL} and $P_{\mathrm{eff},j}^{\mathrm{NL}}$ are, respectively, the metal and the NC nonlinear polarizations, and ϵ_0 is the vacuum dielectric permittivity. The macroscopic local field and the applied field are linked together by the local field enhancement factor [174]:

$$E_{\mathrm{loc}}^j = \frac{\epsilon_d}{L_j\epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d}E_j = f_j(\omega, L_j)E_j. \tag{6.12}$$

Using equations 6.8, 6.10, 6.11 and 6.12, it follows that:

$$\chi_{\mathrm{eff},j}^{(3)} = pf_j(\omega, L_j)^2|f_j(\omega, L_j)|^2\chi_m^{(3)}, \tag{6.13}$$

where $f_j(\omega, L_j)$ and $\chi_m^{(3)}$ are complex quantities. Calculations of the real $\Re e\{\}$ and imaginary $\Im m\{\}$ parts of $\chi_{\mathrm{eff},j}^{(3)}$ are performed using

$$\Re e\{\chi_{\mathrm{eff},j}^{(3)}\} = p\epsilon_d^4\frac{1}{\left(A_0^2 + B_0^2\right)^3} \times \left(\left(A_0^2 - B_0^2\right)\Re e\{\chi_m^{(3)}\} + 2A_0B_0\Im m\{\chi_m^{(3)}\}\right) \tag{6.14}$$

and

$$\Im m\{\chi_{\mathrm{eff},j}^{(3)}\} = p\epsilon_d^4\frac{1}{\left(A_0^2 + B_0^2\right)^3} \times \left(-2A_0B_0\Re e\{\chi_m^{(3)}\} + \left(A_0^2 - B_0^2\right)\Im m\{\chi_m^{(3)}\}\right). \tag{6.15}$$

In the last two equations,

$$A_0 = \epsilon_d + L_j \left(\Re e\{\epsilon_m\} - \epsilon_d\right) \tag{6.16}$$

and

$$B_0 = L_j \Im m\{\epsilon_m\} \tag{6.17}$$

are used in order to simplify the notation.

6.2.2 Anisotropic medium and large p

Expressions valid for large p can be obtained by solving equation 6.4 for ϵ^j_{eff} without making the approximation for small p introduced in equation 6.7. The complete expression (with all the powers of p) is given by

$$\epsilon^j_{\text{eff}} = \epsilon_d \frac{1 + (1 - L_j)pG}{1 - pL_jG} \tag{6.18}$$

where

$$G = \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{L_j\epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d}. \tag{6.19}$$

Following the same steps as in the previous section, an expression for $\mathrm{d}\epsilon^j_{\text{eff}}$ is obtained,

$$\mathrm{d}\epsilon^j_{\text{eff}} = p\left(\frac{\epsilon_d}{L_j\epsilon_m + (1 - L_j)\epsilon_d - pL_j(\epsilon_m - \epsilon_d)}\right)^2 \mathrm{d}\epsilon_m = pH_j^2(\omega, L_j)\mathrm{d}\epsilon_m, \tag{6.20}$$

where we introduce the quantity $H_j(\omega, L_j)$ in order to obtain an equation of the same form as equations 6.2 and 6.13:

$$\chi^{(3)}_{\text{eff},j} = pH_j^2(\omega, L_j)|f_j(\omega, L_j)|^2\chi^{(3)}_m. \tag{6.21}$$

Developing the real and imaginary parts of equation 6.21 leads to

$$\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\} = p\epsilon_d^4 \frac{1}{(A_0^2 + B_0^2)\left(A_p^2 + B_p^2\right)^2} \times \left(\left(A_p^2 - B_p^2\right)\Re e\{\chi^{(3)}_m\} + 2A_pB_p\Im m\{\chi^{(3)}_m\}\right) \quad (6.22)$$

and

$$\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff},j}\} = p\epsilon_d^4 \frac{1}{(A_0^2 + B_0^2)\left(A_p^2 + B_p^2\right)^2} \times \left(-2A_pB_p\Re e\{\chi^{(3)}_m\} + \left(A_p^2 - B_p^2\right)\Im m\{\chi^{(3)}_m\}\right). \quad (6.23)$$

Here

$$A_p = \epsilon_d + L_j(1-p)\left(\Re e\{\epsilon_m\} - \epsilon_d\right) \quad (6.24)$$

and

$$B_p = L_j(1-p)\Im m\{\epsilon_m\} \quad (6.25)$$

are defined to simplify the notation. It is interesting to note that substituting A_p and B_p by A_0 and B_0 in equations 6.22 and 6.23 leads back to equations 6.14 and 6.15. Simply put, if $p = 0$, then $A_p = A_0$ and $B_p = B_0$, which justifies our choice of notation.

6.3 Numerical calculations

6.3.1 Framework

Choosing gold optical constants appropriate for calculations is a difficult task due to important variations between the values measured by different authors, primarily because of different fabrication processes. Aspnes *et al.* [175] give a list of authors that

Table 6.1 – Gold dielectric permittivity, ϵ_m, measured at 532 nm by several authors. In most cases, interpolation was used in order to extract the value at 532 nm.

	Gold optical properties	
Authors	$\Re e\{\epsilon_m\}$	$\Im m\{\epsilon_m\}$
Thèye [176]	-5.654	2.178
Weber [177]	-3.951	1.599
Palik [53]	-5.292	2.085
Johnson [178]	-4.447	2.569

measured gold optical properties using several measurement techniques. Thèye [176], Weber [177], Palik [53] and Johnson and Christy [178] provide tables that we used in order to extract the linear optical permittivities presented in Table 6.1. Furthermore, gold dielectric constants vary in a complex way with the particle size. Detailing this issue is, however, beyond the scope of this paper. Gold optical constants at $\lambda = 532$ nm have been set to $\Re e\{\epsilon_m\} = -5.5580$ and $\Im m\{\epsilon_m\} = 2.1600$ ($n = 0.45$ and $k = 2.40$) for the calculations.

A positive gold imaginary third-order susceptibility at 532 nm has been measured by Smith *et al.* [83] using the Z-Scan technique. Their calculations indicated that $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ was negative and 5 times smaller than $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$. Kruglyak *et al.* [84] measured both $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ and $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$ using a pump-probe experiment approach at 789 nm and reported a ratio varying between 2.74 and 1.94, depending on the probed $\chi^{(3)}$ tensor element. Gold third-order susceptibility was also measured by Wang *et al.* [85]. Because of the lack of further data on $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ and $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$, we used normalized values following the ratio predicted by Smith *et al.* [83]. As we will show in Subsection 6.3.6, when $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$ is dominant compared to $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$, the knowledge of the exact value of their ratio has a relatively small influence on the predictive power of the model. In the remaining part of the paper, normalized functions in the form of

Table 6.2 – List of the simulation parameters. All parameters are taken for $\lambda = 532$ nm.

Parameters	Value
Matrix relative dielectric constant, ϵ_d	2.1316
Real part of the metal relative dielectric constant, $\Re e\{\epsilon_m\}$	-5.5580
Imaginary part of the metal relative dielectric constant, $\Im m\{\epsilon_m\}$	2.1600
Normalized real part of the metal third-order optical susceptibility, $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$	-1
Normalized imaginary part of the metal third-order optical susceptibility, $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$	5
Metal volume concentration, p	0.05

$\chi^{(3)}/|\chi_m^{(3)}|$ corresponding to $\Im m\{\chi^{(3)}\}/|\chi_m^{(3)}|$ and $\Re e\{\chi^{(3)}\}/|\chi_m^{(3)}|$ will be used for the calculations and graphical representations. In the particular case presented here, we have set $\Re e\{\chi_m^{(3)}\} = -1$ and $\Im m\{\chi_m^{(3)}\} = 5$ so that $|\chi_m^{(3)}| = (5^2 + (-1)^2)^{(1/2)} = 5.099$.

ϵ_d was set to 2.1316, which corresponds to the refractive index of silica (∼1.46 at 532 nm). $\Im m\{\epsilon_d\}$ was neglected since it is much smaller than $\Im m\{\epsilon_m\}$. The silica matrix is also assumed to be strictly linear. Default gold volume concentration was fixed at 5 %. This concentration was chosen high enough to represent the reality encountered in sputtered thin films (in contrast to the low volume fraction of colloidal or chemically prepared samples), but low enough to respect the limit of validity of the Maxwell-Garnett theory (typically ∼20 vol. %).

The calculations of this paper were performed to evaluate $\chi_{\text{eff},j}^{(3)}$ as a function of L_j instead of the usual wavelength dependence. This choice has two advantages: 1) it permits to avoid the problem of considering the wavelength dependence of the dielectric properties and the surface plasmon resonance, and 2) it clearly shows the geometry-related anisotropy in the local field. In fact, it allows one to compare the

NLS for the L_j values corresponding to the three axes (remembering that two are equivalent) of the spheroids, rods, or other particle geometries.

The subsequent sections are organized as follows. In Subsection 6.3.2, we will compare the predictions for small p (equations 6.14 and 6.15) and large p (equations 6.22 and 6.23) anisotropic models. It will be shown that even for p equal to a few percent, it is more suitable to use the complete expressions. In the subsequent sections, the anisotropic model for large p (equations 6.22 and 6.23) will be closely investigated. Subsections 6.3.3 and 6.3.4 will deal with the effect of p and ϵ_m on the effective third-order susceptibility, while Subsection 6.3.5 will focus on the role of ϵ_d. Finally, in Subsection 6.3.6, we will discuss the role of the $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$ to the $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ ratio.

6.3.2 Comparison of the models for small and large p values

Models for low p (equations 6.14 and 6.15) and high p values (equations 6.22 and 6.23) are plotted in figure 6.1 for p ranging from 1 to 10 vol. %. All curves have been p normalized for comparison. By using this normalization, the low p model is p independent and the p dependence of $H_j(\omega, L_j)$ in the high p model is clearly exhibited. One can see that the high p model is equivalent to the low p model for small p values. For both $\Re e\{\chi_{\text{eff}}^{(3)}\}$ and $\Im m\{\chi_{\text{eff}}^{(3)}\}$, the curves corresponding to each model superimpose for $p = 1$ vol. %. However, starting at $p = 2$ vol. %, a significant difference appears between the two models. For example, by using the low p model with $L_j = 0.25$, one would make an error close to 25 % in the evaluation of $\Im m\{\chi_{\text{eff}}^{(3)}\}$. For $p = 5$ vol. % , the models clearly diverge, leading to a difference corresponding to a factor of two in the evaluation of the local field enhancement and hence the NLS. Even worse, it would be possible to incorrectly predict the sign of the NLS. For $p = 10$ vol. %, the two models predict different behaviors as the local field enhancement is highly L_j shifted. This clearly demonstrates that the use of the low p model involves

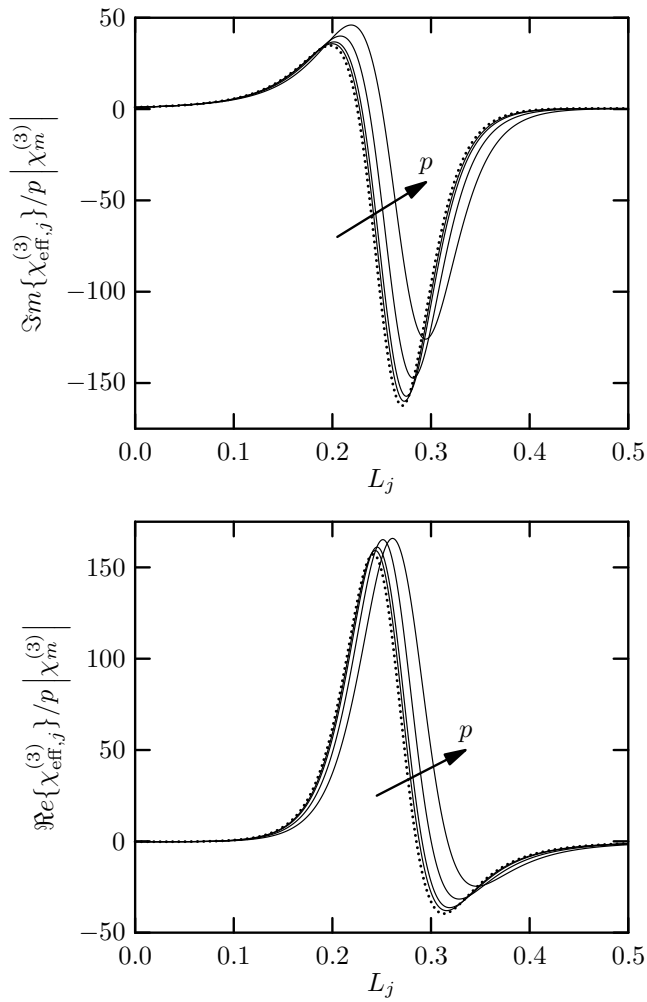

Figure 6.1 – Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ as a function of L_j. Dotted curves: low p model (equations 6.14 and 6.15). Solid curves: high p model (equations 6.22 and 6.23) for p values of 1 vol. %, 2 vol. %, 5 vol. % and 10 vol. %. For p values exceeding 1 %, the two models' predictions are clearly different.

an unacceptable error when p is equal to a few percent. This leads us to believe that using the approximation of equation 6.7 is incorrect for $p \geq 1$ vol. %. In the remaining sections of this paper, we will explore the effect of each simulation parameter on the NLS in the high p model.

6.3.3 Effect of the metal volume concentration p

$\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ and $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ values simulated for p ranging from 0 to 20 vol. % are plotted in figure 6.2. The gold volume fraction has been limited to 20 vol. % in order to satisfy the hypothesis of isolated particles of the Maxwell-Garnett theory. The presence of the p multiplying factor in equations 6.22 and 6.23 leads to a linear increase of the NLS value. Closer examination of $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ reveals that the p dependence of the amplitude of $\chi^{(3)}_{\text{eff}}$ is not linear as indicated by the smaller distance between the calculated curves at high p values compared to the distance at low p values. The p dependence of the NLS is complexified by the presence of p factors in A_p and B_p. The low p model would not exhibit this feature since A_0 and B_0 do not depend on p. The maxima and minima of $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ and $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ are shifted towards larger L_j when p increases. Again, this shows that the p dependence of the local field factor cannot be simply ignored for correct prediction of the resonance position.

For certain L_j values, the NLS is a nonmonotonous function of p. To highlight this, we plotted in figure 6.3 the NLS as a function of p for L_j values ranging from 0.20 to 0.35. For a given L_j, $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ can first be negative and then positive as p is increased. This effect is observed for a broad range of L_j. To a lesser extent, this effect is also present for $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$. However, $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ is mainly positive (see also figure 6.2) but still exhibits important variations as a function of p. It is also interesting to note that the variation of $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ is less significant for low L_j (see $L_j = 0.20$ to 0.22, for example). Similarly, the variation of $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ is small for low and high L_j (such as $L_j = 0.20$ and 0.35). An important conclusion is that inappropriate geometry parameters can lead to poor nonlinear properties, or even worse, to a vanishing NLS. A similar behavior was observed by Smith *et al.* [179] for spherical gold colloid prepared in a nonlinear solution. This stresses the need to precisely control both the metal concentration as well as the particle shape in order to maximize the NLS.

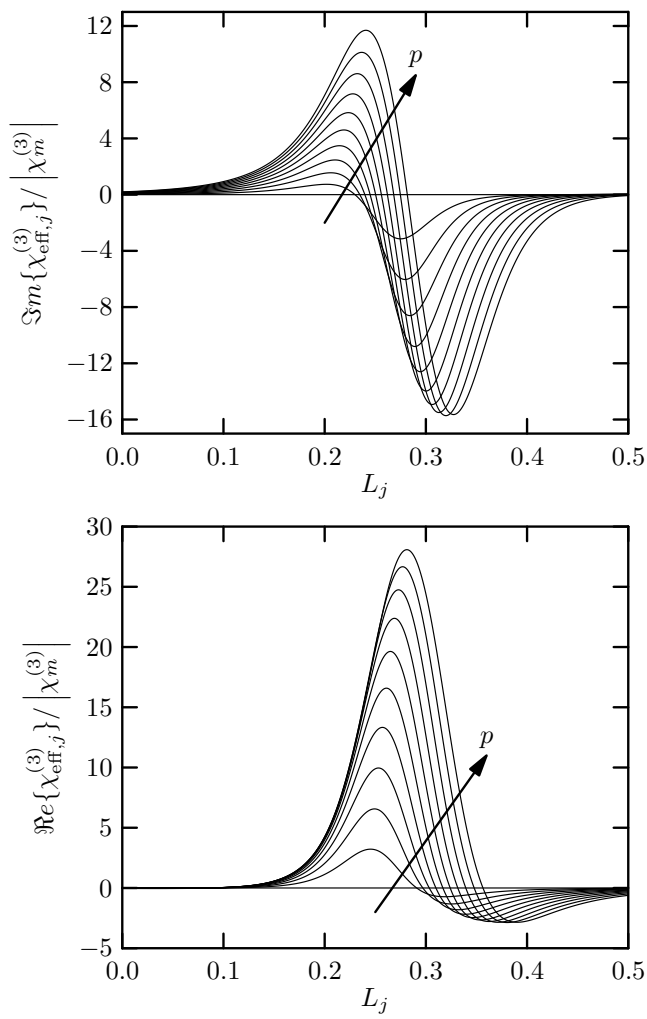

Figure 6.2 – Model predictions for normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ as a function of L_j for p values varying from 0 to 20 vol. % by increments of 2 vol. %.

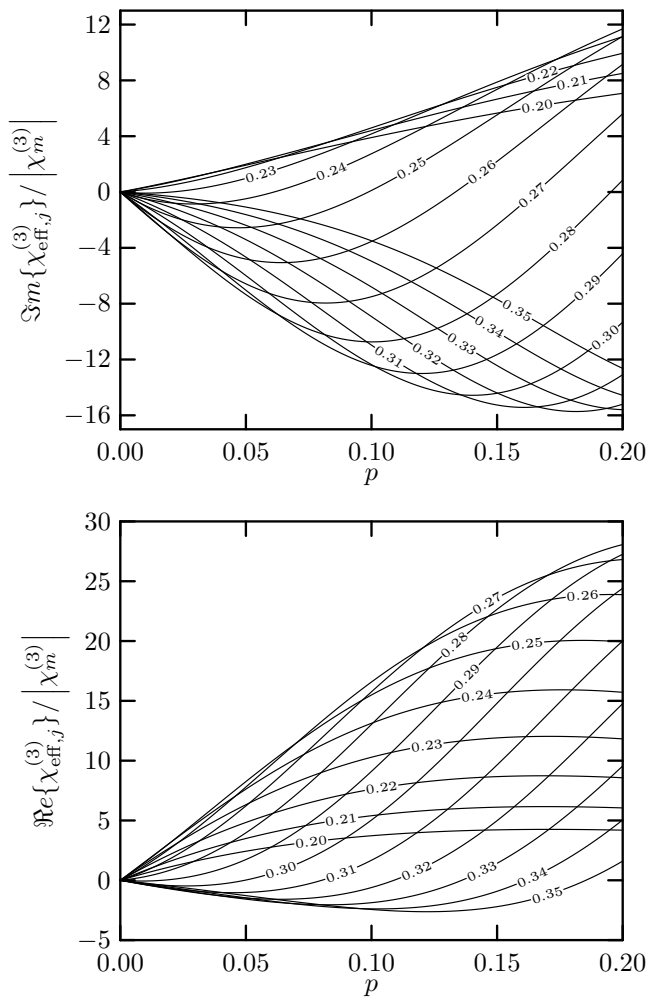

Figure 6.3 – Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ as a function of p for different L_j values.

6.3.4 Effect of the metal dielectric constant ϵ_m

NLS strongly depends on ϵ_m. In the context of NCs, studying this dependence is interesting since ϵ_m is correlated to the particle size. Moreover, a broad range of bulk gold dielectric constants has been published in the literature as reported in Subsection 6.3.1 (see Table 6.1) adding to the importance of studying the effect of this parameter. The following subsections will be devoted to the analysis of the contribution of $\Re e\{\epsilon_m\}$ and $\Im m\{\epsilon_m\}$ to the NLS.

6.3.4.1 Effect of the real part of the metal dielectric constant $\Re e\{\epsilon_m\}$

The NLS is plotted in figure 6.4 for $\Re e\{\epsilon_m\}$ varying between -7 and -3. $\Re e\{\epsilon_m\}$ is a very important parameter as it produces a significant L_j shift corresponding to a marked change in the resonance condition. This resonance shift is the result of the variation of the refractive index contrast between the metallic particles and the dielectric matrix. At resonance, the real part of the denominator of the local field enhancement factor $f(\omega, L_j)$ (equation 6.9) vanishes. Changing ϵ_m imposes a different L_j value for the real part of the denominator to vanish, hence the curve is L_j shifted. The same reasoning can be applied to the more complicated case of vanishing of the real part of the denominator of $H(\omega, L_j)$.

The model predicts important variations of the local field enhancement factor when changing $\Re e\{\epsilon_m\}$. One can note that the resonance magnitude is much more important when the dielectric constant is lower. In that case, the higher index contrast between the particles and the matrix helps to confine the electric field inside the metal particles, thus the effective field is higher. This observation holds true for both $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ and $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$.

The NLS is plotted against $\Re e\{\epsilon_m\}$ for fixed L_j in figure 6.5. The observed behavior is

similar to that described for the p dependence in Subsection 6.3.3. Again, there exist some L_j values for which the NLS can be either positive or negative depending on the value of $\Re e\{\epsilon_m\}$ (see for example, L_j ranging from 0.21 to 0.28 on the imaginary part of the graph). In practice, this means that for a specific particle shape, the NLS sign can reverse when $\Re e\{\epsilon_m\}$ varies ($\Re e\{\epsilon_m\}$ depends on the particle size). Alternatively, choosing a different metal can give access to a different range of ϵ_m values and thus different resonance conditions. One other possible avenue is to simply change the laser excitation wavelength.

6.3.4.2 Effect of the imaginary part of the metal dielectric constant $\Im m\{\epsilon_m\}$

The NLS is plotted in figure 6.6 for $\Im m\{\epsilon_m\}$ varying between 1 and 3. The very small L_j shift of the maximum confirms that the resonance position is mostly dependent on the nullification of the real part of the denominator of the local field enhancement factor (equation 6.9). On the other hand, the amplitude significantly varies. This variation corresponds to an important damping caused by the increased absorption in the metal. In other words, the local field is weaker in the particles. Alternatively, this can be related to a shallower field penetration (skin depth) as the metal absorption increases, resulting in a smaller effective metallic nonlinear region.

6.3.5 Effect of the matrix dielectric constant ϵ_d

Variation of the NLS for different values of ϵ_d is presented in figure 6.7. The calculations were performed for the real part of the refractive index of the matrix, n_d, varying between 1.33 and 1.63 (note that we assumed a lossless medium corresponding to $\Im m\{\epsilon_d\} = 0$). The lower limit was set at $n_d = 1.33$ in order to simulate a hypothetical water matrix. This information is interesting for an eventual liquid

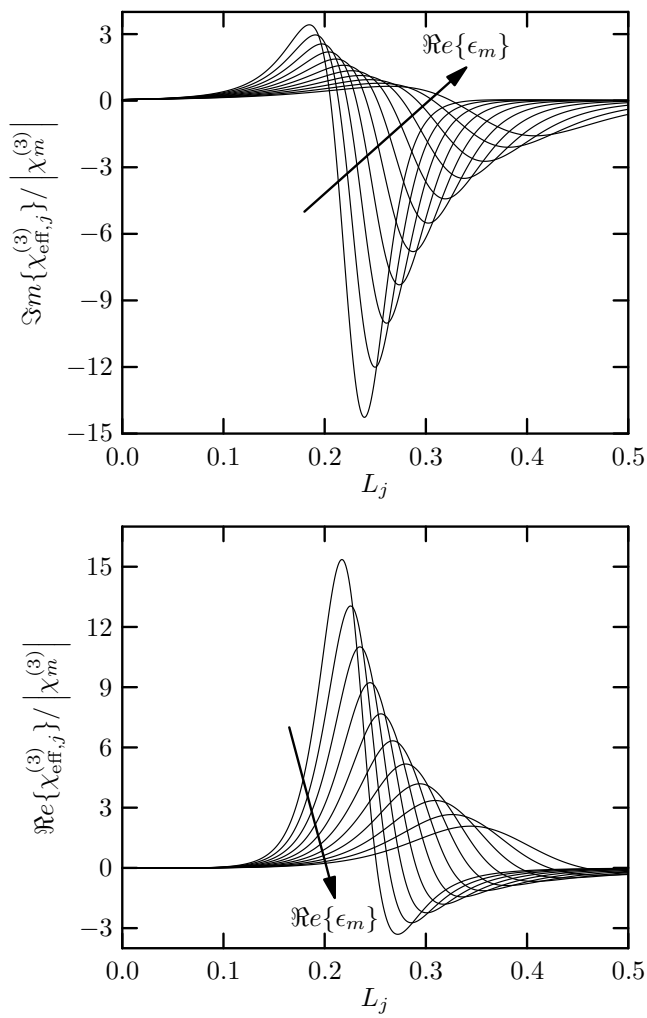

Figure 6.4 – Model predictions for normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ as a function of L_j for $\Re e\{\epsilon_m\}$ values varying from -7 to -3 by increments of 0.4.

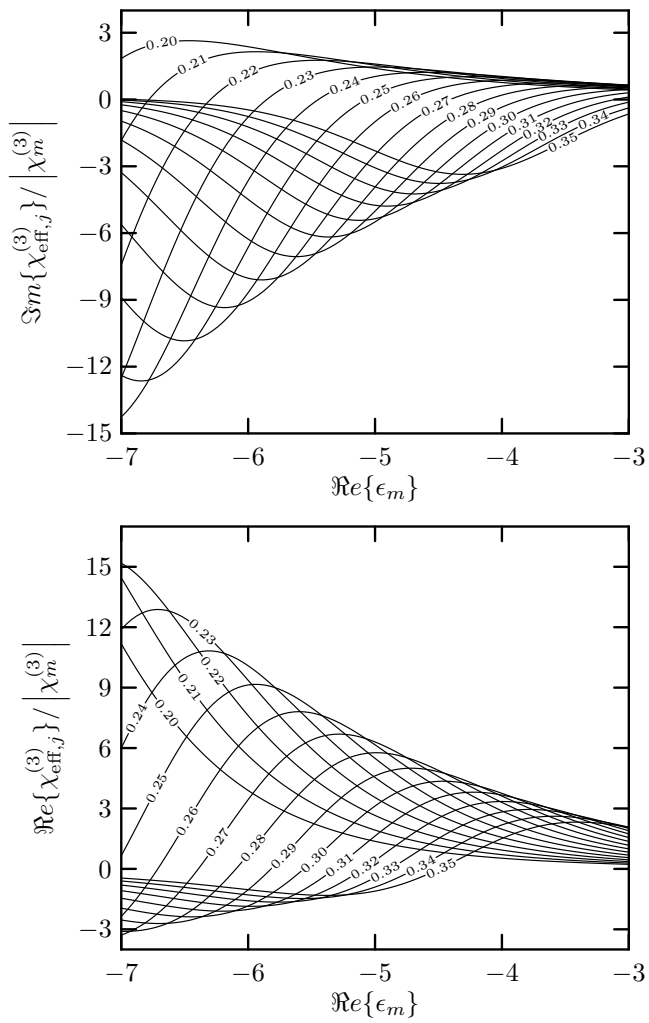

Figure 6.5 – Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ as a function of $\Re e\{\epsilon_m\}$ for different L_j values.

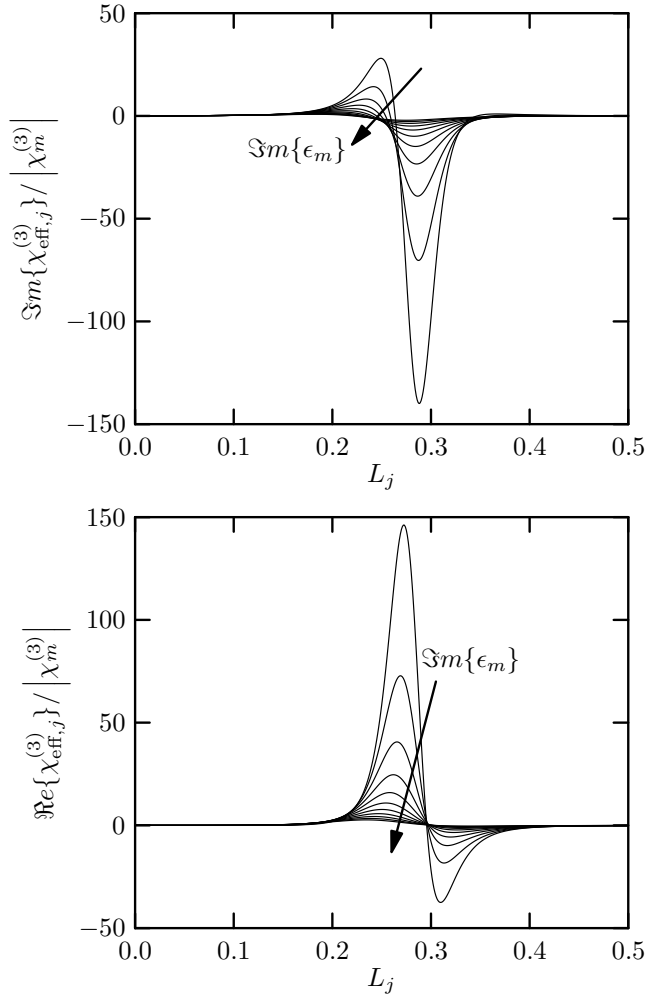

Figure 6.6 – Model predictions for normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ as a function of L_j for $\Im m\{\epsilon_m\}$ values varying from 1 to 3 by increments of 0.2.

phase sensor application based on the NLS. The upper limit includes most typical glasslike transparent matrices. In principle, there is no factor limiting the choice of different matrix optical constants.

The effect of ϵ_d is similar to that of $\Re e\{\epsilon_m\}$. For an increase or a decrease of the index contrast, the maximum and minimum values of the NLS are L_j-shifted as a result of a change of the resonance condition (maximum local field). The maximum and minimum value of the NLS vary by close to 50 % when n_d is changed from 1.33 to 1.63. However, because of the different L_j values at the maximum (or minimum), a modification of the particle shape is needed to achieve this increase. This leads to the conclusion that, changing the index of the matrix is not a very efficient way to maximize the effective NLS of the NC.

Figure 6.8 presents the NLS as a function of n_d for different particle shapes (different L_j). One can observe that for some depolarization factors ($L_j = 0.21$ to 0.27), there is a sign reversal in $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ as n_d is changed. This shows again that changing the particle shape allows for a wide variety in the anisotropic NLS response. It is also interesting to note that the curve for $L_j = 0.20$ is mostly flat both for the $\Re e\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ and $\Im m\{\chi^{(3)}_{\text{eff}}\}$ indicating that this particular shape is less sensitive to a variation of ϵ_d. On the contrary, intermediate L_j values such as 0.28 offer a rather important NLS sensitivity to n_d change. This high sensitivity could be interesting for NLS-based sensor applications.

6.3.6 Effect of the ratio between $\Im m\{\chi^{(3)}_m\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_m\}$

The experimental determination of bulk gold NLS is difficult. Indeed, even for a thin layer of a few tens of nanometers, linear absorption is high enough to make the nonlinear measurement difficult. Furthermore, as discussed before in Subsection 6.3.4, there is no consensus on the value of ϵ_m because of different sample preparation. It

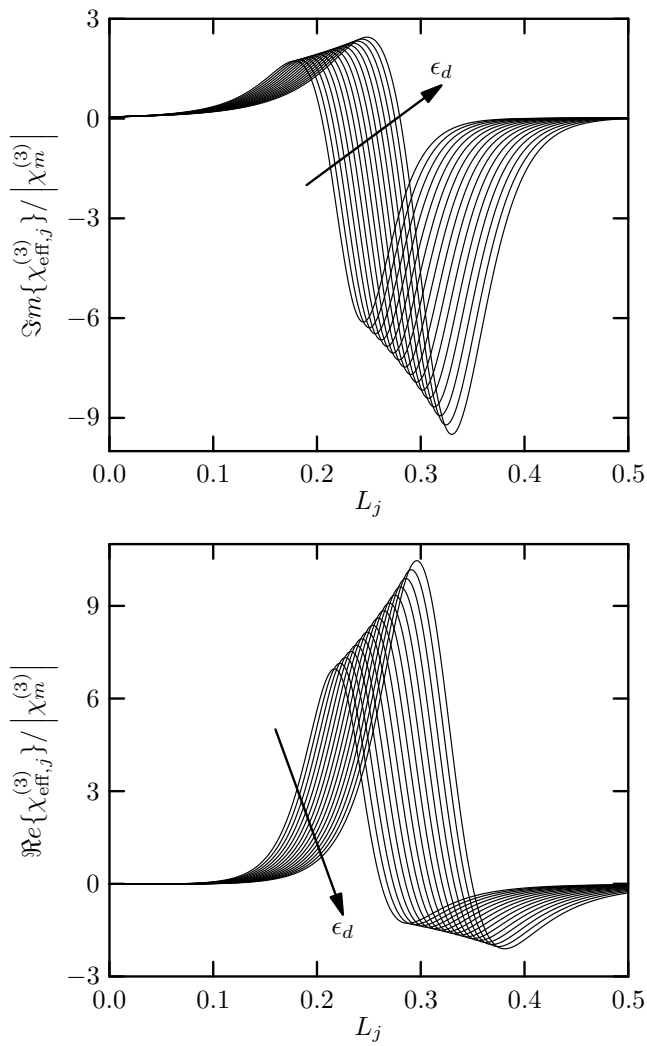

Figure 6.7 – Model predictions for normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ as a function of L_j for n_d values varying from 1.33 to 1.63 by increments of 0.02.

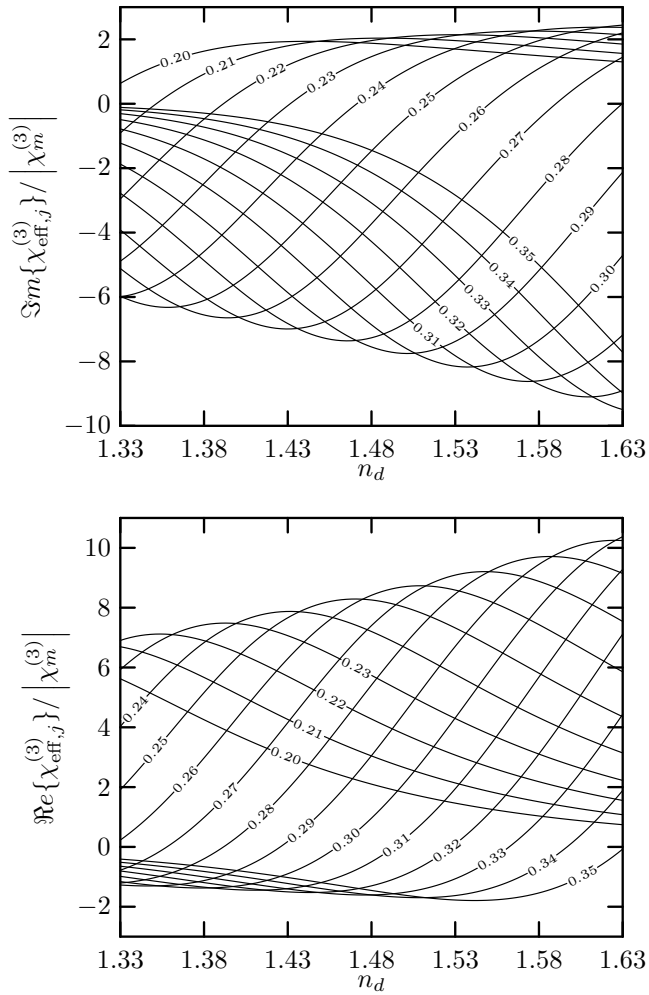

Figure 6.8 – Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ as a function of n_d for different L_j values.

is therefore reasonable to expect sample effects in nonlinear optical measurements. It is therefore interesting to study the role of the relative importance of $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$ and $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ on $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$. As a reference, experimental results (see Smith *et al.* [83] and Kruglyak *et al.* [84]) indicate that $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$ is generally larger in magnitude than $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$. According to the work of Smith *et al.* [83], we have set $\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$ positive while $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ was set negative.

Figure 6.9 presents the NLS as a function of

$$R_{\chi_m} = \left| \frac{\Im m\{\chi_m^{(3)}\}}{\Re e\{\chi_m^{(3)}\}} \right|. \tag{6.26}$$

Calculations were performed for the following ratios: $R_{\chi_m} = 0$, 0.1, 0.5, 1, 2, 10, and $+\infty$ (the latter corresponding to $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ equal to 0). One should remember that all the NLS calculations have been normalized using $\left|\chi_m^{(3)}\right|$ so that the differences cannot be explained by a higher modulus of $\chi_m^{(3)}$. An important feature of this graph is that when one component ($\Im m\{\chi_m^{(3)}\}$ or $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$) is much larger than the other, the NLS of the NC does not depend on the exact value of R_{χ_m}. Indeed, the curve for $R_{\chi_m} = 10$ almost superimposes to that for $R_{\chi_m} = +\infty$, and similarly, the $R_{\chi_m} = 0.1$ curve is almost identical to that for $R_{\chi_m} = 0$. One can conclude that $R_{\chi_m} \geq 5$ and $R_{\chi_m} \leq 0.2$ can be successfully approximated by using $R_{\chi_m} = +\infty$ and $R_{\chi_m} = 0$, respectively. This observation is of great practical interest since it shows that for $\Re e\{\chi_m^{(3)}\} \ll \Im m\{\chi_m^{(3)}\}$, the exact value of $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ can be neglected in the calculation of the NC NLS.

When R_{χ_m} is changed, $\Im m\{\chi_{\text{eff}}^{(3)}\}$ is L_j shifted. Its value is positive for most of the L_j values when $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ is large, while it is mostly negative when $\Re e\{\chi_m^{(3)}\}$ is small. This is due to the relative contributions of the terms $-2A_pB_p\Re e\{\chi_m^3\}$ and $(A_p^2 - B_p^2)\Im m\{\chi_m^3\}$ in equation 6.23. For $\Im m\{\chi_{\text{eff}}^{(3)}\}$, the contributing terms are of opposite signs. For $\Re e\{\chi_{\text{eff}}^{(3)}\}$ (equation 6.22), the situation is quite different as the

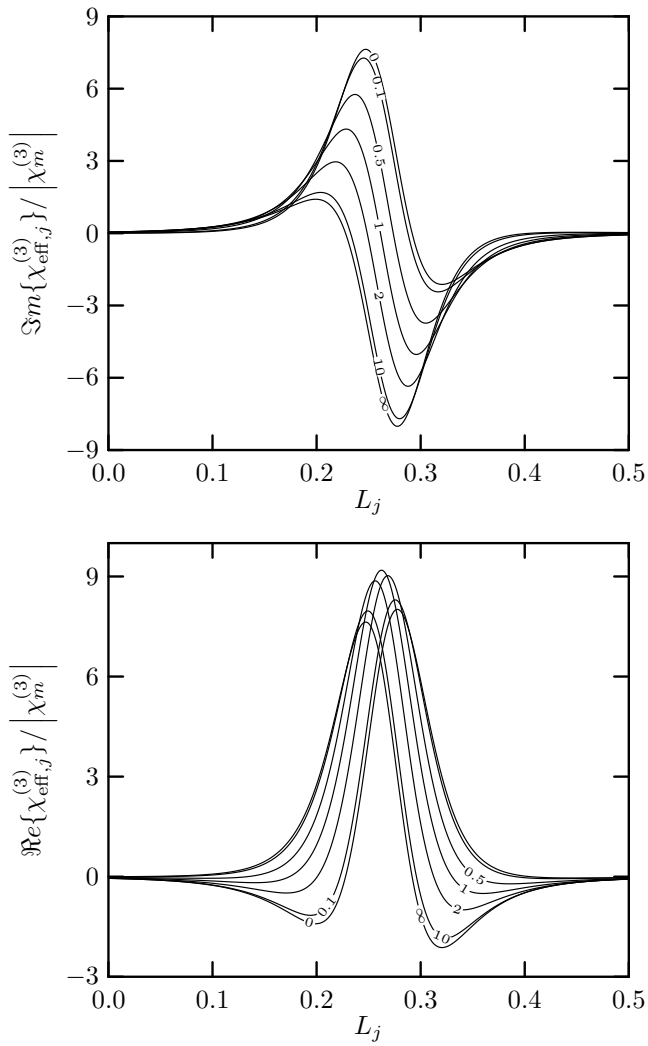

Figure 6.9 – Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff},j}\}$ plotted as a function of L_j for different values of the $\Im m\{\chi^{(3)}_m\}/\Re e\{\chi^{(3)}_m\}$ ratio.

curves are almost symmetric around the ratio $R_{\chi_m} = 1$. In that case, the contributing terms are $(A_p^2 - B_p^2)\Re e\{\chi^3_m\}$ and $2A_pB_p\Im m\{\chi^3_m\}$. One should notice that there is no negative sign in front of the $2A_pB_p$ term so that both contributing terms are of the same sign (consequence of the multiplication of two imaginary parts), which partly explains the observed symmetry.

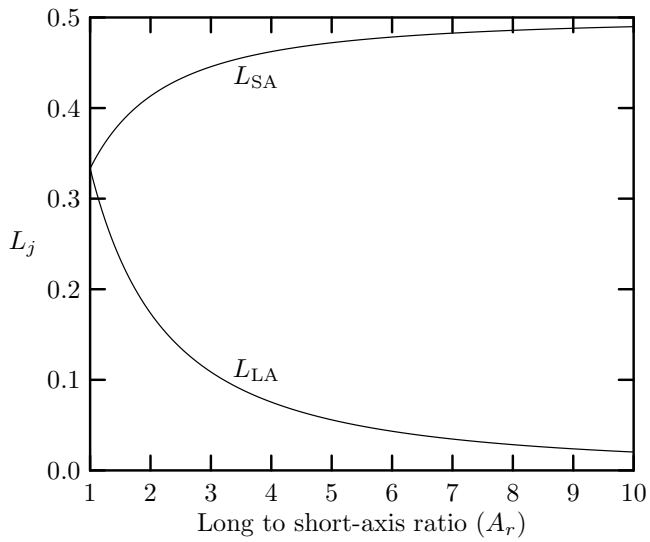

Figure 6.10 – Depolarization factors for the LA (L_{LA}) and SA (L_{SA}) as a function of the axis ratio.

6.4 Application for anisotropic nanocomposite films containing gold nanorods

The anisotropic linear and nonlinear optical properties of gold-containing NC films consisting of aligned prolate spheroid or rod-shaped particles can be calculated using equations 6.4, 6.22 and 6.23. The depolarization factors used to calculate (see equations 6.5 and 6.6) the optical properties along the LA (L_{LA}) and the SA (L_{SA}) are plotted in figure 6.10 as a function of the LA to SA ratio (A_r). Because of the particle geometry (the LA is the axis of revolution), the SA is doubly degenerated. For example, for a given particle geometry described by an appropriate A_r, one can calculate $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff}}\}$ for a polarization along the LA and SA by substituting appropriate L_{LA} and L_{SA} values into equation 6.23.

In our previous experimental work [31], we measured the nonlinear absorption coefficient of gold/silica NC at 532 nm using polarization-dependent Z-Scan and P-Scan techniques. These NCs, consisting of aligned gold nanorods embedded in a silica ma-

trix, were fabricated by a three-step process consisting of a hybrid deposition technique (plasma-enhanced chemical vapor deposition and sputtering), thermal annealing and high energy heavy ion irradiation. The obtained gold volume concentration was 20 %, while the mean particle size was 20 nm. Nanoparticle optical properties (ϵ_m) are usually considered size-independent for nanoparticles larger than 10 nm [56]. Also, the obtained particles were determined to be polycrystalline with no preferred grain orientation (TEM and X-ray diffraction XRD). It is therefore reasonable to assume isotropic linear optical properties. We measured the intensity-dependent absorption coefficient with different polarization angles from which we extracted the nonlinear absorption coefficient along the LA and SA, which were, respectively, equal to -5.1×10^{-2} and -0.9×10^{-2} cm/W. Nonpolarized measurement of gold nanospheres NC of the same metal volume concentration and particle size yielded a nonlinear absorption coefficient equal to -4.8×10^{-2} cm/W. This value is comparable to the result obtained by Debrus *et al.* with similar experimental conditions [10]. To quantify the anisotropy of the nonlinear susceptibility, we calculated the experimental ratio between the nonlinear absorption coefficient along the LA and that along the SA. This ratio was equal to 5.67, while the ratio between the nonlinear absorption coefficient along the LA and that measured for the gold nanospheres sample was equal to 1.06.

Using the model presented in this paper, we performed calculations to compare the experimentally determined ratios (see previous paragraph) to those obtained theoretically. The use of the ratios of the nonlinear susceptibilities along the particle SAs and LAs allows one to model the anisotropy even without a perfect knowledge of $\chi_m^{(3)}$. The following parameters were used: $\epsilon_d = 2.1316$, $\Re e\{\epsilon_m\} = -6.508$, $\Im m\{\epsilon_m\} = 1.71$, $p = 0.2$, $\Im m\{\chi_m^{(3)}\} = 5$, $\Re e\{\chi_m^{(3)}\} = -1$. The values of ϵ_d, ϵ_m, and p were obtained from spectroscopic ellipsometry measurements and spectrophotometric transmission measurements (the procedure is described in Lamarre *et al.* [30]), while $\chi_m^{(3)}$ was fixed according to Smith *et al.* [83] (see Subsection 6.3.1). Predicted normalized $\Im m\{\chi_{\text{eff}}^{(3)}\}$ and $\Re e\{\chi_{\text{eff}}^{(3)}\}$ as a function of the depolarization factor are plotted in figure 6.11 for

the aforementioned parameters. Next, we determined the value of A_r (and corresponding L_{LA} and L_{SA}) that matches the measured experimental ratios. The ratio between the LA NLS ($\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,LA}}$) and the SA NLS ($\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,SA}}$) was calculated using

$$\frac{\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,LA}}\}}{\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,SA}}\}} = \frac{|f_{\mathrm{LA}}|^2}{|f_{\mathrm{SA}}|^2} \times \left(\frac{\Im m\{H^2_{\mathrm{LA}}\}\Re e\{\chi^{(3)}_m\} + \Re e\{H^2_{\mathrm{LA}}\}\Im m\{\chi^{(3)}_m\}}{\Im m\{H^2_{\mathrm{SA}}\}\Re e\{\chi^{(3)}_m\} + \Re e\{H^2_{\mathrm{SA}}\}\Im m\{\chi^{(3)}_m\}} \right). \tag{6.27}$$

The ratio between the LA NLS ($\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,LA}}$) and the gold nanosphere containing sample NLS ($\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,SPH}}$) can be obtained using the same equation by replacing f_{SA} and H_{SA} by $f_{1/3}$ and $H_{1/3}$, corresponding to the local field factors calculated for the depolarization factor of a sphere ($L_j = 1/3$).

Optimization of the model particle aspect ratio in order to match the experimental NLS ratios, yielded $A_r = 1.26$. The points corresponding to the optimized positions of the enhancement factors for the LA and the SA are shown in figure 6.11. The point corresponding to the nanosphere-containing sample ($L_j = 1/3$) is also presented. The ratios obtained from the model (presented in Table 6.3) match very well the experimental ratios indicating that the model is an effective tool to predict the anisotropic nonlinear optical properties of NCs including aligned metallic nanorods. Calculations indicate that, the maximum imaginary NLS could have been obtained for particles with $L_{\mathrm{LA}} \approx 0.30$. This maximum value is more than twice the maximum value we obtained experimentally. This underlines the importance of particle geometry control in the context of maximizing the NLS. One should also note that the maximum of $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff}}\}$ is obtained for a different particle shape.

Determining A_r that gives the maximum NLS anisotropy is also of interest. To quantify the magnitude of the NLS anisotropy, we defined a figure of merit based on the difference between $\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,LA}}$ and $\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,SA}}$. Note that in the case of a vanishing component (along the SA or the LA) or two similarly large components, the figure of merit based on the ratio rather than on the difference would be distorted. We plotted

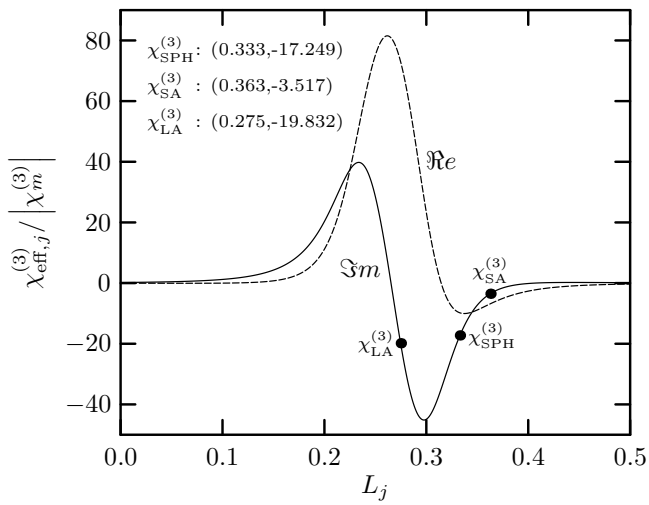

Figure 6.11 – Normalized $\Im m\{\chi^{(3)}_{\rm eff,j}\}$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_{\rm eff,j}\}$ plotted as a function of L_j according to equations 6.22 and 6.23 using $\epsilon_d = 2.1316$, $\Re e\{\epsilon_m\} = -6.508$, $\Im m\{\epsilon_m\} = 1.71$, $p = 0.2$, $\Im m\{\chi^{(3)}_m\} = 5$ and $\Re e\{\chi^{(3)}_m\} = -1$. The NLS for $L_{\rm LA}$ and $L_{\rm SA}$ values optimized to experimentally determined ratios are represented by the points. The NLS corresponding to nanospheres ($L_{1/3}$) is also shown. The coordinates of each point are indicated on the top left.

Table 6.3 – Calculated and experimental nonlinear absorption ratios.

Ratios	Experimental values	Calculated values	Relative errors
$\frac{\Im m\{\chi^{(3)}_{\rm eff,LA}\}}{\Im m\{\chi^{(3)}_{\rm eff,SA}\}}$	5.67	5.64	0.5%
$\frac{\Im m\{\chi^{(3)}_{\rm eff,LA}\}}{\Im m\{\chi^{(3)}_{\rm eff,SPH}\}}$	1.06	1.15	8.5%

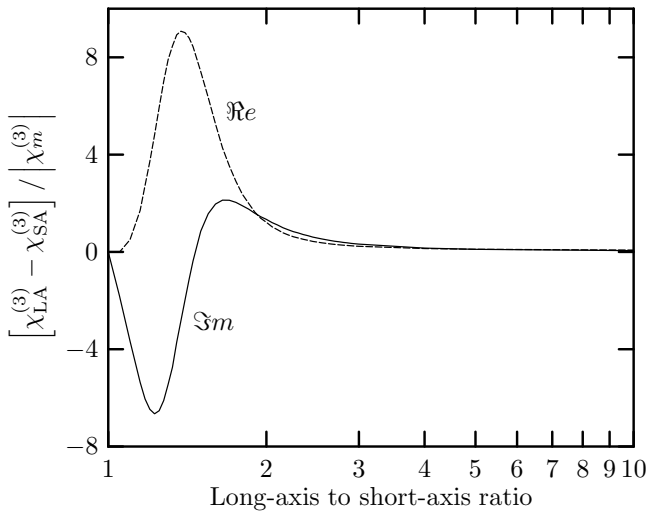

Figure 6.12 – Difference between normalized $\chi^{(3)}_{\mathrm{eff,j}}$ values for the long and short axes as a function of the axis ratio. $\Re e$ and $\Im m$ labels represent the real and imaginary parts of the difference. The maximum anisotropy is obtained for slightly elliptical particles, namely when the axis ratio is close to 1.25.

the difference of NLS as a function of A_r in figure 6.12 (The parameters are those used to produce figure 6.11). It is interesting and somehow counterintuitive to note that the maximum anisotropy is obtained, both for $\Re e\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff}}\}$ and $\Im m\{\chi^{(3)}_{\mathrm{eff}}\}$, for A_r between 1 and 1.5, which corresponds to almost spherical particles. This observation can be explained as follows. First, the measurement wavelength (532 nm) is located between the resonance wavelengths of the LA and SA. When A_r increases, the SA and LA resonances are shifted towards the short and long wavelengths, respectively, hence both resonances move farther from the measurement wavelength. Therefore, the local field is less important in the particles for both directions and thus, the nonlinearities are smaller and the possibility of observation of high anisotropy vanishes. The choice of a different measurement wavelength can therefore lead to different results. It underlines the importance of choosing a correct particle geometry according to the measurement wavelength in order to obtain maximum NLS and/or high anisotropy.

It is also possible to use the model presented here to calculate the third-order suscep-

tibilities of samples consisting of randomly oriented nanorods embedded in a dielectric matrix. In that case, one only has to realize that the total contribution to the isotropic third-order susceptibility $\chi^{(3)}_{\text{eff,random}}$ can be written in scalar form as

$$\chi^{(3)}_{\text{eff,random}} = \frac{1}{3}\left(2\chi^{(3)}_{\text{eff,SA}} + \chi^{(3)}_{\text{eff,LA}}\right), \tag{6.28}$$

because the NC material as a whole has no principal axis and is simply the sum of the averaged contributions of the LA and the doubly degenerated SA.

One of the limitations of the model presented so far is that it does not take into account possible effects of the size and shape distributions. Size distribution is difficult to consider since it would involve calculating the NLS for different values of ϵ_m. Each value of ϵ_m would then need to be weighted by the size distribution in the calculation of the effective NLS. Shape distribution effects would be somewhat easier to implement as it would simply involve calculating the effective NLS for a distribution of L_j. In all cases, samples with polydisperse sizes and shapes would lead to smaller NLS values than optimized monodisperse samples since it is improbable for more than one particle geometry to be resonant under the same conditions.

6.5 Conclusions

We have developed a model based on local field calculations that allows one to predict the $\chi^{(3)}_{\text{eff}}$ of anisotropic metal-dielectric nanocomposites by using the depolarization factor L_j. Contrary to previous approaches, the used model is valid for high metal fractions up to 20 vol. % as limited by the Maxwell-Garnett model hypothesis. We investigated the effect of the different parameters of the model on the predicted $\chi^{(3)}_{\text{eff}}$. The calculations can explain counterintuitive phenomena such as sign reversal of the $\chi^{(3)}_{\text{eff}}$ (for both real and imaginary parts) as previously found for isotropic particles by Smith *et al.* [179]. The model also shows a complex dependence on the nanoscale

geometry and it explains the NLS variation as a function of the particle shape and orientation. Application for the case of aligned prolate gold nanorods in a silica matrix allowed us to compare the model presented here to the previously obtained experimental data. We have demonstrated that the maximum anisotropy in the NLS is obtained for a low particle aspect ratio. We have also shown how this model can be employed for the prediction of the properties of randomly aligned metallic nanorods or nanoellipsoids.

Acknowledgments

The authors thank Richard Vernhes from École Polytechnique de Montréal for fruitful discussions. This work was supported in part by FQRNT (Québec), NSERC (Canada), and the France-Québec exchange program.

CHAPITRE 7

CONCLUSION

Il est maintenant temps de résumer les principaux résultats présentés dans cette thèse et de reviser les principales conclusions tirées dans les chapitres 4, 5 et 6. Nous comparerons les résultats obtenus aux objectifs fixés en début de thèse (voir chapitre 1). Les sous-sections suivantes sont organisées comme suit. La première section traitera des résultats obtenus en ce qui a trait au contrôle de la nanostructure des nanocomposites notamment la création de particules de forme nanoellipsoïdales par la méthode d'irradiation à l'aide d'un faisceau d'ions de haute énergie. Cette section mettra aussi en évidence le lien entre les propriétés optiques obtenues et le contrôle de la nanostructure. Dans une deuxième section, nous traiterons des conclusions concernant les mesures optiques non-linéaires par la méthode P-Scan. Nous rappellerons les principales innovations apportées aux modèles permettant la prédiction de la susceptibilité non-linéaire des nanocomposites anisotropes. Pour terminer, la dernière section présentera les étapes subséquentes possibles de ce projet et les perspectives d'avenir.

7.1 Fabrication et propriétés optiques linéaires

La première partie des travaux de cette thèse a été consacrée à la fabrication d'échantillons nanocomposites or/silice anisotropes et à la mesure de leurs propriétés optiques linéaires. Nous avons réussi à montrer que l'utilisation d'une méthode de fabrication en trois étapes, basée sur les travaux de Dalacu [22–24] et de Roorda [29], permettait d'obtenir, simplement et de façon contrôlée, des échantillons de qualité (optiquement et mécaniquement) comprenant des nanoparticules d'or déformées et alignées donnant lieu à un matériau anisotrope. Les trois étapes de fabrication sont respectivement :

1) dépôt hybride pulvérisation/PECVD, 2) recuit thermique et 3) irradiation à l'aide d'un faisceau d'ions. Nous avons étudié l'effet de chacune de ces étapes à l'aide de mesures de transmission optique effectuées à l'aide de lumière polarisée. Les échantillons tels que déposés comportent des particules de taille moyenne inférieure au nanomètre alors que le recuit thermique permet le contrôle de leur croissance conformément à ce qui a été observé auparavant par d'autres auteurs. Nous avons démontré pour la première fois pour le système de couches minces nanocomposites Au/SiO_2 que l'irradiation à l'aide d'un faisceau d'ions haute énergie d'ions de Cu^{5+} permettait de déformer les particules sphériques en particules de forme ellipsoïdale alignées selon l'axe d'irradiation. Le matériau résultant est anisotrope et comporte maintenant 2 bandes d'absorption SPR correspondant à l'axe long et l'axe court des nanoparticules. Nous avons aussi montré qu'il est possible d'utiliser de façon alternative le faisceau d'ions afin de remplacer l'étape de recuit thermique. En dernier lieu, nous avons utilisé le recuit thermique post-irradiation afin de contrôler la position finale de la bande d'absorption SPR. Ces expériences nous amènent à penser que le recuit thermique post-irradiation permet de retransformer les particules à partir de la forme d'ellipsoïde jusqu'à la forme sphérique. L'application de ces connaissances donne lieu à un contrôle accru des caractéristiques des bandes d'absorption SPR.

7.2 Propriétés optiques non-linéaires

Au cours de la deuxième partie des travaux de cette thèse, nous nous sommes consacrés à la mesure des propriétés optiques non-linéaires des nanocomposites anisotropes par les techniques Z-Scan et P-Scan. Les échantillons constitués de nanosphères ont permis d'obtenir une valeur du coefficient d'aborption non-linéaire α_2 égale à -4.8×10^{-2} cm/W. Cette valeur est comparable aux valeurs mesurées par d'autres auteurs dans des conditions similaires. Afin de mesurer les propriétés anisotropes des échantillons constitués de particules ellipsoïdales, nous avons modifié légèrement la

méthode Z-Scan traditionnelle afin de pouvoir contrôler la direction de la polarisation de la lumière incidente sur l'échantillon. Nous avons ainsi pu démontrer que les échantillons de particules ellipsoïdales présentaient une absorption saturable anisotrope élevée et variant entre $\alpha_2 = -0.9 \times 10^{-2}$ et -3.0×10^{-2} cm/W, selon l'angle de la polarisation de la lumière incidente. Cette anisotropie est une conséquence directe de la présence de deux modes SPR, l'un selon le petit axe de la particule et l'autre selon le grand axe. À l'aide d'une analyse géométrique simple, nous avons déterminé que la valeur du coefficient d'absorption non-linéaire équivalent vaut -5.1×10^{-2} cm/W, selon le grand axe et -0.9×10^{-2} cm/W, selon le petit axe. Nous avons par ailleurs testé la linéarité de la méthode P-Scan dans la plage correspondant à nos paramètres de mesure. Nous avons démontré qu'une valeur maximale d'intensité égale à 5 GW/m^2 devrait être utilisée afin de s'assurer de la linéarité de la mesure. Dans ce contexte, la correction L_{eff} est, de façon surprenante, plus efficace pour modéliser l'absorption à deux niveaux qu'une correction d'ordre supérieur incluant l'absorption non-linéaire.

La modélisation de l'absorption saturable mesurée pour des nanocomposites anisotropes Au/SiO_2 a été rendue possible par des améliorations proposées au modèle de Ricard *et al.*. Une des améliorations apportées permet de tenir compte d'une concentration métallique élevée allant de 0% jusqu'à environ 20%. La deuxième amélioration résulte de l'inclusion d'un facteur de champ local anisotrope incluant le facteur de dépolarisation dans le calcul de la non-linéarité optique. Le modèle permet la prédiction des propriétés optiques anisotropes des nanocomposites et est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus. Le modèle permet aussi de comprendre des effets contre-intuitifs tels des changements de signe de la non-linéarité en fonction de la forme des nanoparticules. Pour terminer, le modèle peut aussi être utilisé pour la prédiction des propriétés optiques non-linéaires d'échantillons formés de particules ellipsoïdales non-alignées.

7.3 Perspectives et étapes subséquentes

7.3.1 Fabrication, irradiation et optique linéaire

D'un point de vue fabrication, une des étapes subséquentes les plus évidentes serait d'étendre les résultats expérimentaux obtenus à d'autres matériaux en effectuant un changement autant au niveau du métal que de la matrice utilisée. L'utilisation d'une matrice différente changerait la position de la résonance SPR. Par exemple, l'utilisation d'une matrice d'indice plus élevé permettrait d'approcher la résonance des proches infra-rouges, c'est-à-dire des longueurs d'onde utilisées dans le domaine des télécommunications. Dans cette optique, de bons matériaux candidats pourraient être le TiO_2 et le Ta_2O_5. Il faut toutefois se méfier lors de l'utilisation de matrice cristalline puisque des résultats préliminaires semblent indiquer que la déformation des particules est impossible ou très difficile dans ces conditions. L'utilisation de métaux nobles différents (cuivre et/ou argent) permettrait aussi de changer la position de la bande d'absorption (vers 400 nm pour l'argent, par exemple) et de changer la réponse non-linéaire puisque la structure de bande est très différente d'un métal à l'autre. Aucune raison ne laisse supposer que les particules de différents métaux ne pourraient être déformées avec le procédé détaillé ici. Une tendance récente dans la littérature laisse supposer que l'utilisation de particules de nature magnétique telles les particules de cobalt pourrait aussi être enviseagable. Un des écueils à éviter lors de la fabrication utilisant différents métaux est les réactions d'oxydation et/ou de ternissure qui sont impossibles avec l'or.

Un autre point d'intérêt au niveau du développement des matériaux est le contrôle indépendant de la taille des particules et de la concentration métallique qui est traditionnellement difficile lors de la pulvérisation. Une des avenues à explorer afin d'y arriver est la fabrication d'échantillons multicouches dont on peut ensuite modifier les propriétés via recuits thermiques. Le dépôt multicouches permet de fabriquer en

alternance des couches très minces possédant de très grandes particules et possédant une concentration métallique élevée et des couches à faible concentration en métal. On peut ensuite utiliser le recuit post-dépôt pour uniformiser la distribution des particules dans le volume, et ainsi, réduire la concentration moyenne. Le chauffage lors du dépôt est aussi une avenue à considérer. L'utilisation d'un tel chauffage permet de favoriser la croissance des particules lors du dépôt sans pour autant augmenter la concentration métallique.

Le procédé de fabrication à l'aide d'un faisceau d'ions étant relativement récent, il y a encore beaucoup de possibilités de recherche disponibles. En plus d'explorer en profondeur l'effet des différents paramètres d'irradiation, comme la dose implantée, sur les paramètres optiques, l'étude et la compréhension des mécanismes de déformation des nanoparticules sont d'un grand intérêt. Au niveau plus technologique, il est possible de fabriquer des échantillons à l'aide de différents angles d'irradiation, notamment des angles d'irradiations très faibles afin de favoriser les mesures des propriétés optiques selon le petit et le grand axe des nanoparticules. On peut aussi envisager d'effectuer des irradiations successives à différents angles et orientations afin de fabriquer des échantillons de géométries plus complexes.

7.3.2 Optique non-linéaire

Les principaux travaux présentés dans cette thèse ont été effectués à une longueur d'onde unique soit 532 nm. Il serait très intéressant de mesurer l'anisotropie de l'absorption non-linéaire en fonction de la longueur d'onde afin de déterminer la dépendance spectrale complète de l'anisotropie. Ces mesures pourraient par la suite être corrélées avec le modèle théorique développé afin de le valider encore davantage. Dans cette optique, il serait aussi possible de mesurer le champ local par d'autres techniques comme, par exemple, en mesurant les constantes optiques anisotropes par ellipsomé-

trie. Ce travail demande toutefois une grande précision de mesure et nécessite de vérifier l'effet du faisceau d'ions sur la matrice de silice. Pour terminer, l'étape ultime serait de choisir la géométrie de particule idéale pour maximiser la figure de mérite (équation 2.159) ou l'anisotropie (voir la figure 6.12, par exemple). Ce choix est, bien sûr, dépendant de la longueur d'onde utilisée et de l'application visée.

7.3.3 Perspectives

Un des défis actuels et futurs dans le domaine des nanocomposites est de fabriquer des nanoparticules possédant une distribution de taille très bien contrôlée et des formes de plus en plus variées. L'avantage majeur de pouvoir synthétiser de telles particules réside dans la possibilité d'obtenir des fonctionnalités plus avancées au niveau du contrôle de la bande d'absorption SPR comme, par exemple : ajustement de la position de la bande SPR sur une plus grande plage du spectre électromagnétique allant du visible au proche infra-rouge, anisotropie de la réponse optique pour les nanoparticules alignées, bandes d'absorption SPR multiples, champs locaux très élevés aux extrémités de nanoparticules dont la surface comprend des pointes ou arêtes (ex. pointes d'un triangle) comparativement aux particules à surface lisse et continue (ex. toutes particules sphériques ou de forme ellipsoïdale). Pour l'instant, les méthodes physiques de préparation sont limitées à la fabrication de particules sphériques ou ellipsoïdales. Par contre, plusieurs groupes ont réussi à préparer une panoplie de formes différentes de particules [180] par synthèse chimique avec ou sans traitement photothermique. Par exemple, on retrouve dans la littérature des particules métalliques (principalement d'or ou d'argent) sous forme d'étoiles [181], de triangles [182, 183], de plaques triangulaires [184], de cubes, de tétrahèdres, de nanosandwiches [185] et plusieurs autres. Certaines de ces solutions sont maintenant disponibles commercialement [180]. Un des problèmes relatifs à ces matériaux est leur nature liquide qui limite leurs utilisations dans de futurs dispositifs. C'est dans ce contexte que les méthodes physiques où le

contrôle de la densité et de l'orientation des particules est possible, et ce, de façon ajustable en fonction de l'épaisseur, sont avantageuses.

La recherche sur le système nanocomposite Au/SiO_2 a longtemps été uniquement centrée sur la mesure des propriétés optiques non-linéaires. Bien que ce domaine de recherche soit toujours actif, la tendance est depuis quelques années à l'intégration de la technologie développée à des senseurs et à des applications biomédicales[1] et à d'autres applications [180]. Des senseurs basés sur la plasmonique sont déjà en vente sur le marché. Les propriétés anisotropes de nanoparticules orientées pourront éventuellement être intégrées à des dispositifs et/ou senseurs complexes dont les fonctionnalités dépasseront les bornes des dispositifs actuels. De tels dispositifs, sensibles à la polarisation de la lumière de part leur structure anisotrope, pourraient éventuellement permettre la détection d'espèces chimiques complexes comme, par exemple, offrir la possibilité de différencier des molécules énantiomères lévrogyres et dextrogyres.

[1] Plus de détails sur les senseurs et les conditions de résonance à l'interface d'une couche métallique et d'un diélectrique sont donnés à l'annexe I.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. Padovani, C. Sada, P. Mazzoldi, B. Brunetti, I. Borgia, A. Sgamellotti, A. Guilivi, F. D'Acapito et G. Battaglin, « Copper in glazes of renaissance luster pottery : Nanoparticles, ions and local environment », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, 2003, p. 10058.

[2] S. Padovani, I. Borgia, B. Brunetti, A. Sgamellotti, A. Guilivi, F. D'Acapito, P. Mazzoldi, C. Sada et G. Battaglin, « Silver and copper nanoclusters in the lustre decoration of italian renaissance pottery : an EXAFS study », *Appl. Phys. A*, vol. 79, 2004, p. 229.

[3] O. Bobin, M. Schvoerer, C. Ney, M. Rammah, B. Pannequin, E. Cilia Platamone, A. Daoulatli et R. P. Gayraud, « The role of copper and silver in the colouration of metallic luster decorations (Tunisia, 9th century ; Mesopotamia, 10th century ; Sicily, 16th century) : a first approach », *Color Res. and Appl.*, vol. 28, 2003, p. 359.

[4] M. B. Cortie, « The weird world of nanoscale gold », *Gold Bull.*, vol. 37, 2004, p. 1.

[5] M. Faraday, « Experimental relations of gold (and other metals) to light », *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 147, 1857, p. 145.

[6] J. C. Maxwell-Garnett, « Colours in metal glasses and in metallic films », *Philos. Trans. R. Soc. London A*, vol. 203, 1904, p. 385.

[7] J. C. Maxwell-Garnett, « Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II », *Philos. Trans. R. Soc. London A*, vol. 205, 1906, p. 237.

[8] G. Mie, « Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen », *Ann. Phys.*, vol. 25, 1908, p. 377.

[9] H. B. Liao, W. Wen et G. K. L. Wong, « Preparation and optical characterization of Au/SiO_2 composite films with multilayer structure », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, 2003, p. 4485.

[10] S. Debrus, J. Lafait, M. May, N. Pinçon, D. Prot, C. Sella et J. Venturini, « Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of gold : silica nanocomposites », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, 2000, p. 4469.

[11] G. Battaglin, P. Calvelli, E. Cattaruzza, F. Gonella, R. Polloni, G. Mattei et P. Mazzoldi, « Z-scan study on the nonlinear refractive index of copper nanocluster composite silica glass », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, 2001, p. 3953.

[12] H. B. Liao, R. F. Xiao, J. S. Fu, P. Yu, G. K. L. Wong et P. Sheng, « Large third-order optical nonlinearity in Au :SiO_2 composite films near the percolation threshold », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, 1997, p. 1.

[13] H. B. Liao, R. F. Xiao, H. Wang, K. S. Wong et G. K. L. Wong, « Large third-order optical nonlinearity in Au :TiO_2 composite films measured on a femtosecond time scale », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, 1998, p. 1817.

[14] I. Tanahashi, Y. Manabe, T. Tohda, S. Sasaki et A. Nakamura, « Optical nonlinearities of Au/SiO_2 composite thin films prepared by a sputtering method », *J. Appl. Phys.*, vol. 79, 1996, p. 1244.

[15] D. Wang, S. Guo et S. Yin, « Fabrication of Ag-doped polarizing glass by a sol-gel method », *Opt. Eng.*, vol. 42, 2003, p. 3585.

[16] M. Falconieri, G. Salvetti, E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, M. Piovesan, G. Battaglin et R. Polloni, « Large third-order optical nonlinearity of nanocluster-doped glass formed by ion implantation of copper and nickel in silica », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, 1998, p. 288.

[17] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, Sh. R. Kamalov, M. K. Kodirov et T. Usmanov, « Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals », *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 34, 2001, p. 1602.

[18] A. V. Kabashin et M. Meunier, « Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation in water », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, 2003, p. 7941.

[19] A. V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston et J. H. T. Luong, « Fabrication and characterization of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in an aqueous solution of cyclodextrins », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, 2003, p. 4527.

[20] J.-P. Sylvestre, A. V. Kasbashin, E. Sacher et M. Meunier, « Femtosecond laser ablation of gold in water : influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution », *Appl. Phys. A*, vol. 80, 2005, p. 753.

[21] L. Martinu, « Optical response of composite plasma polymer/metal films in the effective medium approach », *Sol. En. Mat.*, vol. 15, 1987, p. 21.

[22] D. Dalacu et L. Martinu, « Optical properties of discontinuous gold films : finite-size effects », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 18, 2001, p. 85.

[23] D. Dalacu et L. Martinu, « Temperature dependance of the surface plasmon resonance of Au/SiO_2 nanocomposite films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, 2000, p. 4283.

[24] D. Dalacu et L. Martinu, « Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/SiO_2 nanocomposite films », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, 2000, p. 228.

[25] H. Biederman et L. Martinu, « Plasma polymer-metal composite films », dans *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers* (R. d'Agostino, éd.), Academic Press, Boston, 1990, p. 269–320.

[26] M. Valden, X. Lai et D. W. Goodman, « Onset on the catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties », *Science*, vol. 281, 1998, p. 1647.

[27] M. Haruta, « Size- and support-dependency in the catalysis of gold », *Catal. Today*, vol. 36, 1997, p. 153.

[28] D. Ricard, P. Roussignol et C. Flytzanis, « Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids », *Opt. Lett.*, vol. 10, 1985, p. 511.

[29] S. Roorda, T. V. Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen et B. J. Kooi, « Aligned gold nanorods in silica made by ion irradiation of core-shell colloidal particles », *Adv. Mater.*, vol. 16, 2004, p. 235.

[30] J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Roorda et L. Martinu, « Optical and microstructural properties of nanocomposite Au/SiO_2 films containing particles deformed by heavy ion irradiation », *Thin Solid Films*, vol. 479, 2005, p. 232.

[31] J.-M. Lamarre, F. Billard, C. Harkati Kerboua, M. Lequime, S. Roorda et L. Martinu, « Anisotropic nonlinear optical absorption of gold nanorods in a silica matrix », *Opt. Commun.*, vol. 281, 2008, p. 331.

[32] J.-M. Lamarre, F. Billard et L. Martinu, « Local field calculations of the anisotropic nonlinear absorption coefficient of aligned gold nanorods embedded in silica », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 25, 2008, p. XXX.

[33] C. Harkati Kerboua, J.-M. Lamarre, L. Martinu et S. Roorda, « Deformation, alignment and anisotropic optical properties of gold nanoparticles embedded in silica », *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B*, vol. 257, 2007, p. 42.

[34] J.-M. Lamarre et L. Martinu dans *Proc. of the 47th Ann. Tech. Conf. of the Society of Vacuum Coaters, Dallas*, p. 343, SVC, 2004.

[35] O. L. Muskens, D. Christofilos, N. Del Fatti et F. Vallée, « Optical response of a single noble metal nanoparticle », *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, vol. 8, 2006, p. S264.

[36] O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, P. Billaud et M. Broyer, « Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, 2006, p. 064109–1.

[37] D. A. G. Bruggeman, « Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von substanzen », *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol. 24, 1935, p. 636.

[38] D. Dalacu, *Ellipsometric Characterization of gold/dielectric nanocomposite films.* Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2000.

[39] L. Cauchy, *Bull. Sc. Math.*, vol. 14, 1830, p. 9.

[40] N. E. Christensen et B. O. Seraphin, « Relativistic band calculation and the optical properties of gold », *Phys. Rev. B*, vol. 4, 1971, p. 3321.

[41] N. E. Christensen, « High-energy band structure of gold », *Phys. Rev. B*, vol. 13, 1976, p. 2698.

[42] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics.* Thomson Learning, Toronto, 1976.

[43] L. B. Scaffardi, N. Pellegri, O. de Sanctis et J. O. Tocho, « Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy », *Nanotechnology*, vol. 16, 2005, p. 158.

[44] U. Kreibig et C. von Fragstein, « The limitation of electron mean free path in small silver particles », *Z. Phys.*, vol. 224, 1969, p. 307.

[45] A. Kawabata et R. Kubo, « Electronic properties of fine metallic particles. ii. Plasma resonance absorption », *J. Phys. Soc. Jap.*, vol. 21, 1966, p. 1765.

[46] C. Yannouleas et R. A. Broglia, « Landau damping and wall dissipation in large metal clusters », *Ann. Phys. (N.Y.)*, vol. 217, 1992, p. 105.

[47] P. Apell et D. R. Penn, « Optical properties of small metal spheres : surface effects », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, 1983, p. 1316.

[48] E. Zaremba et B. N. J. Persson, « Dynamic polarizability of small metal particles », *Phys. Rev. B*, vol. 35, 1987, p. 596.

[49] Y. Takeda, O. A. Plaksin et N. Kishimoto, « Dispersion of nonlinear dielectric function of Au nanoparticles in silica glass », *Opt. Expr.*, vol. 15, 2007, p. 6010.

[50] H. Fröhlich, « Die spezifische wärme der elektronen kleimer metallteilchen bei tiefen temperaturen », *Physica*, vol. 4, 1937, p. 406.

[51] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles.* Wiley science paperback series, 1998.

[52] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles.* Dover Publication, 1981.

[53] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids.* Academic Press, 1985.

[54] R. Gans, « Form of ultramicroscopical silver particles », *Ann. Phys.*, vol. 47, 1915, p. 270.

[55] R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts et B. Abeles, « Optical properties of granular silver and gold films », *Phys. Rev. B*, vol. 8, 1973, p. 3689.

[56] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters.* Springer, Berlin, 1995.

[57] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics.* Academic Press, 1992.

[58] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis et U. Kreibig, « The optical Kerr effect in small metal particles and metal colloids : the case of gold », *Appl. Phys. A*, vol. 47, 1988, p. 347.

[59] F. Hache, D. Ricard et C. Flytzanis, « Optical nonlinearities of small metal particles : surface-mediated resonance and quantum size effects », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 3, 1986, p. 1647.

[60] M. G. Kuzyk et C. W. Dirk, *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials.* Marcel Dekker Inc., 1998.

[61] N. L. Boiling, A. J. Glass et A. Owyoung, « Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids », *IEEE J. Quant. Electron.*, vol. 14, 1978, p. 601.

[62] M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan et E. W. Van Stryland, « Dispersion and bandgap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, 1990, p. 96.

[63] F. Billard, *Métrologie de l'indice non-linéaire dans les verres en régime nanoseconde, picoseconde et sub-picoseconde.* Thèse de doctorat, Université Paul-Cézanne, Aix-Marseille III, 2005.

[64] D. Milam, « Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica », *Appl. Opt.*, vol. 37, 1998, p. 546.

[65] A. Mito, K. Hagimoto et C. Takahashi dans *International Symposium on Nonlinear Photonic Materials*, p. 85, Japan, May 1994.

[66] J. L. H. Oudar, « Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds », *J. Chem. Phys.*, vol. 67, 1977, p. 446.

[67] B. Buchalter et J. R. Meredith, « Third-order optical susceptibility of glasses determined by third harmonic generation », *Appl. Opt.*, vol. 21, 1982, p. 3221.

[68] R. DeSalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland et M. Sheik-Bahae, « Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and n_2 in wide bandgap solids », *IEEE J. Quant. Elec.*, vol. 32, 1996, p. 1324.

[69] W. T. White III, W. L. Smith et D. Milam, « Direct measurement of the nonlinear refractive-index coefficient gamma at 355 nm in fused silica and in BK-10 glass », *Opt. Lett.*, vol. 9, 1984, p. 10.

[70] S. Santran, L. Canioni, L. Sarger, T. Cardinal et E. Fragin, « Precise and absolute measurements of the complex third-order optical susceptibility », *J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys.*, vol. 21, 2004, p. 2180.

[71] A. Owyoung, R. Hellwarth et N. George, « Intensity-induced changes in optical polarizations in glasses », *Phys. Rev. B*, vol. 5, 1972, p. 628.

[72] E. T. J. Nibbering, M. A. Franco, B. S. Prade, G. Grillon, C. Le Blanc et A. Mysyrowicz, « Measurement of the nonlinear refractive index of transparent materials by spectral analysis after nonlinear propagation », *Opt. Commun.*, vol. 119, 1995, p. 479.

[73] S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas et X. Michaut, « An experimental investigation of the nonlinear refractive index of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and Z-scan techniques », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 369, 2003, p. 318.

[74] R. Adair, L. L. Chase et S. A. Payne, « Nonlinear refractive index of optical crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 39, 1989, p. 3337.

[75] M. J. Weber, D. Milam et W. L. Smith, « Nonlinear refractive index of glasses and crystals », *Opt. Eng.*, vol. 17, 1978, p. 463.

[76] L. Yang, D. H. Osborne, R. F. Haglund, R. H. Magruder, C. W. White, R. A. Zuhr et H. Hosono, « Probing interface properties of nanocomposites by third-order nonlinear optics », *Appl. Phys. A*, vol. 62, 1996, p. 403.

[77] S. Qu, Y. Zhang, H. Li, J. Qiu et C. Zhu, « Nanosecond nonlinear absorption in Au and Ag nanoparticles precipitated glasses induced by a femtosecond laser », *Opt. Mater.*, vol. 28, 2006, p. 259.

[78] N. Del Fatti et F. Vallée, « Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles », *Appl. Phys. B*, vol. 73, 2001, p. 383.

[79] N. Del Fatti et C. Flytzanis F. Vallée, « Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system », *Appl. Phys. B*, vol. 68, 1999, p. 433.

[80] N. Del Fatti, A. Arbouet et F. Vallée, « Femtosecond optical investigation of electron-lattice interactions in an ensemble and a single metal nanoparticle », *Appl. Phys. B*, vol. 84, 2006, p. 175.

[81] O. L. Muskens, N. Del Fatti et F. Vallée, « Femtosecond response of a single metal nanoparticle », *Nano letters*, vol. 6, 2006, p. 552.

[82] A. Dupparé et D. Ristau, « Optical interference coatings 2007 measurement problem », *Appl. Opt.*, vol. 47, 2008, p. C179.

[83] D. D Smith, Y. Yoon, R. W. Boyd, J. K. Campbell, L. A. Baker, R. M. Crooks et M. George, « Z-scan measurement of the nonlinear absorption of a thin gold film », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, 1999, p. 6200.

[84] V. V. Kruglyak, R. J. Hicken, M. Ali, B. J. Hickey, A. T. G. Pym et B. K. Tanner, « Ultrafast third-order optical nonlinearity of noble and transition metal thin films », *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, vol. 7, 2005, p. S235.

[85] P. Wang, Y. Lu, L. Tang, J. Zhang, H. Ming, J. Xie, F.-H. Ho, H.-H. Chang, H.-Y. Lin et D.-P. Tsai, « Surface-enhanced optical nonlinearity of a gold film », *Opt. Commun.*, vol. 229, 2004, p. 425.

[86] M. Sheik-Bahae et M. P. Hasselbeck, *Chapter 17 of OSA Handbook of Optics, Vol IV.* OSA, 2000.

[87] D. Kovsh, S. Yang, D. J. Hagan et E. W. Van Stryland, « Nonlinear optical propagation for optical limiting », *Appl. Opt.*, vol. 38, 1999, p. 5168.

[88] M. Falconieri, « Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers », *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, vol. 1, 1990, p. 662.

[89] M. Rashidi-Huyeh et B. Palpant, « Thermal response of nanocomposite materials under pulsed laser excitation », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, 2004, p. 4475.

[90] D. Compton, L. Cornish et E. van der Lingen, « The third order nonlinear optical properties of gold nanoparticles in glasses, part II », *Gold Bull.*, vol. 36, 2003, p. 51.

[91] M. W. Bender, D. D. Smith, R. Xiao, S. Sarkisov, D. A. Gregory et R. W. Boyd, « Z-scan measurements of Au/SiO_2 composite films », *IEEE*, 1998.

[92] N. Pinçon, B. Palpant, D. Prot, E. Charron et S. Debrus, « Third-order nonlinear optical responses of Au :SiO_2 thin films : influence of gold nanoparticle concentration and morphologic parameters », *Eur. Phys. J. D*, vol. 19, 2002, p. 395.

[93] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, K. Fujii, K. Hayakawa et M. Satou, « Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, 1994, p. 3075.

[94] Y. Hamanaka, K. Fukuta, A. Nakamura, L. M. Liz-Marzan et P. Mulvaney, « Enhancement of third-order nonlinear optical susceptibilities in silica-capped Au nanoparticle films with very high concentrations », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, 2004, p. 4938.

[95] H.-S. Jun, K.-S. Lee, S.-H. Yoon, T. S. Lee, I. H. Kim, J.-H. Jeong, B. Cheong, D. S. Kim, K. M. Cho et W. M. Kim, « 3rd order nonlinear optical properties of Au : SiO_2 nanocomposite films with varying Au particle size », *Phys. stat. sol.*, vol. 203, 2006, p. 1211.

[96] H. B. Liao, W. Wen et G. K. L. Wong, « Preparation and characterization of Au/SiO_2 multilayer composite with nonspherical Au particles », *Appl. Phys. A*, vol. 80, 2005, p. 861.

[97] S. Qu, C. Zhao, X. Jiang, G. Fang, Y. Gao, H. Zeng, Y. Song, J. Qui, C. Zhu et K. Hirao, « Optical nonlinearities of space selectively precipated Au nanoparticles inside glasses », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 368, 2003, p. 352.

[98] R. Philip, G. Ravindra Kumar, N. Sandhyaranu et T. Pradeep, « Picosecond optical nonlinearity in monolayer-protected gold, silver and gold-silver alloy nanoclusters », *Phys. Rev. B*, vol. 62, 2000, p. 13160.

[99] C.-J. Zhao, S.-L. Qu, Y.-C. Gao, Y.-L. Song, J.-R. Qiu et C.-S. Zhu, « Preparation and nonlinear optical properties of Au colloid », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 20, 2003, p. 1752.

[100] M. J. Bloemer, J. W. Haus et P. R. Ashley, « Degenerate four-wave mixing in colloidal gold as function of particle size », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 7, 1990, p. 790.

[101] H. I. Elim, J. Yang, J. Y. Lee, J. Mi et W. Ji, « Observation of saturable absorption and reverse saturable absorption at longitudinal plasmon resonance in gold nanorods », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, 2006, p. 083107.

[102] L. François, M. Mostafavi, J. Belloni, J.F. Delouis, J. Delaire et P. Feneyrou, « Optical limitation induced by gold clusters : 1. Size effect », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, 2000, p. 6133.

[103] M. Pelton, M. Liu, S. Park, N. F. Scherer et P. Guyot-Sionnest, « Ultrafast resonant optical scattering from single gold nanorods : large nonlinearities and plasmon saturation », *Phys. Rev. B*, vol. 73, 2006, p. 155419.

[104] K. Puech, W. Blau, A. Grund, C. Bubeck et G. Cardenas, « Picosecond degenerate four-wave mixing in colloidal solutions of gold nanoparticles at high repetition rates », *Opt. Lett.*, vol. 20, 1996, p. 1613.

[105] S. Qu, Y. Song, C. Du, Y. Wang, Y. Gao, S. Liu, Y. Li et D. Zhu, « Nonlinear optical properties in three novel nanocomposites with gold nanoparticles », *Opt. Commun.*, vol. 196, 2001, p. 317.

[106] H. Fang, C. Du, S. Qu, Y. Li, Y. Song, H. Li, H. Liu et D. Zhu, « Self-assembly of the [60]fullerene-substituted oligopyridines on the Au nanoparticles and the optical nonlinearities of the nanoparticles », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 364, 2002, p. 290.

[107] S. Qu, C. Du, Y. Song, Y. Wang, Y. Gao, S. Liu, Y. Li et D. Zhu, « Optical nonlinearities and optical limiting properties in gold nanoparticles protected by ligands », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 356, 2002, p. 403.

[108] Y. Wang, X. Xie et T. Goodson III, « Enhanced third-order nonlinear optical properties in dendrimer-metal nanocomposites », *Nano Letters*, vol. 5, 2005, p. 2379.

[109] R. West, Y. Wang et T. Goodson, « Nonlinear absorption properties in novel gold nanostructured topologies », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, 2003, p. 3419.

[110] Y. Yang, M. Hori, T. Hayakawa et M. Nogami, « Self-assembled 3-dimensional arrays of Au@SiO_2 core-shell nanoparticles for enhanced optical nonlinearties », *Surf. Sci.*, vol. 579, 2005, p. 215.

[111] Y. Yang, M. Nogami, J. Shi, H. Chen, G. Ma et S. Tang, « Enhancement of third-order optical nonlinearities in 3-dimensional films of dielectric shell capped Au composite nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, 2005, p. 4865.

[112] M. Danckwerts et L. Novotny, « Optical frequency mixing in coupled gold nanoparticles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, 2007, p. 026104.

[113] D. J. Chen, S. Ding, J. B. Han, H. J. Zhou, S. Xiao, G. G. Xiong et Q. Q. Wang, « A sign alternation of nonlinear absorption in gold composite films in Z-scan », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 22, 2005, p. 2286.

[114] M. Kyoung et M. Lee, « Z-scan studies on the third-order optical nonlinearity of Au nanoparticles embedded in TiO_2 », *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 21, 2000, p. 26.

[115] S. W. Yu, H. B. Liao, W. J. Wen et G. K. L. Wong, « Au/TiO_2/SiO_2 sandwich multilayer composite films with large nonlinear optical susceptibility », *Opt. Mat.*, vol. 27, 2005, p. 1433.

[116] H. B. Liao, W. Lu, W. Wen et G. K. L. Wong, « Optical characteristics of gold nanoparticles-doped multilayer thin film », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 22, 2005, p. 1923.

[117] H. B. Liao, R. F. Xiao, J. S. Fu et G. K. L. Wong, « Large third-order nonlinear susceptibility of Au-Al_2O_3 composite films near the resonant frequency », *Appl. Phys. B*, vol. 65, 1997, p. 673.

[118] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, A. L. Stepanov, C. Marques, R. C. da Silva et E. Alves, « Application of RZ-scan technique for investigation of nonlinear

refraction of sapphire doped with Ag, Cu, and Au nanoparticles », *Opt. Commun.*, vol. 253, 2005, p. 205.

[119] W. Wang, G. Yang, Z. Chen, H. Lu, Y. Zhou, G. Yang et X. Kong, « Nonlinear refraction and saturable absorption in Au :$BaTiO_3$ composite films », *Appl. Opt.*, vol. 42, 2003, p. 5591.

[120] A. I. Ryasnyanskiy, B. Palpant, S. Debrus, U. Pal et A. L. Stepanov, « Optical nonlinearities of Au nanoparticles embedded in a zinc oxide matrix », *Opt. Commun.*, vol. 273, 2007, p. 538.

[121] H. Shen, B.-L. Cheng, G.-W. Lu, W.-T. Wang, D.-Y. Guan, Z.-H. Chen et G.-Z. Yang, « Nonlinear optical properties of Au/PVP composite thin films », *Chin. Phys.*, vol. 14, 2005, p. 1915.

[122] H. Shen, B.-L. Cheng, G.-W. Lu, D.-Y. Guan, Z.-H. Chen et G.-Z. Yang, « Picosecond nonlinear optical responses of Au/PVP composite films », *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 39, 2006, p. 233.

[123] B. Karthikeyan, M. Anija et R. Philip, « In situ synthesis and nonlinear optical properties of Au : Ag nanocomposite polymer films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, 2006, p. 053104–1.

[124] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, A. L. Stepanov et T. Usmanov, « Saturated absorption and nonlinear refraction of silicate glasses doped with silver nanoparticles at 532 nm », *Opt. and Quantum Elect.*, vol. 36, 2004, p. 949.

[125] G. De Marchi, F. Gonella, P. Mazzoldi, G. Battaglin, E. J. Knystautas et C. Meneghini, « Non-linear glasses by metal cluster formation : synthesis and properties », *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 196, 1996, p. 79.

[126] K. Uchida, S. Kaneyko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara et A. J.Ikushima, « Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles disper-

sed in glass : copper and silver particles », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 11, 1994, p. 1236.

[127] M. Kyoung et M. Lee, « Nonlinear absorption and refractive index measurements of silver nanorods by the Z-scan technique », *Opt. Commun.*, vol. 171, 1999, p. 145.

[128] C.-F. Zhang, G.-J. You, Z.-W. Dong, Y. Liu, G.-H. Ma et S.-X. Qian, « Off-resonant third-order optical nonlinearity of an Ag :TiO_2 composite film », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 22, 2005, p. 475.

[129] C. Zhang, Y. Liu, G. You, B. Li, J. Shi et S. Qian, « Ultrafast nonlinear optical response of Au :TiO_2 composite nanoparticle films », *Physica B*, vol. 357, 2005, p. 334.

[130] P. Zhou, G. J. You, Y. G. Li, T. Han, S. Y. Wang, L. Y. Chen, Y. Liu et S. X. Qian, « Linear and ultrafast nonlinear optical response of Ag :Bi_2O_3 composite films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, 2003, p. 3876.

[131] H. I. Elim, W. Ji, M.-T. Ng et J. J. Vittal, « $AgInSe_2$ nanorods : a semiconducting material for saturable absorber », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 2007, p. 033106–1.

[132] D. Guan, Z. Chen, W. Wang, H. Lu, Y. Zhou, K.-J. Jin et G. Yang, « Enhancement of optical nonlinearity in Ag : $BaTiO_3$ composite films by applying an electric field during growth », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 22, 2005, p. 1949.

[133] R. Zong, J. Zhou, Q. Li, L. Li, W. Wang et Q. Chen, « Linear and nonlinear optical properties of Ag nanorods/AAM composite films », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 398, 2004, p. 224.

[134] R. Song, D. Guan, L. Ma et Z. Cao, « Exceptionally large third-order optical susceptibility in Ag :$SrBi_2Nb_2O_9$ », *Mat. Lett.*, vol. 61, 2007, p. 1537.

[135] D. Yu, X. Sun, J. Bian, Z. Tong et Y. Qian, « Gamma-radiation synthesis, characterization and nonlinear optical properties of highly stable colloidal silver nanoparticles in suspensions », *Physica E*, vol. 23, 2004, p. 50.

[136] I.-Y. Sandy Lee, H. Suzuki, K. Ito et Y. Yasuda, « Surface-enhanced fluorescence and reverse saturable absorption on silver nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, 2004, p. 19368.

[137] W. Gang, Z. Yu, C. Yiping, D. Muyun et L. Mi, « Study of the non-linear refraction of silver nanoparticles with aggregation effect », *Opt. Commun.*, vol. 249, 2005, p. 311.

[138] Y. Gao, X. Zhang, Y. Li, H. Liu, Y. Wang, Q. Chang, W. Jiao et Y. Song, « Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles », *Opt. Commun.*, vol. 251, 2005, p. 429.

[139] R. Polloni, B. F. Scremin, P. Calvelli, E. Cattaruzza, G. Battaglin et G. Mattei, « Metal nanoparticles-silica composites : Z-scan determination of non-linear refractive index », *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 322, 2003, p. 300.

[140] Y. H. Wang, C.Z. Jiang, F. Ren, Q. Q. Wang, D. J. Chen et D. J. Fu, « Effect of thermal treatments on third-order nonlinear optical properties of hollow Cu nanoclusters », *Physica E*, vol. 33, 2006, p. 244.

[141] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, A. L. Stepanov et T. Usmanov, « Saturated absorption and reverse saturated absorption of Cu :SiO_2 at λ=532 nm », *Phys. Stat. Sol. B*, vol. 241, 2004, p. R1.

[142] J. M. Ballesteros, R. Serna, J. Solis, C. N. Afonso, A. K. Petford-Long, D. H. Osborne et R. F. Haglund Jr., « Pulsed laser deposition of Cu :Al_2O_3 nanocrystal thin films with high third-order optical susceptibility », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, 1997, p. 2445.

[143] J. M. Ballesteros, J. Solis, R. Serna et C. N. Afonso, « Nanocrystal size dependence of the third-order nonlinear optical response of Cu :Al_2O_3 thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, 1999, p. 2791.

[144] A. Ryasnyanskiy, B. Palpant, S. Debrus, R. Ganeev, A. Stepanov, N. Can, C. Buchal et S. Uysal, « Nonlinear optical absorption of ZnO doped with copper nanoparticles in the picosecond and the nanosecond pulser laser field », *Appl. Optics*, vol. 44, 2006, p. 2639.

[145] Y. Takeda, J. Lu O. A. Plaksin, K. Kono, H. Amekura et N. Kishimoto, « Control of optical nonlinearity of metal nanoparticle composites fabricated by negative ion implantation », *Thin Solid Films*, vol. 464, 2004, p. 483.

[146] A. I. Ryasnyanskiy, B. Palpant, S. Debrus, R. I. Khaibullin et A. L. Stepanov, « Nonlinear optical properties copper nanoparticles synthesized in indium tin oxide matrix by ion implantation », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 23, 2006, p. 1348.

[147] M. Ohring, *Materials science of thin films.* Academic Press, 2002.

[148] R. Verhnes, *Fabrication et analyse de revêtements de nitrure de silicium déposés par plasma pour de nouvelles applications optiques.* Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2006.

[149] G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada et A. Miotello, « Two stages in the kinetics of gold cluster growth in ion-implanted silica during isothermal annealing in oxidizing atmosphere », *J. Appl. Phys.*, vol. 92, 2002, p. 4249.

[150] A. Miotello, G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi et C. Sada, « Clustering of gold atoms in ion-implanted silica after thermal annealing in different atmospheres », *Phys. Rev. B*, vol. 63, 2001, p. 075409.

[151] L. J. Lewis, P. Jensen et J. L. Barrat, « Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters », *Phys. Rev. B*, vol. 56, 1997, p. 2248.

[152] C. D'Orléans, J. P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller et M. Richard-Plouet, « Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions », *Phys. Rev. B*, vol. 67, 2003, p. 220101.

[153] C. D'Orléans, *Élaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie.* Thèse de doctorat, Université Louis-Pasteur Strasbourg, 2003.

[154] S. Klaumünzer, « Modification of nanostructures by high energy ion beams », *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, vol. 244, 2006, p. 1.

[155] T. van Dillen, A. van Blaaderen et A. Polman, « Shaping colloidal assemblies », *Mater. Today*, July/August 2004, p. 40.

[156] A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C. E. Roman-Velazquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodriguez-Fernandez, J. A. Seman et C. Noguez, « Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation », *Phys. Rev. B*, vol. 74, 2006, p. 245425.

[157] H. A. Macleod, *Thin-film optical filters.* Institute of Physics Publishing, 2001.

[158] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan et E. W. Van Stryland, « Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam », *IEEE J. Quant. Elec.*, vol. 26, 1990, p. 760.

[159] J. Perrin, B. Despax et E. Kay, « Optical properties and microstructure of gold-fluorocarbon-polymer composite films », *Phys. Rev. B*, vol. 32, 1985, p. 719.

[160] B. Abeles dans *Applied solid state science : Advances in materials and device research* (R. Wolfe, éd.), Academic Press, New York, 1976, p. 1.

[161] D. Yelin, D. Oron, S. Thiberge, E. Moses et Y. Silderberg, « Multiphoton plasmon-resonance microscopy », *Opt. Express*, vol. 11, 2003, p. 1385.

[162] A. Liebsch, « Surface-plasmon dispersion and size depedence of Mie resonance : silver versus simple metals », *Phys. Rev. B*, vol. 48, 1993, p. 11317.

[163] V. Kresin, « Collective resonances in silver clusters : Role of d electrons and the polarization-free surface layer », *Phys. Rev. B*, vol. 51, 1995, p. 1844.

[164] J. P. Biersack et L. Haggmark, « A Monte Carlo program for the transport of energetic ions in amorphous targets », *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 174, 1980, p. 257.

[165] J. F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Pergamon Press, 1985.

[166] E. Cattaruzza, G. Battaglin, P. Calvelli, F. Gonella, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, S. Padovani, R. Polloni, C. Sada, B.F. Scremin et F. D'Acapito, « Fast nonlinear refractive index of pure and alloy metallic nanoclusters in silica glass », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, 2003, p. 1203.

[167] B. K. Canfield, S. Kujula, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen et M. Kauranen, « Polarization effect in the linear and nonlinear optical responses of gold nanoparticle arrays », *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, vol. 7, 2005, p. S110.

[168] A. G. Rozhin, Y. Sakakibara, H. Kataura, S. Matsuzaki, K. Ishida, Y. Achiba et M. Tokumoto, « Anisotropic saturable absorption of single-wall carbon nanotubes aligned in polyvinyl alcohol », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 405, 2005, p. 288.

[169] M. D. McMahon, R. Lopez, R. F. Haglund, E. A. Ray et P. H. Bunton, « Second-harmonic generation from arrays of symmetric gold nanoparticles », *Phys. Rev. B*, vol. 73, 2006, p. 041401–1.

[170] P. N. Butcher, *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1990.

[171] X. C. Jiang, A. Brioude et M. P. Pileni, « Gold nanorods : limitation on their synthesis and optical properties », *Colloids and Surf. A*, vol. 277, 2006, p. 201.

[172] R. Atkinson, W. R. Hendren, G. A. Wurtz, W. Dickson, A. V. Zayats, P. Evans et R. J. Pollard, « Anisotropic properties of arrays of gold nanorods embedded in alumina », *Phys. Rev. B*, vol. 73, 2006, p. 235402.

[173] J. W. Haus, R. Inguva et C. M. Bowden, « Effective-medium theory of nonlinear ellipsoidal composites », *Phys. Rev. A*, vol. 40, 1989, p. 5729.

[174] S. Giordano, « Effective medium theory for dispersions of dielectric ellipsoids », *J. Electrost.*, vol. 58, 2003, p. 59.

[175] D. E. Aspnes, E. Kinsbron et D. D. Bacon, « Optical properties of Au : sample effects », *Phys. Rev. B*, vol. 21, 1980, p. 3290.

[176] M. L. Thèye, « Investigation of the optical properties of Au by means of semi-transparent films », *Phys. Rev. B*, vol. 2, 1970, p. 3060.

[177] M. J. Weber, *Handbook of Optical Materials.* CRC Press, 2003.

[178] P. B. Johnson et R. W. Christy, « Optical constants of the noble metals », *Phys. Rev. B*, vol. 6, 1972, p. 4370.

[179] D. D Smith, G. Fischer, R. W. Boyd et D. A. Gregory, « Cancellation of photoinduced absorption in metal nanoparticle composites through a counterintuitive consequence of local field effects », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, 1997, p. 1625.

[180] Y. Xia et N. J. Halas, « Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures », *MRS Bull.*, vol. 30, 2005, p. 338.

[181] C. L. Nehl, H. Liao et J. H. Hafner, « Optical properties of star-shaped gold nanoparticles », *Nano Letters*, vol. 6, 2006, p. 683.

[182] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz et R. P. Van Duyne, « Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms », *Nano Letters*, vol. 6, 2006, p. 2060.

[183] K. L. Shuford, M. A. Ratner et G. C. Schatz, « Multipolar excitation in triangular nanoprisms », *J. Chem. Phys.*, vol. 123, 2005, p. 114713.

[184] T. C. R. Rochan, H. Winnischofer, E. Westphal et D. Zanchet, « Formation kinetics of silver triangular nanoplates », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, 2007, p. 2885.

[185] A. Dmitriev, T. Pakizeh, M. Käll et D. S. Sutherland, « Gold-silica-gold nanosandwiches : tunable bimodal plasmonic resonators », *Small*.

[186] V. M. Shalaev et S. Kawata, *Nanophotonics with surface plasmons*. Elsevier, 2007.

[187] E. Kretschmann, *Untersuchungen zur Anregung und Streuung von Oberflächenplasmaschwingungen an Silberschichten*. Thèse de doctorat, Universität Hamburg, 1972.

[188] T. Swanson *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, vol. 1, 1953, p. 33.

ANNEXE I

Senseurs fabriqués à partir d'or ou de nanocomposites à base d'or

Les senseurs basés sur le phénomène de plasmons de surface sont séparés en 2 grandes catégories : 1) les senseurs 2D basés sur la propagation de plasmons à l'interface entre une couche métallique et le milieu de détection et 2) les senseurs fabriqués à partir de nanoparticules métalliques. Le principe de base du fonctionnement de ces 2 catégories de senseurs est le même (exploitation de la condition de résonance SPR), mais leurs utilisations diffèrent à cause de leurs différents modes plasmoniques. Les conditions de résonance correspondantes aux deux géométries sont très différentes comme on peut le constater dans les tableaux 2.2 (section 2.1.6) et I.1.

La prochaine section donne le détail mathématique expliquant la condition de résonance des senseurs 2D. Nous passerons ensuite brièvement en revue le fonctionnement de quelques senseurs SPR qu'il est possible de fabriquer. Le lecteur intéressé par de plus amples détails est invité à consulter le chapitre sur les senseurs SPR écrit par T.A. Klar dans le livre édité par Shalaev et Kawata [186].

Tableau I.1 – Condition de résonance pour une nanoparticule et une interface.

Géométrie	Condition de résonance
Interface (2D)	$\Re e\{\epsilon_m\} + \epsilon_d = 0$
Nanoparticule	$\Re e\{\epsilon_m\} + 2\epsilon_d = 0$

I.1 Condition de propagation d'un plasmon à l'interface métal/ diélectrique

En utilisant un système de coordonnées telles que z est selon la direction perpendiculaire à l'interface et que x est selon la direction de propagation de l'onde de surface, les conditions de continuité à l'interface sont les suivantes :

$$\vec{k}_d^x = \vec{k}_m^x, \tag{I.1}$$

et

$$\vec{k}_d^z \epsilon_m = \vec{k}_m^z \epsilon_d. \tag{I.2}$$

Ces conditions doivent être respectées afin de satisfaire les conditions frontières des champs électriques et magnétiques. Dans ces équations, $\vec{k}_d^z$, $\vec{k}_m^z$, $\vec{k}_d^x$ et $\vec{k}_m^x$ sont respectivement le vecteur d'onde selon z et selon x du diélectrique (d) et du métal (m). Les vecteurs d'onde doivent aussi satisfaire les équations de propagation de la lumière :

$$(\vec{k}_d^x)^2 + (\vec{k}_d^z)^2 = \epsilon_d (\frac{\omega}{c})^2 \tag{I.3}$$

et

$$(\vec{k}_m^x)^2 + (\vec{k}_m^z)^2 = \epsilon_m (\frac{\omega}{c})^2. \tag{I.4}$$

La combinaison de ces équations permet d'obtenir la relation de dispersion des plasmons de surface :

$$\vec{k}_{\parallel} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}. \tag{I.5}$$

Cette dernière équation implique une restriction importante sur les valeurs de la constante de propagation à une interface métal/diélectrique. Une des conséquences importantes de cette équation est l'impossibilité d'exciter un plasmon de surface se propageant à l'interface d'un métal et d'un diélectrique à partir d'une onde incidente

dans l'air. Il faut alors avoir recours à une configuration plus complexe comme, par exemple, un prisme en configuration de Kretschmann [187]. Le cas des nanoparticules est plus simple. En effet, dans ce cas, les plasmons sont localisés, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de propagation à proprement parler. Le plasmon occupe l'ensemble du volume de la nanoparticule et peut donc ainsi être excité par une onde incidente provenant de n'importe quelle direction, et ce, sans condition particulière sur la direction du vecteur d'onde. On remarquera que pour $\Re e\{\epsilon_m\} + \epsilon_d = 0$, la constante de propagation est infinie.

I.2 Changement de constante diélectrique du milieu environnant

Le principe de base de la majorité des senseurs SPR repose sur un changement de la constante diélectrique du milieu environnant. Simplement, la condition de résonance (voir tableau I.1) change lorsque l'on modifie la valeur de la constante diélectrique de l'environnement immédiat des nanoparticules. Cela a pour effet de déplacer la bande d'absorption vers le rouge (longueurs d'onde supérieures) si l'indice environnant augmente et vers le bleu (longueurs d'onde plus courtes) dans le cas contraire. En pratique, on fonctionnalise habituellement les nanoparticules d'or (ou la surface) à l'aide d'un groupement actif qui pourra se lier à la molécule et/ou au groupement à détecter. Lorsque le groupement à détecter est présent, il s'accroche au groupement de fonctionnalisation et change l'environnement diélectrique de l'or provoquant le changement d'absorption détectable.

I.3 Utilisation de nanoparticules métalliques comme marqueurs

Il est possible de tirer bénéfice des caractéristiques de la résonance SPR pour l'utilisation des nanoparticules comme marqueurs. Dans ce cas, les particules sont utilisées

comme agent contrastant dans une technique d'imagerie. Le principe est généralement assez simple : des particules métalliques sont fonctionnalisées à l'aide d'un groupement actif. Les particules ainsi fonctionnalisées se greffent sur la surface à détecter ou s'assemblent sur une surface en emprisonnant au passage l'élément à détecter. On peut aussi se servir de la condition de résonance SPR pour chauffer localement l'élément auquel les particules s'attachent, et éventuellement, détruire des éléments nuisibles tels que des cellules cancéreuses.

I.4 Nanoparticules couplées

Lorsque deux ou plusieurs nanoparticules sont situées les unes des autres à une distance inférieure au diamètre d'une nanoparticule, le spectre d'absorption est différent de celui obtenu pour des particules individuelles. En effet, lorsque les nanoparticules sont très près les unes des autres, les plasmons peuvent se propager d'une particule à l'autre. De façon effective, le spectre observé est équivalent à celui d'une particule de taille correspondant à la taille de la pseudo-structure créée. Par exemple, deux particules sphériques approchées résulteront en un spectre d'absorption montrant une bande d'absorption correspondant au rayon des nanoparticules individuelles et une seconde bande correspondant à une particule effective d'un rayon égal au double du rayon des nanoparticules. Le spectre observé sera donc très similaire à celui d'une particule ellipsoïdale de petit axe de longueur égale au rayon des particules sphériques individuelles et de grand axe égal à deux fois leur rayon.

Dans le contexte des senseurs, il est possible de fonctionnaliser la surface des nanoparticules à l'aide de deux oligonucléotides différents non-complémentaires entre eux, mais complémentaires avec la séquence d'ADN à détecter. Lorsque la séquence à détecter est présente dans l'échantillon, les nanoparticules s'assemblent et le spectre d'absorption change. On peut ainsi détecter une séquence prédéterminée d'ADN.

I.5 Utilisation du spectre diffusé

L'utilisation du spectre diffusé plutôt que l'utilisation du spectre d'absorption présente un avantage majeur. En effet, un changement de l'intensité transmise doit être détecté par rapport à une lumière de fond importante. Au contraire, dans le cas du spectre diffusé, l'intensité de fond est presque nulle. Il est aussi possible de tirer avantage des changements de distribution angulaire de la diffusion lors de la détection.

I.6 Diffusion Raman SERS, de l'anglais Surface-enhanced Raman scattering)

Les nanoparticules peuvent aussi être utilisées afin d'améliorer le rendement de la diffusion Raman. Pour ce faire, on bénificie de l'effet SPR qui a pour conséquence de dramatiquement augmenter le champ local dans le voisinage approché d'une structure métallique. Dans ce cas, l'amplification du signal Raman (G_{SERS}) est donnée par

$$G_{\mathrm{SERS}} = \left|\frac{E_{\mathrm{ill}}}{E^0_{\mathrm{ill}}}\right|^2 \left|\frac{E_{\mathrm{Raman}}}{E^0_{\mathrm{Raman}}}\right|^2 \tag{I.6}$$

où E^0_{ill}, E^0_{Raman} sont les champs d'illumination et de diffusion Raman sans la structure métallique et E_{ill}, E_{Raman} sont le champ correspondant en présence de la structure métallique.

ANNEXE II

Propriétés diverses de l'or

Dans cette courte annexe, nous présentons différentes propriétés (physiques, atomiques, électroniques, mécaniques et thermiques) de l'or. Ces valeurs sont données pour de l'or massique.

Tableau II.1 – Propriétés diverses de l'or.

Propriétés	Valeurs
Numéro atomique	79
Poids atomique	196.966569 g
Rayon atomique	135-174 pm
Densité (forme massique)	19300 kg/m^3
Vitesse du son	1740 m/s
Module de Young	78 Gpa
Coefficient de Poisson	0.44
Résistivité électrique	2.2 x 10^{-8} Ωm
Point de fusion	1337.33 K
Point d'ébullition	3129 K
Conductivité thermique	320 W/mK
Coefficient d'expansion thermique	14.2 x 10^{-6}/K
Enthalpie de fusion	12.5 kJ/mol
Enthalpie d'évaporation	330 kJ/mol
Capacité calorifique	25.42 J/(mol K)
Structure cristalline	CFC
Paramètre de maille	4.0782 Å
Configuration électronique	[Xe].4f^{14}.5d^{10}.6s^{1}

ANNEXE III

Propriétés optiques de l'or, de l'argent et du cuivre

Les propriétés optiques (n et k) de l'or, de l'argent et du cuivre telles que répertoriées par Palik *et al.* [53] sont présentées dans cette annexe (tableaux III.1, III.2 et III.3). $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ et $\Im\mathrm{m}\{\epsilon_m\}$ sont calculés par les équations suivantes :

$$\Re e\left\{\epsilon_m\right\} = n^2 - k^2 \tag{III.1}$$

$$\Im m\left\{\epsilon_m\right\} = 2nk. \tag{III.2}$$

Les données valeurs de $\Re e\left\{\epsilon_m\right\}$ et $\Im m\left\{\epsilon_m\right\}$ calculées sont représentées graphiquement pour chaque métal (voir figures III.1, III.2, III.3, III.4, III.5 et III.6). La valeur de $\Re e\left\{\epsilon_m\right\}$ de chaque métal a été modélisée par un polynôme d'ordre 6 (ces polynômes sont donnés au tableau III.4). Les données présentées ici ont été utilisées pour tracer certains graphiques du chapitre 2.

III.1 Propriétés optiques de l'or

Tableau III.1 – Propriétés optiques de l'or tirées de Palik.

λ (nm)	n	k	$\Re e\{\epsilon_m\}$	$\Im m\{\epsilon_m\}$
302.4	1.812	1.920	-0.403056	6.95808
310.0	1.830	1.916	-0.322156	7.01256
317.9	1.840	1.904	-0.239616	7.00672
326.3	1.824	1.878	-0.199908	6.850944
335.1	1.798	1.860	-0.226796	6.68856
344.4	1.766	1.846	-0.28896	6.520072
354.2	1.740	1.848	-0.387504	6.43104
364.7	1.716	1.862	-0.522388	6.390384
375.7	1.696	1.906	-0.75642	6.465152
387.5	1.674	1.936	-0.94582	6.481728
400.0	1.658	1.956	-1.076972	6.486096
413.3	1.636	1.958	-1.157268	6.406576
427.5	1.616	1.940	-1.152144	6.27008
442.8	1.562	1.904	-1.185372	5.948096
459.2	1.426	1.846	-1.37424	5.264792
476.9	1.242	1.796	-1.683052	4.461264
495.9	0.916	1.840	-2.546544	3.37088
516.6	0.608	2.120	-4.124736	2.57792
539.1	0.402	2.540	-6.289996	2.04216
563.6	0.306	2.880	-8.200764	1.76256
590.4	0.236	2.970	-8.765204	1.40184
619.9	0.194	3.060	-9.325964	1.18728
652.6	0.166	3.150	-9.894944	1.0458
688.8	0.160	3.800	-14.4144	1.216
729.3	0.164	4.350	-18.895604	1.4268
774.9	0.174	4.860	-23.589324	1.69128
826.6	0.188	5.390	-29.016756	2.02664
885.6	0.210	5.880	-34.5303	2.4696

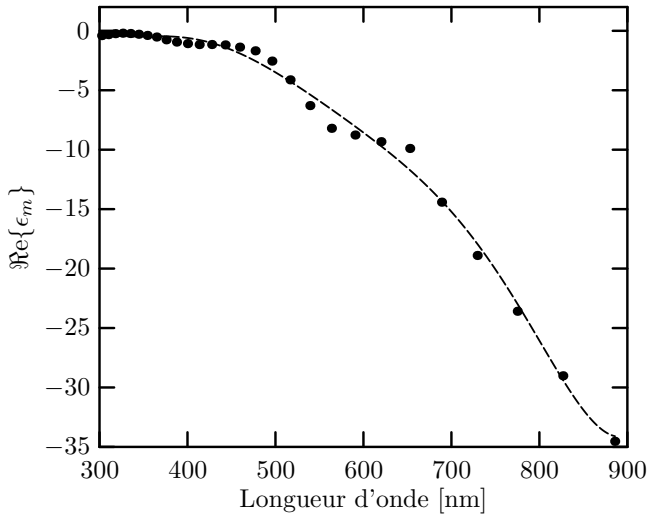

Figure III.1 – $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ de l'or tracé à partir des données du tableau III.1. Le trait pointillé est une modélisation par un polynôme d'ordre 6 recensé dans le tableau III.4.

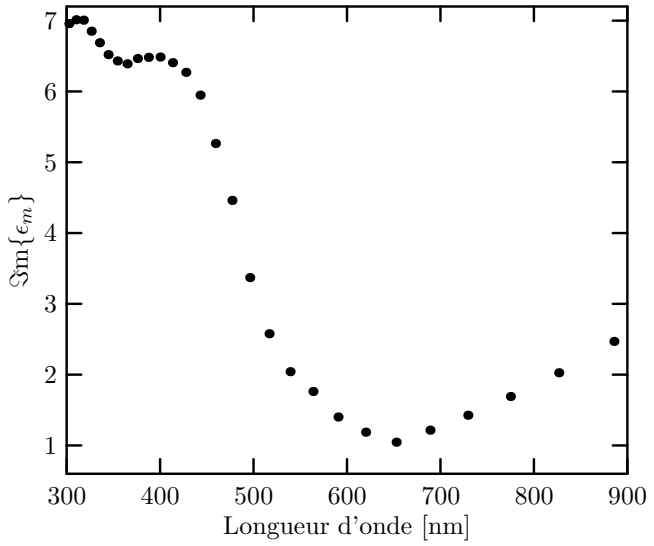

Figure III.2 – $\Im\mathrm{m}\{\epsilon_m\}$ de l'or à partir des données du tableau III.1.

III.2 Propriétés optiques de l'argent

Tableau III.2 – Propriétés optiques de l'argent tirées de Palik.

λ (nm)	n	k	$\Re e\{\epsilon_m\}$	$\Im m\{\epsilon_m\}$
302.4	1.496	0.882	1.460092	2.638944
306.1	1.432	0.766	1.463868	2.193824
310.0	1.323	0.647	1.33172	1.711962
311.5	1.246	0.586	1.20912	1.460312
313.9	1.149	0.540	1.028601	1.24092
315.5	1.044	0.514	0.82574	1.073232
317.9	0.932	0.504	0.614608	0.939456
319.5	0.815	0.526	0.387549	0.85738
322.0	0.708	0.565	0.182039	0.80004
323.7	0.616	0.609	0.008575	0.750288
326.3	0.526	0.663	-0.162893	0.697476
330.6	0.371	0.813	-0.523328	0.603246
332.4	0.321	0.902	-0.710563	0.579084
335.1	0.294	0.986	-0.88576	0.579768
339.7	0.259	1.120	-1.187319	0.58016
344.4	0.238	1.240	-1.480956	0.59024
354.2	0.209	1.440	-2.029919	0.60192
364.7	0.186	1.610	-2.557504	0.59892
375.7	0.200	1.670	-2.7489	0.668
387.5	0.192	1.810	-3.239236	0.69504
400.0	0.173	1.950	-3.772571	0.6747
413.3	0.173	2.110	-4.422171	0.73006
427.5	0.160	2.260	-5.082	0.7232
442.8	0.157	2.400	-5.735351	0.7536
459.2	0.144	2.560	-6.532864	0.73728
476.9	0.132	2.720	-7.380976	0.71808
495.9	0.130	2.880	-8.2775	0.7488
516.6	0.130	3.070	-9.408	0.7982
539.1	0.129	3.250	-10.545859	0.8385
563.6	0.120	3.450	-11.8881	0.828
590.4	0.121	3.660	-13.380959	0.88572
619.9	0.131	3.880	-15.037239	1.01656
652.6	0.140	4.150	-17.2029	1.162
688.8	0.140	4.440	-19.694	1.2432
729.3	0.148	4.740	-22.445696	1.40304
774.9	0.143	5.090	-25.887651	1.45574
826.6	0.145	5.500	-30.228975	1.595
885.6	0.163	5.950	-35.375931	1.9397

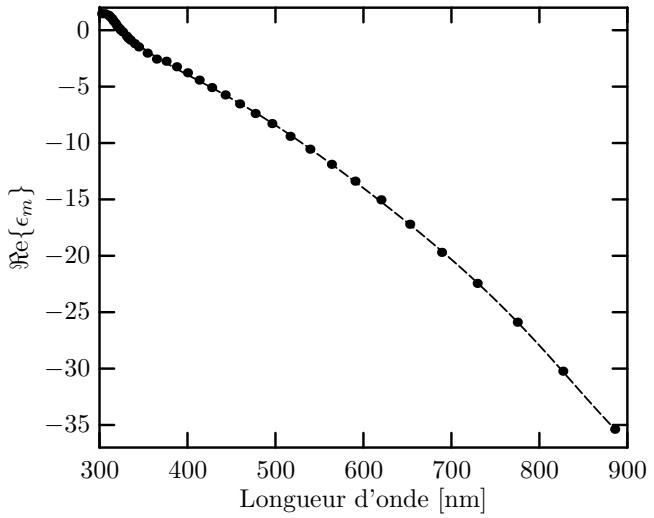

Figure III.3 – $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ de l'argent tracé à partir des données du tableau III.2. Le trait pointillé est une modélisation par un polynôme d'ordre 6 recensé dans le tableau III.4.

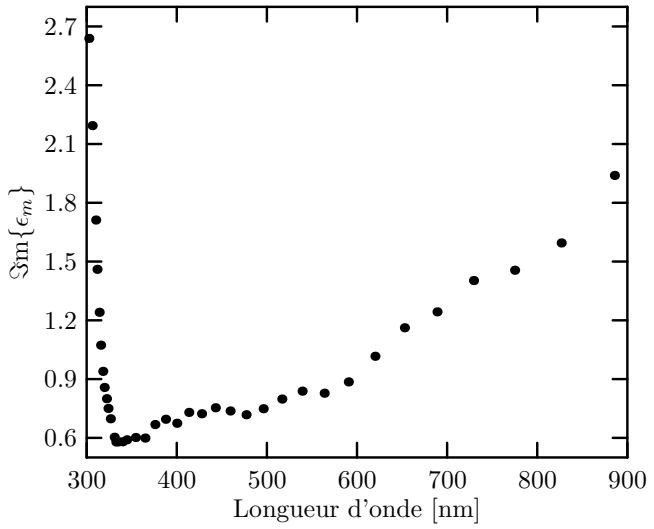

Figure III.4 – $\Im\mathrm{m}\{\epsilon_m\}$ de l'argent à partir des données du tableau III.2.

III.3 Propriétés optiques du cuivre

Tableau III.3 – Propriétés optiques du cuivre tirées de Palik.

λ (nm)	n	k	$\Re e\{\epsilon_m\}$	$\Im m\{\epsilon_m\}$
309.9	1.340	1.72	-1.1628	4.6096
326.3	1.340	1.81	-1.4805	4.8508
344.4	1.310	1.87	-1.7808	4.8994
364.6	1.270	1.95	-2.1896	4.953
387.4	1.180	2.21	-3.4917	5.2156
413.3	1.180	2.21	-3.4917	5.2156
442.8	1.170	2.36	-4.2007	5.5224
476.8	1.150	2.50	-4.9275	5.75
516.6	1.120	2.60	-5.5056	5.824
539.0	1.040	2.59	-5.6265	5.3872
563.5	0.826	2.60	-6.077724	4.2952
590.4	0.468	2.81	-7.677076	2.63016
619.9	0.272	3.24	-10.423616	1.76256
652.5	0.214	3.67	-13.423104	1.57076
670.2	0.215	3.86	-14.853375	1.6598
688.0	0.213	4.05	-16.357131	1.7253
708.4	0.214	4.24	-17.931804	1.81472
729.3	0.223	4.43	-19.575171	1.97578
826.5	0.260	5.26	-27.6	2.7352

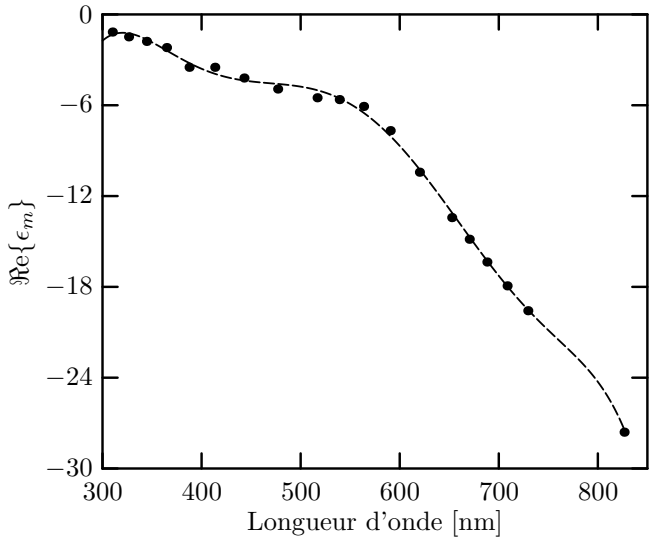

Figure III.5 – $\Re e\{\epsilon_m\}$ du cuivre tracé à partir des données du tableau III.3. Le trait pointillé est une modélisation par un polynôme d'ordre 6 recensé dans le tableau III.4.

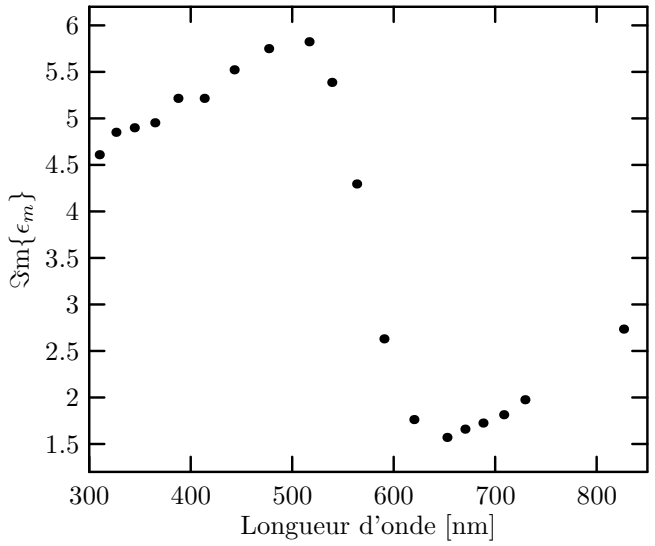

Figure III.6 – $\Im m\{\epsilon_m\}$ du cuivre à partir des données du tableau III.3.

III.4 Équations de modélisation

Tableau III.4 – Équations de modélisation de $\Re\mathrm{e}\{\epsilon_m\}$ pour l'or, pour l'argent et pour le cuivre en fonction de λ.

Matériau	Équation
Au	$2.28799 \times 10^{-14}\lambda^6 - 7.84967 \times 10^{-11}\lambda^5 + 1.09473 \times 10^{-7}\lambda^4$
	$-7.93492 \times 10^{-5}\lambda^3 + 3.13840 \times 10^{-2}\lambda^2 - 6.41272\lambda + 528.977$
Ag	$8.00989 \times 10^{-15}\lambda^6 - 2.96836 \times 10^{-11}\lambda^5 + 4.50273 \times 10^{-8}\lambda^4$
	$-3.57817 \times 10^{-5}\lambda^3 + 1.56626 \times 10^{-2}\lambda^2 - 3.61626\lambda + 345.019$
Cu	$-6.73877 \times 10^{-14}\lambda^6 + 2.27950 \times 10^{-10}\lambda^5 - 3.13184 \times 10^{-7}\lambda^4$
	$+2.23228 \times 10^{-4}\lambda^3 - 8.69975 \times 10^{-2}\lambda^2 + 17.5586\lambda - 1434.70$

ANNEXE IV

Propriétés calculées par le modèle de Drude

Cette annexe contient quelques informations supplémentaires sur le modèle de Drude. On y retrouve l'expression de la partie réelle, de même que celle de la partie imaginaire de la permittivité et la fréquence de résonance associée dans le cadre des théories de milieu effectif.

IV.1 Partie réelle et imaginaire de la permittivité

La permittivité diélectrique d'un métal s'écrit dans le modèle de Drude comme

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \tag{IV.1}$$

avec l'expression pour la partie réelle correspondante,

$$\Re e\{\epsilon_m\} = \frac{\omega^4 + \omega^2\Gamma^2 - \omega_p^2\omega^2}{\omega^4 + \omega^2\Gamma^2}, \tag{IV.2}$$

de même que celle pour la partie imaginaire,

$$\Im m\{\epsilon_m\} = \frac{\omega\omega_p^2\Gamma}{\omega^4 + \omega^2\Gamma^2}. \tag{IV.3}$$

IV.2 Condition de résonance

La condition de résonance donnée par la théorie de Mie et par le modèle de Maxwell-Garnett est la suivante :

$$\Re e\{\epsilon_m\} + 2\epsilon_d = 0. \tag{IV.4}$$

En utilisant les équations de la section précédente, il est possible de calculer la fréquence de résonance. Pour ce faire, on insère l'équation de la partie réelle de la permittivité pour obtenir

$$\frac{\omega_{\text{res}}^4 + \omega_{\text{res}}^2\Gamma^2 - \omega_p^2\omega_{\text{res}}^2}{\omega_{\text{res}}^4 + \omega_{\text{res}}^2\Gamma^2} + 2\epsilon_d = 0. \tag{IV.5}$$

À partir de cette équation, on isole la fréquence de résonance et on obtient :

$$\omega_{\text{res}} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + 2\epsilon_d} - \Gamma^2}. \tag{IV.6}$$

ANNEXE V

Conversion entre les systèmes S.I. et CGS en optique non-linéaire

Deux systèmes d'unités sont principalement utilisés en optique non-linéaire, soit le système international (S.I.) et le système CGS. Ce dernier système est le plus ancien et est encore amplement utilisé dans les publications scientifiques. On le reconnait facilement par l'apparition de la mention ESU pour *electrostatic system of units*. L'utilisation de ces unités est souvent fastidieuse et implique que certaines valeurs comme le χ^2 et le χ^3 sont affectées de la même mention ESU bien que leurs unités soient clairement différentes. Pour ajouter au problème, la conversion entre le système S.I. et le système CGS est pénible et dépend du système de conventions adopté lors du développement en série de la polarisation électrique. À la lumière de ces commentaires, on voit facilement l'intérêt de cette annexe. Un résumé complet de la conversion du système S.I. vers le système CGS est présenté dans le livre de Boyd [57]. Le tableau V.1 permet de relier les différents paramètres dans les deux systèmes d'unités.

Dans le cas pertinent pour cette thèse, on peut écrire les équations de conversion suivantes entre la susceptibilité d'ordre trois dans les deux systèmes [57] :

$$\chi^{(3)}[\text{S.I.}] = 1.3963 \times 10^{-8} \chi^{(3)}[\text{CGS}]. \tag{V.1}$$

Tableau V.1 – Conversion entre le système CGS et le système S.I.[60].

Paramètres	CGS(ESU)	S.I.
V	1 statvolt	2.9979×10^2 V
E	1 statvolt cm^{-1}	2.9979×10^4 Vm^{-1}
P	1 statvolt cm^{-1}	3.3356×10^{-6} Cm^{-2}
$\chi^{(1)}$	1	1.2566×10^1
$\chi^{(2)}$	1 statvolt^{-1} cm	4.1888×10^{-4} mV^{-1}
$\chi^{(3)}$	1 statvolt^{-2} cm^2	1.3963×10^{-8} m^{2}V^{-2}

On peut aussi écrire la conversion entre l'indice non-linéaire et la susceptibilité dans le système CGS. D'abord, le lien entre l'indice non-linéaire et la susceptibilité non-linéaire en S.I. est donné aux équations 2.79 et 2.80. Ceci permet d'écrire que dans le cas d'une faible absorption linéaire k_0 :

$$\Re e\left\{\chi^{(3)}[\text{S.I.}]\right\} = \frac{4}{3} n_0 \bar{n}_2 = \frac{n_0}{3\eta} n_2 \tag{V.2}$$

et

$$\Im m\left\{\chi^{(3)}[\text{S.I.}]\right\} = \frac{4}{3} n_0 \bar{k}_2 = \frac{n_0 \lambda}{12\pi\eta} \alpha_2 \tag{V.3}$$

$$\Re e\left\{\chi^{(3)}[\text{ESU}]\right\} = 6.32 \times 10^4\, n_0^2 n_2\, [\text{m}^2/\text{W}] \tag{V.4}$$

et

$$\Im m\left\{\chi^{(3)}[\text{ESU}]\right\} = 5.03 \times 10^3\, n_0^2 \lambda \alpha_2\, [\text{m/W}]. \tag{V.5}$$

À titre d'exemple, la valeur de $\alpha_2 = -4.8 \times 10^{-2}$ cm/W présentée au chapitre 5 correspond à $\Im m\left\{\chi^{(3)}\right\} = -2.7 \times 10^{-6}$ ESU.

ANNEXE VI

Mesure du paramètre de maille de l'or à l'aide d'un cliché de diffraction

La mesure du paramètre de maille de l'or et des distances inter-plans peut être effectuée à l'aide d'un cliché de diffraction des électrons. On peut voir un exemple d'un tel cliché à la figure VI.1.

Les données calculées pour l'or fabriqué dans cette thèse sont données au tableau VI.1. Les anneaux ont été référencés à l'aide de la base de données X'Pert HighScore et de la référence [188].

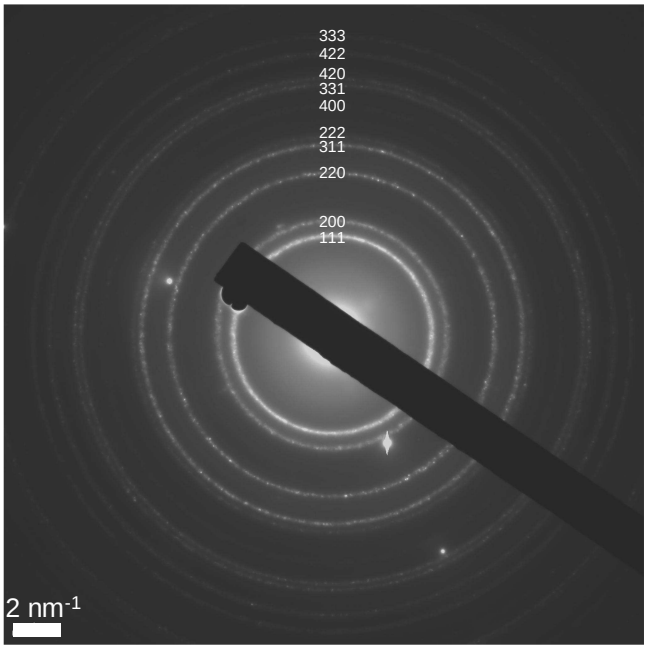

Figure VI.1 – Anneaux de diffraction de l'or tels qu'observés avec une longueur de caméra = 30 cm au microscope électronique en transmission.

Tableau VI.1 – Liste des anneaux de diffraction indexés.

				Référence		Mesurés	Calculés	
#	h	k	l	d(å)	Intensité	R(mm)	d(å)	Erreur(%)
1	1	1	1	2.3550	100	4.4563	2.3483	0.29
2	2	0	0	2.0390	52	5.1010	2.0516	0.62
3	2	2	0	1.4420	32	7.2731	1.4389	0.22
4	3	1	1	1.2300	16	8.5063	1.2303	0.02
5	2	2	2	1.1774	12	8.8987	1.1760	0.12
6	4	0	0	1.0196	6	10.2580	1.0202	0.06
7	3	1	1	0.9358	23	11.1689	0.9370	0.13
8	4	2	0	0.9120	22	11.5052	0.9096	0.26
9	4	2	2	0.8325	23	12.5703	0.8325	0.00
10	3	3	3	-	-	13.3971	0.7811	-