



HAL
open science

Spectroscopie linéaire et ultra-rapide de nanoparticules métalliques : de l'ensemble au nano-objet individuel

Vincent Juvé

► **To cite this version:**

Vincent Juvé. Spectroscopie linéaire et ultra-rapide de nanoparticules métalliques : de l'ensemble au nano-objet individuel. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10163 . tel-00957832

HAL Id: tel-00957832

<https://theses.hal.science/tel-00957832>

Submitted on 11 Mar 2014

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

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

THÈSE DE DOCTORAT présentée à l'Université Claude Bernard Lyon 1

Spécialité Nanophysique

Présentée par

M. Vincent JUVÉ

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1
(arrêté du 7 août 2006)

Spectroscopie linéaire et ultra-rapide de
nanoparticules métalliques :
De l'ensemble au nano-objet individuel

Soutenue le 27 septembre 2011 devant la commission d'examen formée de :

M.	Patrice	Mélinon	Président du jury
Mme	Natalia	Del Fatti	Directrice de thèse
Mme	Sophie	Brasselet	Rapporteur
M.	Pascal	Ruello	Rapporteur
M.	Rémi	Carminati	Examineur
M.	Fabrice	Vallée	Invité

Résumé

En passant de l'état massif à la nanoparticule les matériaux métalliques voient certaines de leurs caractéristiques modifiées de manière notable comme par exemple les propriétés optiques avec l'apparition d'une résonance dans le spectre optique, la Résonance Plasmon de Surface Localisée (RPSL) responsable du changement de couleur des nanoparticules métalliques.

Les propriétés vibrationnelles et thermiques de nanoparticules métalliques ont été étudiées à l'aide d'une technique de Spectroscopie Femtoseconde. Nous avons montré qu'il était possible d'exciter et de détecter optiquement des fréquences de vibrations mécaniques dans le domaine térahertz pour des nanoparticules de platine composées de moins de cent atomes. D'autre part l'augmentation des effets dus aux interfaces a été mise en évidence sur les propriétés thermiques de nanoparticules d'or et d'argent. La résistance thermique à l'interface, résistance de Kapitza, voit son rôle augmenter lors du transfert thermique à l'échelle nanométrique. Une corrélation entre les valeurs mesurées et les impédances acoustiques des matériaux composants les interfaces a été mise en évidence. Nous avons aussi montré qu'elle augmente quand la température diminue de 300K à 70K.

Les propriétés optiques de nanoparticules non sphériques ont été étudiées à l'aide de la Spectroscopie à Modulation Spatiale. Cette technique a permis de repérer puis de caractériser des nano-bâtonnets d'or individuels. Nous avons montré que la largeur spectrale de la RPSL est fortement dépendante de la géométrie des nanoparticules (diamètre et longueur). Cette double dépendance n'est pas prédite par les modèles classique ou quantique existants.

Abstract

The size reduction of metals, from bulk to nanoparticles, induces significant modifications of their properties. For instance, the optical properties evolve and a new resonance, the localized surface plasmon resonance, appears in the optical spectrum and is responsible for the change of colors of metallic nanoparticles.

This work is focused on studies of metals' properties at the nanometric scale. In the first part, the vibrational and thermal properties are studied with a femtosecond spectroscopy technique. It is shown that it is possible to excite and detect optically vibrational frequencies in the terahertz domain by studying platinum nanoparticles formed by less than 100 atoms. The study of the thermal properties of the metallic nanoparticles (gold and silver) has shown that the boundary effect increases. This thermal boundary resistance, known as the Kapitza resistance, plays a dominant role in the heat transfer at the nanometric scale. A correlation between the experimental values of the thermal boundary resistance and the acoustic impedances of the boundary's materials has been found. We have also shown that the Kapitza resistance is a decreasing function of the temperature in the 70-300K range.

In the second part, the effect of the size reduction on the optical properties of non spherical nanoparticles is observed. The Spatial Modulation Spectroscopy technique is used in order to locate and study individual gold nanorods. It is shown that the two geometrical parameters (the length and the diameter) of the nanorods influence the spectral linewidth of the localized surface plasmon resonance. This effect is not predicted by existing classical or quantum models.

Sommaire

Introduction générale	1
1 Propriétés des systèmes métalliques massifs et confinés	5
1.1 Propriétés électroniques et ioniques	5
1.1.1 Les électrons de conduction	6
1.1.2 Le réseau ionique	10
a) Vibrations réticulaires : relation de dispersion des phonons	10
b) Capacité thermique	11
1.2 Propriétés optiques	13
1.2.1 Absorption dans un métal massif : fonction diélectrique	14
a) Contribution intrabande à la fonction diélectrique : modèle de Drude	14
b) Mécanismes de diffusion intrabande	16
c) Contribution interbande à la fonction diélectrique	18
d) La théorie de Lindhard de la fonction diélectrique	19
1.2.2 Modification de la fonction diélectrique dans un métal confiné	20
a) États électroniques : approche simple de Kubo	20
b) Modification résultante de la fonction diélectrique intrabande	21
c) Fonction diélectrique d'un système métallique confiné	22
1.2.3 Confinement diélectrique pour une particule sphérique	23
a) Approximation quasi-statique	23
b) Théorie de Mie	28
c) Milieu composite : approche de Maxwell-Garnett	34
1.2.4 Confinement diélectrique pour une particule sphéroïdale	35
a) Approximation quasi-statique	35
b) Développements théoriques de la théorie de Mie pour les sphéroïdes	37
1.3 Étude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique	39
1.3.1 Relation entre constante diélectrique et propriétés optiques dans un milieu composite	39
1.3.2 Évolution temporelle des propriétés optiques	40
a) Mise hors équilibre	40
b) Évolution de la distribution électronique	41
c) Relation entre distribution électronique et structure de bandes	42
1.3.3 Modèle à deux températures	42
1.4 Conclusion	46
2 Techniques expérimentales : de l'ensemble au nano-objet individuel	47
2.1 Étude de la dynamique temporelle dans une assemblée de nanoparticules	48

2.1.1	Principe de l'expérience pompe-sonde	48
	a) La technique pompe-sonde : spectroscopie résolue en temps	48
	b) Expérience pompe-sonde à deux couleurs	50
2.1.2	Description des différents éléments	50
	a) Génération d'impulsions femtosecondes	51
	b) Doublage de fréquences d'impulsions femtosecondes	54
	c) Amplification à détection synchrone différentielle	55
2.1.3	Suivi temporel des propriétés optiques de nanoparticules métalliques	56
2.2	Détection et étude optique de nanoparticules individuelles	57
2.2.1	Techniques optiques pour l'étude de nanoparticules individuelles	57
2.2.2	La microscopie à modulation spatiale	59
	a) Principe	59
	b) Approximation d'une faible amplitude de modulation	61
	c) Cas général	62
	d) Relation entre la section efficace et le changement relatif de transmission	64
2.2.3	Système expérimental	66
	a) Description générale	66
	b) Longueurs d'onde accessibles	69
	c) Caractérisation expérimentale du faisceau laser dans le plan focal	70
	d) Forces et limites du système expérimental	74
2.2.4	Mesure quantitative de l'extinction d'une nanoparticule individuelle	74
2.3	Conclusion	79
3	Nanoacoustique : étude de la vibration de nano-sphères de platine de très petites tailles	81
3.1	Théorie de l'élasticité	82
3.1.1	Modèle macroscopique	82
	a) Rappel de mécanique des milieux continus	82
	b) Résolution de l'équation de Navier-Stokes	84
3.1.2	Vibration isotrope d'une sphère : modes radiaux	86
	a) Sphère libre	87
	b) Sphère dans une matrice infinie	87
	c) Étude des modes radiaux	88
3.2	Expériences	91
3.2.1	Synthèse des échantillons de platine	91
3.2.2	Mesure des propriétés mécaniques par méthodes optiques	93
	a) Mécanismes d'excitation des vibrations mécaniques	94
	b) Mécanismes permettant la détection des oscillations mécaniques	95
3.2.3	Résultats	96
	a) Extraction de la partie oscillante	96
	b) Étude de l'amortissement	97
	c) Période du mode radial fondamental en fonction de la taille	100
3.3	Conclusions et perspectives	103
4	Nanothermie : transfert de la chaleur à l'échelle nanométrique	105
4.1	Modélisation thermique	106

4.1.1	Échauffement d'une nanoparticule par absorption d'une impulsion laser	106
4.1.2	Refroidissement d'une nanoparticule métallique	107
	a) Équations du refroidissement thermique	108
	b) Cas limites du modèle thermique	110
	c) Origine physique de la résistance thermique à l'interface	111
4.2	Refroidissement de nano-sphères à température ambiante	112
4.2.1	Échantillons étudiés	113
4.2.2	Mesure de l'évolution de la température d'une nanoparticule par méthode optique	114
	a) Choix de la longueur d'onde de sonde	114
	b) Contribution de la matrice au signal expérimental	116
	c) Exploitation de la résonance plasmon de surface dans le cas de l'argent	116
4.2.3	Relaxation thermique dans les différents échantillons	120
	a) Effet de taille	120
	b) Dynamique de refroidissement d'une nanoparticule	121
	c) Extraction des paramètres thermiques G et Λ_m	122
	d) Corrélation entre résistance thermique et impédances acoustiques	124
4.3	Refroidissement à basse température	126
4.3.1	Échantillon étudié et contexte de l'expérience	126
4.3.2	Évolution de la résistance thermique en fonction de la température	128
	a) Modèle thermique complet	128
	b) Modèles simplifiés	130
4.4	Conclusions et perspectives	132
5	Réponse optique linéaire d'un nano-bâtonnet d'or individuel	135
5.1	Amortissement de la résonance plasmon de surface	136
5.1.1	Grandes nanoparticules : amortissement radiatif	136
5.1.2	Petites nanoparticules : amortissement non radiatif	138
	a) Cas d'une sphère	140
	b) Cas d'un sphéroïde	140
5.2	Échantillons étudiés	142
5.2.1	Synthèse des nano-bâtonnets d'or	142
5.2.2	Caractérisation optique d'ensemble des nano-bâtonnets d'or	143
5.3	Spectroscopie linéaire de nano-bâtonnets individuels	144
5.3.1	Préparation des échantillons	145
5.3.2	Étude en polarisation d'un nano-bâtonnet individuel	145
5.3.3	Extraction des dimensions	147
	a) Rapport d'aspect	147
	b) Volume	147
	c) Dimensions géométriques des nano-bâtonnets individuels mesurés	150
5.4	Largeur intrinsèque de la résonance plasmon de surface longitudinale	150
5.4.1	Évolution de l'amortissement expérimental intrinsèque en fonction des paramètres géométriques	151
	a) Vue d'ensemble	151
	b) Exploitation des résultats	153
5.5	Conclusions et perspectives	154

Conclusion générale	155
Bibliographie	157

Introduction générale

Les propriétés des matériaux massifs (milieux considérés comme infinis et périodiques pour les cristaux) sont associées à des longueurs caractéristiques intrinsèques au matériau, comme le libre parcours moyen pour le mouvement des électrons, la longueur d'onde de Fermi pour les états électroniques, la longueur d'onde de Debye pour les modes de vibration et/ou à la propriété étudiée, telle que la longueur d'onde pour la réponse à une onde électromagnétique. Lorsque la taille d'un objet est bien plus grande que ces longueurs, le rôle joué par les interfaces est négligeable. En revanche, si la réduction de la taille des matériaux est suffisante, les propriétés peuvent changer drastiquement à cause des nouvelles conditions aux limites imposées par la présence de la surface.

Historiquement, dès l'antiquité, le changement des propriétés optiques des matériaux avec la réduction de la taille s'est manifesté dans des verres dopés avec des inclusions métalliques. Ce dopage leur conférait des colorations différentes en transmission et réflexion (rouge ou verte, respectivement, avec des inclusions d'or par exemple). Dès 1857, Michael Faraday étudiait le rôle des nanoparticules dans la coloration de solutions colloïdales de particules métalliques (métaux « finement dispersés ») [?]. Plus tard, Gustav Mie, en 1908, résolvait complètement le problème de l'interaction d'une onde lumineuse avec une sphère donnant un cadre théorique pour expliquer la réponse optique des nanomatériaux [?].

Aujourd'hui, les nanoparticules métalliques ou semi-conductrices connaissent un large intérêt. Les applications technologiques sont nombreuses : réalisation de détecteurs optiques de biomolécules, utilisation des métaux de transitions comme le platine en sciences catalytiques [? ?], agent de contraste pour des marqueurs biologiques à l'aide de nanoparticules de gadolinium [?], réalisation de boîtes quantiques [?]. Enfin, de manière plus inattendue, les nanoparticules de métaux nobles, et notamment les nano-bâtonnets d'or, offrent des perspectives d'application en médecine pour le traitement de cancers [3?].

Au delà de ces applications, les nano-objets, intermédiaires entre les systèmes atomiques et les systèmes massifs, posent de nombreuses questions de physique fondamentale. Constitués de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, ils peuvent *a priori* être modélisés par deux approches distinctes. La première consiste à utiliser des techniques de dynamique moléculaire appliquée à une molécule de grande taille, tandis que la deuxième, celle que nous avons adoptée, est une approche « petit solide » qui repose sur l'introduction de corrections

aux propriétés de l'état massif afin de tenir compte de la réduction de la taille et donc du confinement.

Ce travail de thèse est consacré à l'étude de l'impact de la réduction de taille sur quelques propriétés intrinsèques des nano-objets : leur réponse acoustique et les effets de surface (ou, plus correctement, quantiques) sur la réponse optique, ainsi que sur leur échange d'énergie thermique avec l'environnement.

Le chapitre 1 présente quelques propriétés électroniques et vibrationnelles des métaux nobles, ainsi que leur lien avec la réponse optique des métaux. La transition d'un métal massif à un métal confiné s'accompagne de l'apparition d'une résonance optique dans le spectre d'absorption et de diffusion : la résonance plasmon de surface localisée. La description théorique de cette résonance permet, dans les chapitres suivants, de soit l'étudier spécifiquement à l'échelle de la nanoparticule individuelle, soit de l'exploiter afin d'accéder à d'autres propriétés des nanoparticules métalliques en utilisant des expériences résolues en temps.

Le chapitre 2 décrit les deux systèmes expérimentaux utilisés lors de ce travail. Tout d'abord, le dispositif de spectroscopie résolue en temps de type pompe-sonde femtoseconde est présenté. Cette technique permet de suivre la dynamique de retour à l'équilibre d'un échantillon après l'absorption d'une impulsion laser. Le second système expérimental permet la détection et l'étude de nanoparticules individuelles. Son principe repose sur la Spectroscopie à Modulation Spatiale qui consiste à moduler périodiquement la position d'une nanoparticule éclairée par une source de lumière.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la réponse acoustique de nanoparticules métalliques de très petite taille, dans le but de mettre en évidence une éventuelle modification de leur propriétés mécaniques (chapitre 3). L'utilisation de la spectroscopie ultra-rapide pompe-sonde permet l'excitation du mode de respiration des nanoparticules et sa détection. Après avoir décrit la modélisation des fréquences propres de vibration de nano-sphères dans le cadre de la mécanique des milieux continus, une comparaison avec les fréquences mesurées expérimentalement est présentée.

Le transfert thermique à l'échelle nanométrique est l'objet de nombreuses études motivées par des aspects fondamentaux et technologiques. Le rôle des interfaces augmente et les effets de transport balistique peuvent devenir importants. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude expérimentale de la résistance thermique à l'interface pour les métaux nobles, ainsi qu'à la mise en évidence de sa corrélation avec le désaccord d'impédance acoustique entre les nanoparticules et leur environnement (chapitre 4). Des études de la résistance thermique à l'interface en fonction de la température initiale des nano-sphères complètent ces travaux.

Une des propriétés optiques les plus spectaculaires des nanoparticules de métaux nobles est l'apparition de la résonance plasmon de surface dans la partie visible du spectre électromagnétique. Son facteur de qualité, essentiel pour des nombreuses applications, est lié à

la largeur homogène de la résonance, qui dépend des mécanismes de collisions électroniques. Son étude ne peut être effectuée que sur des nanoparticules individuelles pour s'affranchir des effets de dispersion de forme et de taille des nanoparticules dans des mesures d'ensemble. Au cours de ce travail, nous avons étendu ce type d'études (réalisées précédemment sur des nano-sphères d'or ou d'argent) à des objets non sphériques, des nano-bâtonnets d'or, en utilisant la technique de spectroscopie à modulation spatiale (chapitre 5). La largeur spectrale de la résonance plasmon de surface est ainsi étudiée en fonction de leur taille, et plus précisément en fonction de la longueur et du diamètre des nano-bâtonnets.

Chapitre 1

Propriétés des systèmes métalliques massifs et confinés

Les propriétés optiques linéaires, l'indice de réfraction ou la fonction diélectrique, sont étroitement liées aux propriétés électroniques des métaux. Les propriétés optiques des métaux nobles ont été intensivement étudiées en régime statique sous leur état massif [? 15 ?] ou confiné [1]. Les études en régime non stationnaire permettent d'étudier sélectivement les processus électroniques qui, à leur tour, peuvent nous apporter des informations sur certains processus du réseau ionique comme les vibrations mécaniques et le transfert thermique vers l'environnement.

Après avoir effectué un rappel consacré aux propriétés générales des électrons délocalisés et du réseau ionique, la seconde partie de ce chapitre décrit les propriétés optiques des matériaux métalliques massifs et confinés et leur relation avec les propriétés électroniques. Enfin la dernière partie aborde l'évolution temporelle de la distribution électronique, ainsi que sa thermalisation avec le réseau, suite à l'absorption d'une impulsion laser.

1.1 Propriétés électroniques et ioniques

Les métaux nobles (cuivre, argent et or) sont caractérisés par une même structure électronique : leurs orbitales $(n-1)d$ sont remplies et ils possèdent un électron dans l'orbitale ns (tableau 1.1). Alors qu'un atome seul possède des niveaux d'énergie bien définis, leur organisation dans un réseau pour constituer un métal massif, va conduire à la création d'une structure de bandes.

Le réseau cristallin des métaux nobles est un réseau de type cubique face centrée (cfc) dont les caractéristiques sont rappelées par le tableau 1.1 et par la figure 1.1(a) pour la première zone de Brillouin.

L'hybridation de la bande s et de la bande p va conduire à la création de la bande de

conduction s-p. Les électrons dit de conduction remplissent à moitié cette bande et sont délocalisés. Les orbitales internes d vont constituer 5 bandes de valence qui sont peu dispersées.

Métal	Structure atomique	a [Å]	$q_{\Gamma X}$ [m ⁻¹]	n_c [m ⁻³]	r_s [Å]
Cuivre	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	3,61	$1,74 \times 10^{10}$	$8,47 \times 10^{16}$	1,41
Argent	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	4,08	$1,54 \times 10^{10}$	$5,86 \times 10^{16}$	1,60
Or	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	4,07	$1,54 \times 10^{10}$	$5,90 \times 10^{16}$	1,59

Table 1.1 – Propriétés des métaux nobles. a : pas réticulaire. $q_{\Gamma X}$: distance entre le centre Γ et le point X de la première zone de Brillouin. n_c : densité volumique des électrons de conduction. r_s : rayon de la sphère équivalente de volume égal à celui occupé par un électron de conduction.

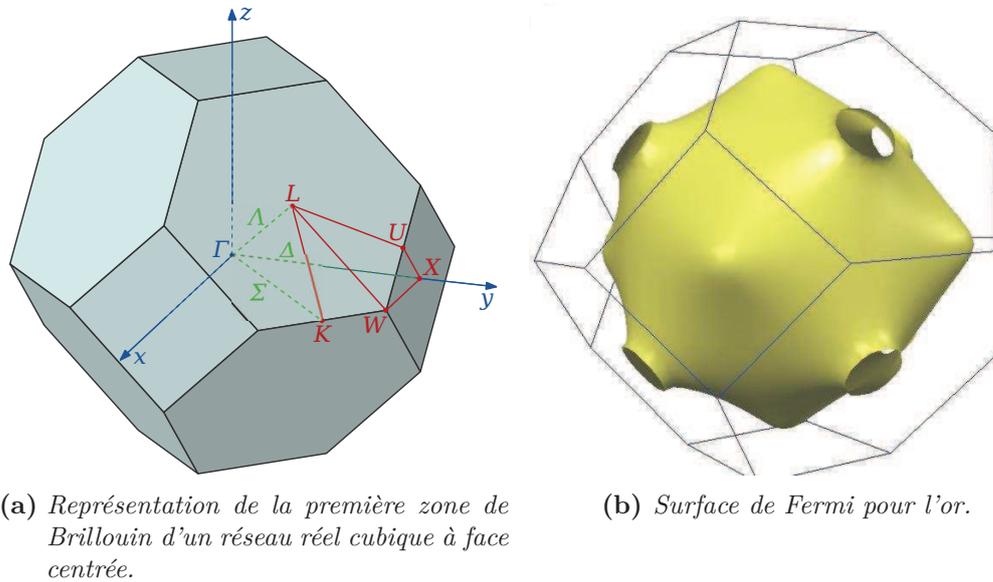


Figure 1.1 – Première zone de Brillouin et surface de Fermi pour l'or.

1.1.1 Les électrons de conduction

Les électrons de conduction peuvent être considérés comme quasi-libres, l'influence du réseau étant prise en compte en introduisant une masse effective m_e . La relation de dispersion entre l'énergie E et le vecteur d'onde \vec{k} est alors parabolique (figure 1.2) :

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

avec \hbar la constante de Planck réduite.

La densité d'états électronique s'écrit alors :

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{m_e^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2E} , \quad (1.2)$$

où n est le nombre de niveaux électroniques.

Les électrons étant des fermions, leur nombre d'occupation f_{FD} est régi par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f_{\text{FD}}(E(\vec{k})) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\vec{k}) - E_F}{k_B T_e}\right) + 1} , \quad (1.3)$$

pour des électrons à une température T_e et où l'on a assimilé le potentiel chimique à l'énergie de Fermi car $T_e \ll T_F$, k_B étant la constante de Boltzmann. À température nulle, $f_{\text{FD}}(E) = 1$ si $E \leq E_F$ et $f_{\text{FD}}(E) = 0$ si $E > E_F$.

Cette énergie de Fermi E_F est définie comme l'énergie maximale des états occupés à température nulle [?]. Elle s'écrit :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} , \quad (1.4)$$

avec k_F le vecteur d'onde de Fermi. On peut définir la vitesse de Fermi $v_F = \hbar k_F / m_e$ et la température de Fermi $T_F = E_F / k_B$. Les valeurs de ces différentes constantes sont résumées dans le tableau 1.2 pour le cuivre, l'argent et l'or.

Métal	m_e/m	E_F [eV]	v_F [m.s ⁻¹]	k_F [m ⁻¹]	T_F [K]
Cuivre	1,5	4,67	$1,05 \times 10^6$	$1,36 \times 10^{10}$	54 400
Argent	1	5,49	$1,39 \times 10^6$	$1,20 \times 10^{10}$	63 000
Or	1	5,53	$1,40 \times 10^6$	$1,21 \times 10^{10}$	64 200

Table 1.2 – Propriétés des électrons de conduction pour les métaux nobles. m : la masse de l'électron. E_F : l'énergie du niveau de Fermi. v_F : la vitesse de Fermi qui correspond à la vitesse des électrons au niveau de Fermi. k_F : le vecteur d'onde de Fermi. T_F : la température de Fermi.

Les propriétés du gaz d'électrons peuvent être obtenues à partir de la statistique de Fermi-Dirac. La densité d'énergie volumique contenue dans le gaz d'électrons est notamment donnée par :

$$u_e = \int_0^{+\infty} E \rho(E) f_{\text{FD}}(E) dE . \quad (1.5)$$

On peut alors calculer la capacité thermique volumique du gaz d'électrons qui est égale,

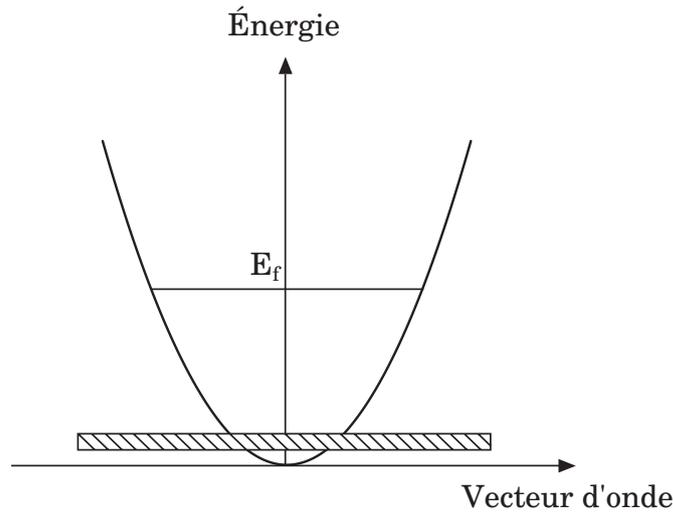


Figure 1.2 – Structure de bandes simplifiée pour les électrons libres dans le cadre des métaux nobles. La bande de conduction est supposée parabolique et les bandes d sont supposées non dispersées.

dans la limite $k_B T_e \ll E_F$, à [?] :

$$\begin{aligned}
 c_e &= \frac{\partial u_e}{\partial T} \approx \frac{\partial}{\partial T} \left(\int_0^{E_F} \rho(E) E dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T_e)^2 \rho(E_F) \right) \\
 &= \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B n}{T_F} \right) T_e .
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

Elle est de la forme $c_e = \gamma T_e$, avec $\gamma = 65 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$ pour l'argent et $\gamma = 66 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$ pour l'or.

La surface de Fermi (dans l'espace réciproque) contient tous les états électroniques occupés. L'approximation des électrons libres implique que la surface de Fermi est une sphère de rayon k_F . Cette approximation est bonne pour les métaux alcalins tels que le sodium ou le potassium. Pour les métaux nobles, cette surface est déformée au voisinage du point L de la première zone de Brillouin comme montré sur la figure 1.1(b).

La structure de bandes simplifiée pour des électrons quasi-libres dans un réseau cfc projetée dans les différentes directions est montrée par la figure 1.3(a). La structure de bande réelle pour l'or, calculée en incluant les bandes d et les effets relativistes est montrée par la figure 1.3(b) [?].

1.1.2 Le réseau ionique

a) Vibrations réticulaires : relation de dispersion des phonons

La maille élémentaire des métaux est constituée d'un seul atome ce qui conduit uniquement à des phonons acoustiques, les branches de phonons optiques nécessitant au moins deux atomes par maille élémentaire. Les branches acoustiques sont constituées de deux branches transverses (notées T_1 et T_2) et d'une branche longitudinale (notée L). Pour chacune des trois branches, N_i modes existent dans la première zone de Brillouin (où N_i est le nombre d'ions qui forment le réseau).

La relation de dispersion des phonons, liant la pulsation ω_s au vecteur d'onde \vec{k} (où $s = 1, 2, 3$ est un indice relatif à la branche considérée : transverse ou longitudinale), peut être mesurée par diffusion inélastique de neutrons. La figure 1.4 présente le résultat dans le cas de l'or [?]. Le long des axes cristallins de forte symétrie (ΓL , ΓX), les deux branches transverses sont dégénérées. Des relations de dispersion similaires sont obtenues pour l'argent [?] et le cuivre [?], signature d'un réseau cubique à faces centrées.

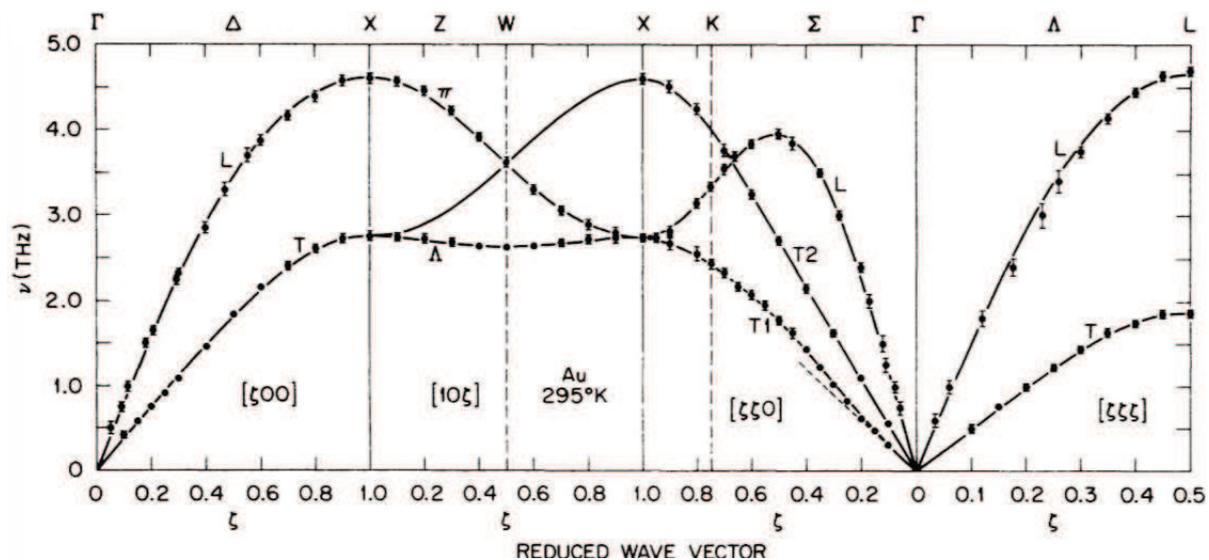


Figure 1.4 – Structure de bandes des phonons dans l'or [?]. T_1 et T_2 (notées T lorsqu'elles sont dégénérées) correspondent aux branches transverses et L à la branche longitudinale. ζ est le vecteur d'onde réduit défini par $\zeta = ka/2\pi$.

Deux modèles simples permettent d'obtenir des expressions analytiques qui fournissent une description approchée de la relation de dispersion réelle : le modèle de Debye et le modèle sinusoidal. Dans le modèle de Debye, on fait l'approximation d'une dispersion linéaire des branches acoustiques. Elle est souvent associée à une hypothèse d'isotropie. La relation de dispersion est alors :

$$\omega(\vec{k}) = v_\varphi k, \quad (1.7)$$

avec v_φ la moyenne de la vitesse de phase des trois branches.

La première zone de Brillouin doit alors être remplacée par une sphère de rayon k_D contenant les N_i modes. Le volume d'une cellule primitive dans l'espace réciproque étant $(2\pi)^3/V$, l'expression du vecteur d'onde de Debye est :

$$k_D = (6\pi^2 n_i)^{1/3} = (2/Z)^{1/3} k_F , \quad (1.8)$$

avec $n_i = N_i/V$ la densité volumique des modes et Z la valence du métal (ici égale à 1). Ceci impose la fréquence maximale des phonons, $\omega_D = v_\varphi k_D$, et permet de définir la température de Debye Θ_D à travers la définition : $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$. Elle correspond à la température au dessus de laquelle on peut considérer que tous les modes de vibration sont excités.

Dans le modèle sinusoidal, on considère la vibration d'un réseau tridimensionnel avec les conditions de bord périodique (condition de type Born-von Karman). La relation de dispersion est alors [?] :

$$\omega_s(\vec{k}) = \omega_s^M \left| \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{k}{q_{\Gamma X}} \right) \right| , \quad (1.9)$$

avec ω_s^M un terme d'amplitude. Ce modèle permet de bien reproduire les relations de dispersion pour les axes de forte symétrie (ΓL , ΓX).

b) Capacité thermique

Les phonons étant des pseudo-particules de spin entier (égal à 0), le nombre moyen de phonons dans l'état caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k} et dans une branche s , à l'équilibre thermique à la température T_L , est donné par la distribution de Bose-Einstein :

$$n_{\text{BE}}^s(\vec{k}) = \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega_s(\vec{k})] - 1} , \quad (1.10)$$

avec $\beta = (k_B T_L)^{-1}$.

La capacité thermique volumique du réseau ionique est reliée à l'énergie des phonons et à leur statistique d'occupation. Elle est donnée par :

$$c_L = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{\exp[\beta\hbar\omega_s(\vec{k})] - 1} , \quad (1.11)$$

qui dépend du spectre en fréquences des modes de phonons.

Pour déterminer la capacité thermique, on peut procéder à une analyse suivant trois domaines de températures. À haute température ($\hbar\omega_s(\vec{k})/k_B T_L \ll 1$), un développement limité au premier ordre de l'expression 1.10 ($(e^x - 1)^{-1} \approx x^{-1}$ avec $x = \hbar\omega_s(\vec{k})/k_B T_L$) conduit à :

$$c_L \approx 3n_i k_B , \quad (1.12)$$

qui est la loi classique de Dulong et Petit de la capacité thermique des matériaux cristallins à température ambiante.

À très basse température ($\hbar\omega_s(\vec{k})/k_B T_L \ll 1$), seuls les modes acoustiques de très basse énergie contribuent de manière significative à l'énergie totale du système. En utilisant le modèle de Debye (on néglige la courbure des branches acoustiques à très basse énergie), la capacité thermique est [?] :

$$c_L = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T_L}{\hbar v_\varphi} \right)^3, \quad (1.13)$$

avec une dépendance cubique avec la température.

Pour les températures intermédiaires, en utilisant à nouveau le modèle de Debye (on néglige alors la courbure de la dispersion sur l'ensemble de la première zone de Brillouin), l'expression 1.11 peut être mise sous la forme :

$$c_L = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar v_\varphi}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{\exp(\beta\hbar k v_\varphi) - 1}, \quad (1.14)$$

ce qui permet d'exprimer la capacité thermique par :

$$c_L = \frac{12\pi^4}{5} n_i k_B \left(\frac{T_L}{\Theta_D} \right)^3. \quad (1.15)$$

La température de Debye Θ_D est déduite à partir des données expérimentales ($c_L(T_L)$ à basse température) ajustées grâce à l'expression 1.15 avec Θ_D comme paramètre libre. Pour l'argent et l'or, Θ_D vaut respectivement 215 K et 170 K. La figure 1.5 présente la capacité thermique massique mesurée en fonction de la température pour l'argent [? ?].

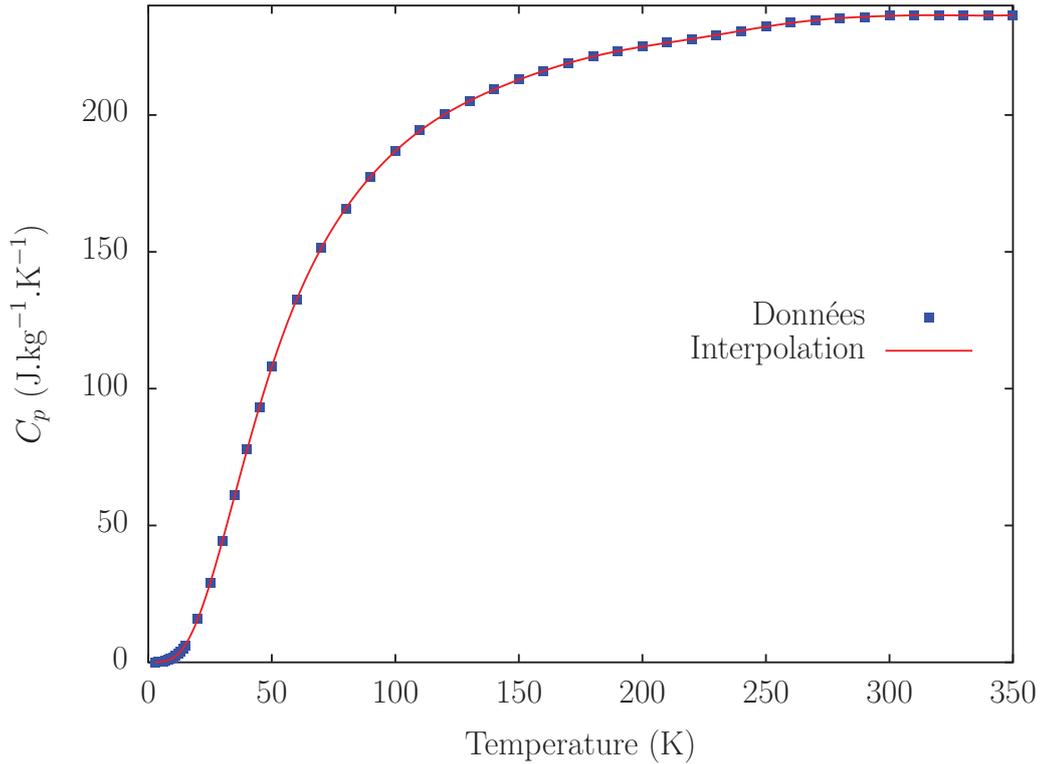


Figure 1.5 – Capacité thermique massique expérimentale de l'argent. Les ■ sont les données et la courbe rouge est une interpolation.

1.2 Propriétés optiques

La propagation d'une onde électromagnétique, de pulsation ω et de vecteur d'onde \vec{k} , dans un milieu d'indice $n(\omega)$ est régie par l'équation de Helmholtz :

$$\Delta \vec{E}(t) + k^2(\omega) \vec{E}(t) = 0 . \quad (1.16)$$

Le vecteur d'onde est relié à la pulsation et à la célérité de la lumière dans le vide v_c par $k(\omega) = n(\omega)\omega/v_c$. Dans le cas des métaux, l'indice du milieu est complexe et défini par $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$. L'indice optique et la fonction diélectrique sont reliés par $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$. Les différentes relations entre les parties réelles et imaginaires de l'indice et de la fonction diélectrique prennent la forme :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 , \\ \varepsilon_2 = 2n\kappa , \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} , \\ \kappa = \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} . \end{cases} \quad (1.17)$$

Lors du passage de l'onde lumineuse (d'intensité initiale I_0) à travers un milieu absorbant, l'intensité I à la sortie du milieu est exprimée par :

$$I = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (1.18)$$

avec $\alpha = 2\omega\kappa(\omega)/c$ le coefficient d'extinction.

De façon générale, la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu est régie par la fonction diélectrique du matériau ($\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$) et en premier lieu à la configuration électronique. Dans le domaine optique pour les métaux, celle-ci est associée aux transitions électroniques du matériau. La connaissance des propriétés électroniques d'un matériau est donc préalable à la caractérisation complète de ses propriétés optiques.

1.2.1 Absorption dans un métal massif : fonction diélectrique

Dans un métal, deux mécanismes d'absorption électronique contribuent aux propriétés optiques et sont à l'origine de deux termes distincts dans la fonction diélectrique : l'un intrabande, dû aux électrons de conduction et l'autre interbande, dû à la présence des électrons liés. Ces deux mécanismes sont schématisés sur la figure 1.6 dans l'approximation d'une bande de conduction parabolique et des bandes d non dispersées.

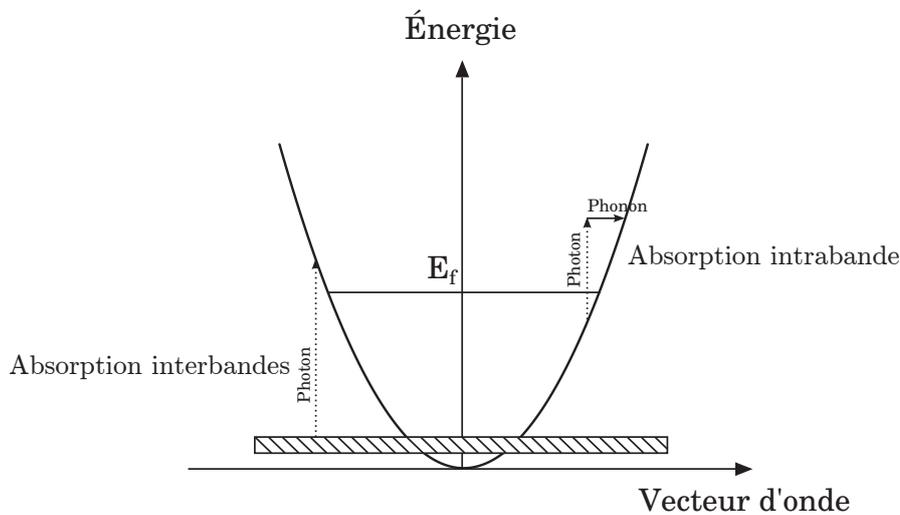


Figure 1.6 – Représentation des deux transitions possibles pour l'absorption d'un photon : absorption intrabande et absorption interbande.

a) Contribution intrabande à la fonction diélectrique : modèle de Drude

Le modèle de Drude donne une bonne expression de la contribution des électrons de conduction. Cette théorie considère ces électrons comme quasi-libres et suppose que la réponse

macroscopique du métal peut être déduite dans une description classique en faisant la somme des réponses individuelles de chaque électron.

L'équation différentielle régissant le mouvement d'un électron de conduction (de masse effective m_e , de charge e et de vecteur position $\langle \vec{r}' \rangle$) sous l'action d'une onde électromagnétique $\vec{E}(t)$ s'écrit :

$$e \frac{\partial^2 \langle \vec{r}' \rangle}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \langle \vec{r}' \rangle}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} , \quad (1.19)$$

où Γ est un paramètre phénoménologique qui rend compte de l'amortissement dû aux diffusions électroniques, qui seront discutées au § 1.2.1b).

Le moment dipolaire d'un électron s'exprime par : $\vec{p} = e \langle \vec{r}' \rangle$. La réponse macroscopique, exprimée par le vecteur de polarisation \vec{P} , en considérant une densité volumique d'électrons égale à n_c est donc :

$$\vec{P} = n_c \vec{p} = \varepsilon_0 \chi^D(\omega) \vec{E}(t) , \quad (1.20)$$

en introduisant la susceptibilité électrique $\chi^D(\omega)$ que l'on trouve égale à :

$$\chi^D(\omega) = - \frac{n_c e^2}{\varepsilon_0 m_e \omega (\omega + i\Gamma)} . \quad (1.21)$$

Par l'intermédiaire de la relation $\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$, qui lie la fonction diélectrique à la susceptibilité électrique, on en déduit :

$$\varepsilon^D(\omega) = 1 - \frac{n_c e^2}{\varepsilon_0 m_e \omega (\omega + i\Gamma)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega (\omega + i\Gamma)} , \quad (1.22)$$

avec $\omega_p = \left(\frac{n_c e^2}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{1/2}$ la fréquence plasma.

En séparant les parties réelle et imaginaire ($\varepsilon^D(\omega) = \varepsilon_1^D(\omega) + i\varepsilon_2^D(\omega)$), la fonction diélectrique dans le modèle de Drude se met sous la forme :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \Gamma^2)} , \\ \varepsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega (\omega^2 + \Gamma^2)} . \end{cases} \quad (1.23)$$

Pour les fréquences optiques, on peut considérer que l'amortissement est très faible ($\Gamma \ll \omega$). L'expression 1.23 devient alors :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^D(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} , \\ \varepsilon_2^D(\omega) \approx \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3} . \end{cases} \quad (1.24)$$

Le modèle de Drude, bien que reposant sur des simplifications fortes (électrons quasi-

libres et introduction phénoménologique de l'amortissement), donne des résultats satisfaisants dans un large domaine spectral. La figure 1.7 permet de comparer la fonction diélectrique mesurée expérimentalement [15] et celle issue du modèle de Drude. Il décrit très bien la partie infrarouge de la fonction diélectrique, dominée par les électrons de conduction. L'énergie des photons est alors très inférieure au seuil des transitions interbandes et donc la partie de la fonction diélectrique due aux transitions interbandes est négligeable. Cette comparaison permet notamment d'ajuster, de manière phénoménologique, la valeur de la fréquence plasma ainsi que la masse effective des électrons intervenant dans le modèle de Drude.

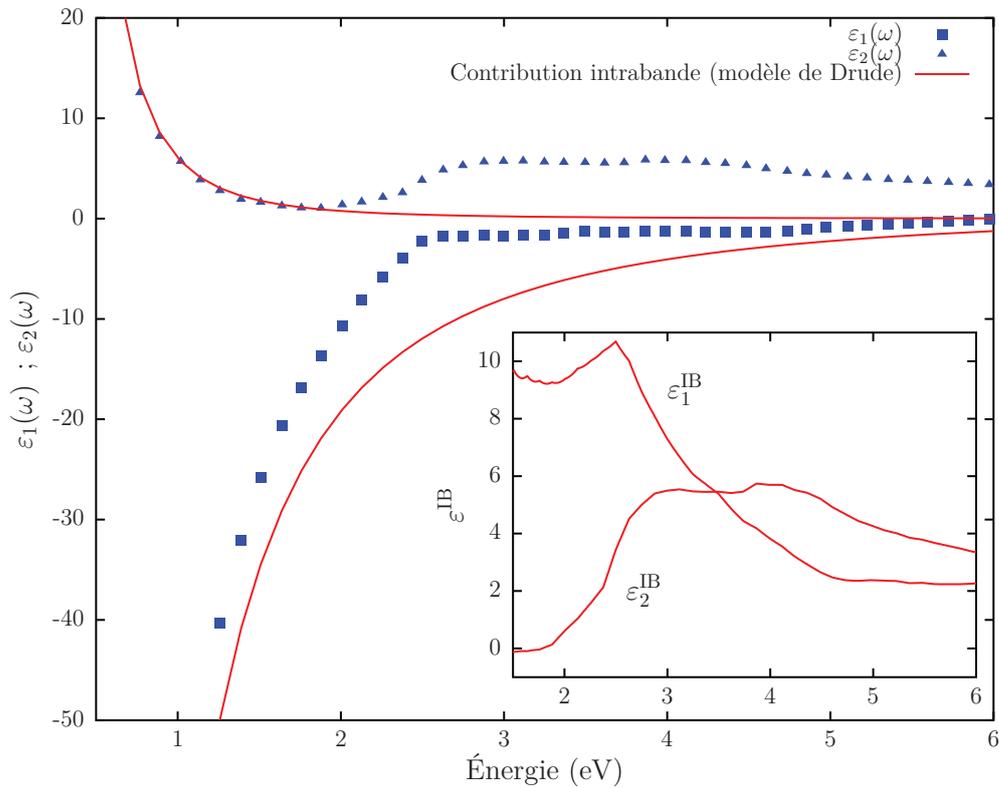


Figure 1.7 – Comparaison entre la contribution à la fonction diélectrique du modèle de Drude (courbes rouges avec $\Gamma = 75$ meV) et les partie réelle (ε_1) et imaginaire (ε_2) de la fonction diélectrique mesurée par Johnson et Christy [15]. Insert : contribution interbande déduite en faisant la différence entre la fonction diélectrique expérimentale et la contribution intrabande du modèle de Drude.

b) Mécanismes de diffusion intrabande

Le taux de collision Γ introduit dans le modèle de Drude dépend en général de la fréquence ω . On peut alors distinguer le cas de la fréquence nulle, qui rend compte du taux de collision statique, et le cas d'une fréquence non nulle, qui rend compte du taux de collision optique. Le

taux de collision statique est responsable des propriétés en régime continu du métal, comme la conductivité par exemple, et a pour origine des collisions à deux corps (électron-électron ou électron-phonon, en négligeant les impuretés ou défaut du cristal).

Le taux de collision optique rend compte de l'absorption d'un photon dans la bande de conduction et doit faire intervenir trois particules pour conserver l'impulsion et l'énergie : photon-électron-phonon ou photon-électron-électron. Cette description doit se faire dans le cadre de la mécanique quantique et les résultats sont exposés dans la suite.

Collisions électron-phonon

L'absorption d'un photon (d'énergie $\hbar\omega$) par un électron nécessite la création d'un état virtuel (transition verticale car le vecteur d'onde du photon absorbé est faible) et la collision avec un phonon (transition horizontale car l'énergie du phonon est négligeable, voir la figure 1.6). En utilisant la règle d'or de Fermi au second ordre ainsi qu'en prenant en compte l'ensemble des états initiaux et finaux, le taux de collision optique dû aux phonons, est dans l'approximation parabolique de la bande de conduction [?] :

$$\Gamma_{\text{eph}}(\omega) = \frac{G_{\text{eph}}}{\hbar\omega} \int_0^\infty \sqrt{E} \sqrt{E + \hbar\omega} f_{\text{FD}}(E)(1 - f_{\text{FD}}(E + \hbar\omega)) dE, \quad (1.25)$$

avec G_{eph} la constante de couplage électron-phonon.

Dans le cas où la température du réseau T_L est supérieure à la température de Debye du métal Θ_D , G_{eph} et donc Γ_{eph} , sont proportionnels à T_L .

Collisions électron-électron

Dans ce type de collision, le second électron permet de fournir l'impulsion nécessaire pour respecter la loi de dispersion parabolique. Seuls les processus dit *umklapp*, c'est-à-dire pour lesquels le vecteur d'onde résultant est conservé à un vecteur du réseau réciproque près, contribuent de manière non nulle, l'impulsion totale du système étant conservée pour des processus normaux. Gurzhi et ses collaborateurs [?] ont mené une étude détaillée de ce type de collision et ont obtenu l'expression du taux de collision suivant :

$$\Gamma_{\text{ee}}(\omega, T_e) = \gamma_{\text{ee}}^0 \left[1 + \left(\frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T_e} \right)^2 \right], \quad (1.26)$$

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

Il est à noter que pour des fréquences optiques, $\hbar\omega \gg k_B T_e$, le second terme domine et $\Gamma_{\text{ee}}(\omega, T_e)$ présente une faible dépendance avec la température électronique [?].

Taux de collision moyen

En supposant les deux mécanismes de diffusion indépendants, le taux moyen de collision qui intervient dans la théorie de Drude s'écrit (en utilisant la règle de Mathiessen) :

$$\Gamma^D(\omega) = \Gamma_{ee}(\omega, T_e) + \Gamma_{eph}(\omega, T_e, T_L) , \quad (1.27)$$

où l'on voit que le taux de collision moyen dépend de la pulsation, de la température électronique et de la température des phonons.

Ce taux de collision est relié au libre parcours moyen des électrons dans le métal qui correspond, d'un point de vue classique, à la distance parcourue par un électron avant une collision (soit avec un autre électron soit avec un phonon).

Pour un système thermalisé ($T_e = T_L$), ce taux peut être estimé à l'aide de mesures optiques dans des films minces. Par exemple pour l'argent, des mesures à température ambiante dans la partie bleue du spectre ($\hbar\omega = 3$ eV) ont permis d'extraire $\hbar\Gamma^D = 40$ meV [?]. Il est difficile de séparer expérimentalement les contributions des électrons et des phonons. La contribution purement électronique, Γ_{ee} , peut être estimée à partir des mesures de la résistivité et en utilisant la formule de Gurzhi. Elle est de l'ordre de 4 meV dans le domaine optique. À température ambiante, la contribution principale au taux de collisions moyen vient donc de la diffusion électron-phonon.

c) Contribution interbande à la fonction diélectrique

Dans un métal réel, il faut ajouter à la constante diélectrique des transitions entre bandes différentes. Cette contribution des électrons liés est dominée par les transitions optiques de plus faible énergie, c'est-à-dire essentiellement par celles entre les bandes d et les états vides au dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction (ce qui définit une énergie seuil pour ce type de transitions, figure 1.6).

La fonction diélectrique s'écrit alors :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) + \chi^{IB}(\omega) , \quad (1.28)$$

où $\chi^{IB}(\omega)$ est la susceptibilité interbande, ou encore en posant $\varepsilon^{IB}(\omega) = 1 + \chi^{IB}(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{IB}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} . \quad (1.29)$$

La fréquence plasma, le seuil des transitions interbandes ainsi que la valeur de la fonction diélectrique interbande à fréquence nulle sont portés dans le tableau 1.3. La couleur des métaux nobles provient essentiellement des absorptions interbandes. En effet, l'absorption des métaux nobles massifs va augmenter pour les longueurs d'ondes inférieures au seuil de

ces transitions. Dans le cas de l'or, le seuil se situant à environ 515 nm ($\hbar\Omega^{\text{IB}}=2,4$ eV), les longueurs d'ondes inférieures à ce seuil vont être plus fortement absorbées ce qui explique la couleur « dorée ». Dans le cas de l'argent, ce seuil se situe dans l'ultraviolet, ce qui explique la couleur « grise ».

Métal	$\hbar\omega_p$ [eV]	$\hbar\Omega^{\text{IB}}$ [eV]	$\varepsilon_0^{\text{IB}}$
Cuivre	8,82	2,1	5,8
Argent	8,98	3,9	3,7
Or	9,01	2,4	6,7

Table 1.3 – Quelques propriétés optiques des métaux nobles. $\hbar\omega_p$: énergie de la fréquence plasma. $\hbar\Omega^{\text{IB}}$: énergie du seuil des transitions interbande. $\varepsilon_0^{\text{IB}}$: constante diélectrique interbande à fréquence nulle.

d) La théorie de Lindhard de la fonction diélectrique

L'introduction de manière *ad-hoc* de la contribution interbande à la constante diélectrique d'un métal (§ 1.2.1c) est réalisée plus correctement dans le cadre d'un traitement quantique. Cette théorie, développée par Lindhard et Bardeen [?], prend en compte l'influence des transitions interbande même si l'énergie du photon incident est inférieure au seuil de ces transitions (principe de causalité exprimé par les relations de Kramers-Krönig) et permet d'obtenir la fonction diélectrique générale d'un métal [?]. Elle s'écrit :

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n'} |\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2 \frac{f_{\text{FD}}(\vec{k}, n) - f_{\text{FD}}(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha}, \quad (1.30)$$

avec \vec{q} le vecteur d'onde du photon incident d'énergie $\hbar\omega$, n et n' des nombres entiers relatifs aux bandes électroniques de départ et d'arrivée respectivement et α un coefficient d'amortissement introduit afin de tenir compte de la largeur des transitions.

Cette formule générale permet de retrouver la partie réelle de la fonction diélectrique de Drude (équation 1.24) en prenant $n = n'$ (transition à l'intérieur de la bande de conduction). La partie interbande s'obtient en imposant $n \neq n'$ et en faisant tendre α et \vec{q} (vecteur d'onde du photon incident négligeable devant celui des électrons) vers zéro :

$$\chi^{\text{IB}}(\vec{q}, \omega) = - \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n' \neq n} |\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2 \frac{f_{\text{FD}}(\vec{k}, n) - f_{\text{FD}}(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha}. \quad (1.31)$$

Dans les métaux nobles, les transitions interbandes de plus basse énergie sont dominées par les transitions de la bande de valence d de plus haute énergie vers la bande de conduction.

D'un point de vue expérimental, la contribution interbande peut être obtenue par soustraction de la contribution intrabande, estimée à partir du modèle de Drude, aux mesures effectuées sur des films minces. Cette méthode donne de bons résultats pour les hautes fréquences car la partie intrabande reste faible ($\propto \omega^{-2}$ et $\propto \omega^{-3}$ pour la partie réelle et imaginaire respectivement). La détermination expérimentale de la fonction diélectrique est réalisée par des mesures de Transmission et de Réflexion puis en appliquant les formules de Fresnel [1]. Les données les plus utilisées pour les métaux nobles sont les tables de Johnson et Christy [15] et de Palik [?].

L'extrapolation de $\varepsilon^{\text{IB}}(\omega) = 1 + \chi^{\text{IB}}(\omega)$ dans l'infrarouge ou au cas statique $\omega \rightarrow 0$ est réalisée en déduisant $\varepsilon_2^{\text{IB}}$ sur la partie du spectre visible-UV puis en calculant $\varepsilon_1^{\text{IB}}(\omega)$ grâce à la relation de Kramers-Krönig. Cette méthode a permis d'obtenir les valeurs de $\varepsilon_1^{\text{IB}}(0) = \varepsilon_0^{\text{IB}}$ (tableau 1.3). La réduction de l'équation 1.31 au cas statique donne également l'expression de $\varepsilon_0^{\text{IB}}$.

1.2.2 Modification de la fonction diélectrique dans un métal confiné

Le passage d'un métal massif à des nanoparticules métalliques ne change pas drastiquement ses propriétés électroniques contrairement aux semi-conducteurs dont la réponse est gouvernée par des phénomènes purement quantiques. En conséquence, les modifications apportées à la fonction diélectrique sont des corrections de la fonction diélectrique de l'état massif (jusqu'à des tailles de quelques nanomètres).

a) États électroniques : approche simple de Kubo

Le traitement quantique est effectué dans le modèle le plus simple en considérant seulement les électrons de conduction, supposés libres et sans interactions, dans un puits de potentiel infini sphérique dont la taille correspond au diamètre de la nanoparticule ($D = 2R$). La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer les fonctions d'onde $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ et les énergies propres E_{nl} correspondantes des états électroniques du système :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(\alpha_{nl}r/R)}{j_{l+1}(\alpha_{nl})} \times Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \times Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (1.32)$$

$$\text{avec } E_{nl} = (\alpha_{nl})^2 E_0 \quad \text{et} \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2}. \quad (1.33)$$

La partie radiale fait intervenir les fonctions de Bessel sphériques de première espèce d'ordre l dont α_{nl} est le $n^{\text{ième}}$ zéro. On note directement que la fonction d'onde est nulle sur la frontière du puits (en $r = R$). La partie angulaire est donnée par les harmoniques sphériques Y_l^m avec $-m \leq l \leq +m$. Les niveaux d'énergie sont indépendants du nombre quantique l et du spin : ils sont donc $2(2l + 1)$ fois dégénérés. La levée de dégénérescence

peut être effectuée en brisant la symétrie sphérique.

b) Modification résultante de la fonction diélectrique intrabande

Le calcul de l'évolution de la matrice densité avec l'hamiltonien d'interaction $\mathcal{H} = \vec{A} \cdot \vec{p}$, où \vec{A} est le potentiel vecteur et \vec{p} est la quantité de mouvement, permet de déduire la polarisabilité du premier ordre [?] :

$$\alpha^{(1)}(\omega) = - \frac{n_e e^2}{m_e (\omega + iT_2^{-1})^2} + \frac{1}{\hbar \omega^2} \sum_{a,b>a} (f_{\text{FD}}(E_a) - f_{\text{FD}}(E_b)) \left| \Pi_{ab} \right|^2 \left(\frac{1}{(\omega_{ba} + \omega + iT_2^{-1})^2} + \frac{1}{(\omega_{ba} - \omega - iT_2^{-1})^2} \right), \quad (1.34)$$

où a et b sont les états quantifiés à un électron (leurs nombres d'occupations étant régis par la statistique de Fermi-Dirac f_{FD}), $\hbar \omega_{ba} = E_b - E_a$ la différence d'énergie entre les deux états et T_2 le temps de déphasage, supposé identique pour toutes les transitions entre deux états électroniques.

En utilisant la relation :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\alpha^{(1)}(\omega)}{\varepsilon_0}, \quad (1.35)$$

le premier terme de l'expression 1.34 permet d'obtenir la partie de Drude (en posant $\Gamma^{\text{D}} = 2/T_2$) de la fonction diélectrique intrabande du métal à l'état massif. Le second terme, qui nécessite le calcul des éléments de matrice $\Pi_{ab} = \langle a | (e/m_e) \vec{p} | b \rangle$, rend compte de la correction de la fonction diélectrique intrabande due à la présence de la surface.

En assimilant la densité d'états électroniques de la nanoparticule à celle de l'état massif, on peut montrer que la fonction diélectrique intrabande d'une nanoparticule garde une forme de type Drude avec un taux de collision électronique modifié $\Gamma'(\omega)$ donné par [?] :

$$\Gamma'(\omega, R) = \Gamma^{\text{D}}(\omega) + g_s(\omega) \frac{v_F}{R}. \quad (1.36)$$

Le taux de collisions dans une nanoparticule est donc la somme d'un terme qui provient de l'état massif (Γ^{D}) et d'un terme qui provient de la présence de la surface. Le facteur $g_s(\omega)$ est égal à [? 7] :

$$g_s(\omega) = \frac{1}{E_F^2 \hbar \omega} \int_0^{+\infty} E^{3/2} \sqrt{E + \hbar \omega} f_{\text{FD}}(E) (1 - f_{\text{FD}}(E + \hbar \omega)) dE. \quad (1.37)$$

Ce facteur est proche de l'unité et a pour valeur 0,72 pour une distribution électronique thermalisée à 295 K et pour un photon d'énergie 3 eV (dans le cadre du modèle de Kubo). La contribution supplémentaire due aux surfaces peut être estimée à 50 meV pour une nanoparticule de 26 nm de diamètre et de 220 meV pour 6 nm de diamètre dans le cas de l'argent.

Dans cette gamme de tailles, cette contribution est comparable, voire supérieure à celle du matériau massif ($\hbar\Gamma^D$) qui est de l'ordre de quelques dizaines de meV.

L'interprétation quantique du terme v_F/R est que, contrairement au métal massif, des transitions optiques entre les états électroniques du système confiné sont possibles sans collision (\vec{k} n'est plus le nombre quantique adapté pour décrire les états stationnaires du système). D'un point de vue classique, on peut interpréter le facteur supplémentaire comme étant lié à l'absorption d'un photon par un électron de conduction assistée d'une collision avec la surface, ce qui permet de conserver l'impulsion totale, $2R/v_F$ étant le temps de traversée de la nanoparticule par les électrons proches du niveau de Fermi.

Il est à noter que la valeur théorique du facteur g_s dépend assez fortement du modèle utilisé (potentiel infini aux frontières ou non, prise en compte du potentiel de la matrice etc.); des valeurs entre 0,3 et 1,5 ont été obtenues [1, 11], la valeur de 0,7 obtenue plus haut étant associée au cas simple d'un puits de potentiel infini. Expérimentalement, le facteur g_s dépend fortement de la matrice qui enrobe les nanoparticules. La mesure de ce facteur pour des nano-sphères individuelles de type cœur-coquille avec un cœur d'argent et une coquille de silice a permis de déterminer la valeur du coefficient $g_s \approx 0,7$ [8]. Des études récentes reposant sur des calculs avec des potentiels « réalistes » [11] ont montré l'influence de la matrice sur le facteur g_s . Ces calculs, reposant sur la méthode de l'approximation de la densité locale dépendante du temps (TDLDA), utilisent le modèle du jellium et prennent en compte l'écrantage des électrons ainsi que leur débordement de la frontière physique de la nanoparticule (effet du « spill-out » des électrons [1]).

c) Fonction diélectrique d'un système métallique confiné

Le traitement quantique précédent a permis d'extraire la modification de la fonction diélectrique due aux électrons de conduction. Par ailleurs, l'étude de spectres d'absorption de petites nanoparticules par analyse Kramers-Krönig permet d'accéder à la partie interbande de la fonction diélectrique [?] et de montrer que sa modification induite par le confinement est négligeable [?] jusqu'à des tailles de 2 nm de diamètre.

La fonction diélectrique de nanoparticules est la somme de la fonction diélectrique de Drude du métal massif modifiée pour prendre en compte les effets de la surface avec la fonction diélectrique interbande du métal massif. En séparant les parties réelle ($\varepsilon_1(\omega)$) et imaginaire ($\varepsilon_2(\omega)$), on obtient :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_1^{\text{IB}}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \Gamma'^2)} , \\ \varepsilon_2(\omega) &= \varepsilon_2^{\text{IB}}(\omega) + \frac{\omega_p^2 \Gamma'}{\omega(\omega^2 + \Gamma'^2)} , \end{cases} \quad (1.38)$$

avec Γ' l'expression du taux de collisions donnée par l'expression 1.36.

1.2.3 Confinement diélectrique pour une particule sphérique

Pour des tailles petites devant la longueur d'onde ($D < \lambda$), les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont fortement modifiées par rapport à celles du milieu massif à cause du confinement diélectrique. Cet effet peut être décrit dans le cadre général de la théorie de Mie pour des particules sphériques de taille quelconque et dans le modèle plus simple quasi-statique pour les petites tailles (typiquement $D \lesssim 30$ nm).

La description des propriétés optiques des nanoparticules consiste à considérer l'interaction entre une onde électromagnétique de pulsation ω , décrite par un champ \vec{E} polarisé linéairement, et une nanoparticule métallique de constante diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ entourée par une matrice de constante diélectrique ε_m .

L'absorption et la diffusion par la particule métallique induisent une atténuation du faisceau incident (caractérisé par le vecteur de Poynting \vec{S}_i). La section efficace d'extinction σ_{ext} est définie comme le rapport entre la puissance prélevée au faisceau incident (somme des puissances absorbée W_{abs} et diffusée W_{diff}) et la moyenne temporelle du vecteur de Poynting :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{W_{\text{abs}} + W_{\text{diff}}}{\langle |\vec{S}_i| \rangle_{\text{T}}} . \quad (1.39)$$

De même, on définit les sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{diff} par :

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{W_{\text{abs}}}{\langle |\vec{S}_i| \rangle_{\text{T}}} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{diff}} = \frac{W_{\text{diff}}}{\langle |\vec{S}_i| \rangle_{\text{T}}} . \quad (1.40)$$

La section efficace d'extinction est donc la somme de la section efficace d'absorption et de la section efficace de diffusion :

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{diff}} . \quad (1.41)$$

a) Approximation quasi-statique

L'échelle de la variation du champ électromagnétique est caractérisée par sa longueur d'onde λ . L'interaction d'une onde avec une particule de petite taille ($D \ll \lambda$) permet de simplifier le problème en considérant que le champ électromagnétique est uniforme à l'échelle de la sphère. On se ramène donc à un problème de type électrostatique : l'étude la polarisation instantanée d'une sphère induite par un champ électromagnétique.

Le champ à l'intérieur de la sphère \vec{E}_i , somme du champ local et d'un champ de dépolarisation dû à l'accumulation de charges à l'interface sphère-matrice (voir figure 1.8), est proportionnel au champ appliqué :

$$\vec{E}_i = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E} . \quad (1.42)$$

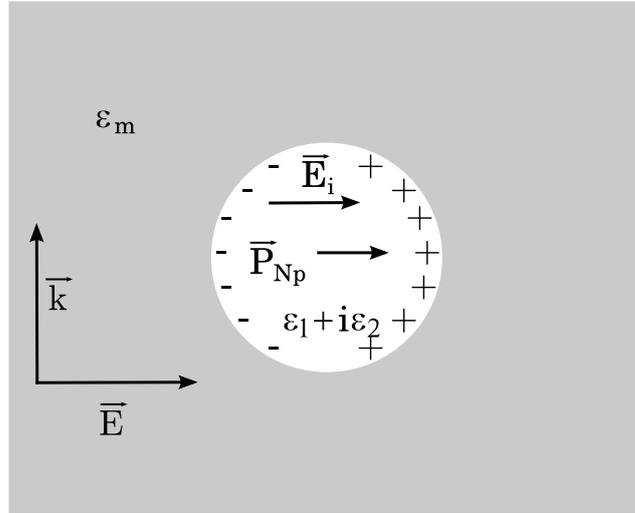


Figure 1.8 – Représentation de l'approximation quasi-statique : une sphère métallique ($\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) avec un diamètre très inférieur à la longueur d'onde du champ incident est enrobée dans une matrice diélectrique (ε_m). Le champ est considéré uniforme sur toute la sphère.

Le champ à l'extérieur de la sphère est la somme du champ incident et du champ diffusé par la particule créé par les charges accumulées sur la surface. Ce dernier est équivalent à un champ diffusé sans effet de retard par un dipôle ($\overrightarrow{p_{Np}}$) placé au centre de la sphère.

L'expression 1.42 couplée avec l'expression du champ diffusé par le dipôle ($\overrightarrow{p_{Np}} = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}$) nous mène à la relation de Clausius-Mossotti liant la polarisabilité α de la sphère aux fonctions diélectriques de la sphère et de la matrice [?] :

$$\alpha = 3V\varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} . \quad (1.43)$$

En combinant l'expression 1.43 avec les expressions des sections efficaces en fonction de la polarisabilité [?] :

$$\sigma_{\text{ext}} = k \operatorname{Im} \{ \alpha \} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{diff}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 , \quad (1.44)$$

où $k = 2\pi/\lambda$, on trouve les expressions des sections efficaces d'absorption et de diffusion dans l'approximation quasi-statique :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ext}}(\lambda) &= \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{|\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m(\lambda)|^2} \\ &= \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m(\lambda))^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)} , \end{aligned} \quad (1.45)$$

$$\sigma_{\text{diff}}(\lambda) = \frac{24\pi^3 V^2 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} \left| \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m} \right|^2 . \quad (1.46)$$

La section efficace de diffusion (expression 1.46) est proportionnelle au carré du volume de la nanoparticule et varie en $1/\lambda^4$ (en négligeant la dispersion de la fonction diélectrique) : il s'agit donc d'une diffusion de type Rayleigh.

Pour une sphère plongée dans une matrice diélectrique, le rapport des sections efficaces d'absorption et de diffusion s'écrit :

$$\frac{\sigma_{\text{diff}}(\lambda)}{\sigma_{\text{ext}}(\lambda)} = \frac{24\pi^2 \varepsilon_m^{4/3} V (\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2}{\lambda^3 \varepsilon_2(\lambda)}, \quad (1.47)$$

et devient proportionnel à $(D/\lambda)^3$ en négligeant la dispersion de la fonction diélectrique. Pour des petites nanoparticules ($V \ll \lambda^3$), ce rapport est faible et donc la contribution de la section efficace de diffusion à la section efficace d'extinction est négligeable. L'extinction de petites nanoparticules est due à leur absorption et l'expression 1.41 devient $\sigma_{\text{ext}} \approx \sigma_{\text{abs}}$.

L'étude de l'expression 1.45 montre qu'une forte exaltation de l'absorption a lieu lorsque le dénominateur est minimum. Cette condition ne peut survenir que si ε_1 est négatif ce qui est réalisé dans le domaine visible pour les métaux nobles lorsque les électrons de conduction dominant la réponse. Si la partie imaginaire ε_2 est faible ou peu dispersée la condition de résonance s'écrit :

$$\varepsilon_1(\Omega_{\text{RPS}}) + 2\varepsilon_m \approx 0. \quad (1.48)$$

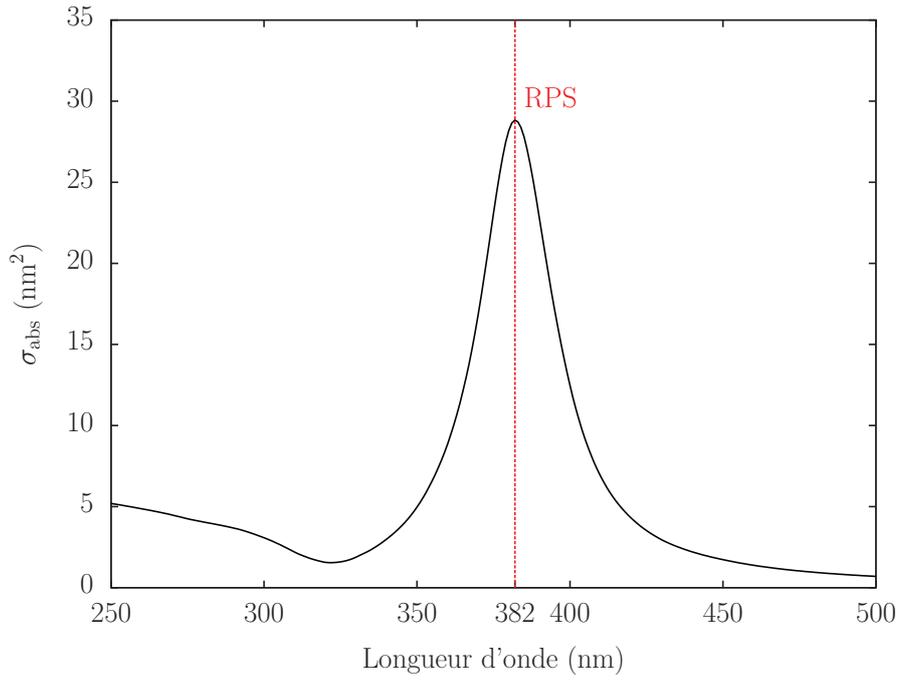
Pour une onde incidente de fréquence proche de Ω_{RPS} le spectre présente alors une résonance : c'est la résonance plasmon de surface localisée¹ (RPS). Cette résonance est un effet d'origine exclusivement diélectrique. Elle résulte de l'exaltation de l'amplitude du champ électrique interne \vec{E}_i par le confinement dans la nanoparticule par rapport au champ incident \vec{E} (voir l'équation 1.42). D'un point de vue classique, la RPS est reliée à l'oscillation collective des électrons de conduction, à la fréquence Ω_{RPS} , par rapport aux ions du réseau que l'on considère comme fixes ($m_e \ll m_i$).

En utilisant l'équation 1.48 ainsi que l'expression de la partie réelle de la constante diélectrique du métal (expression 1.38 avec $\omega \gg \Gamma'$), on obtient la position de la résonance de plasmon de surface :

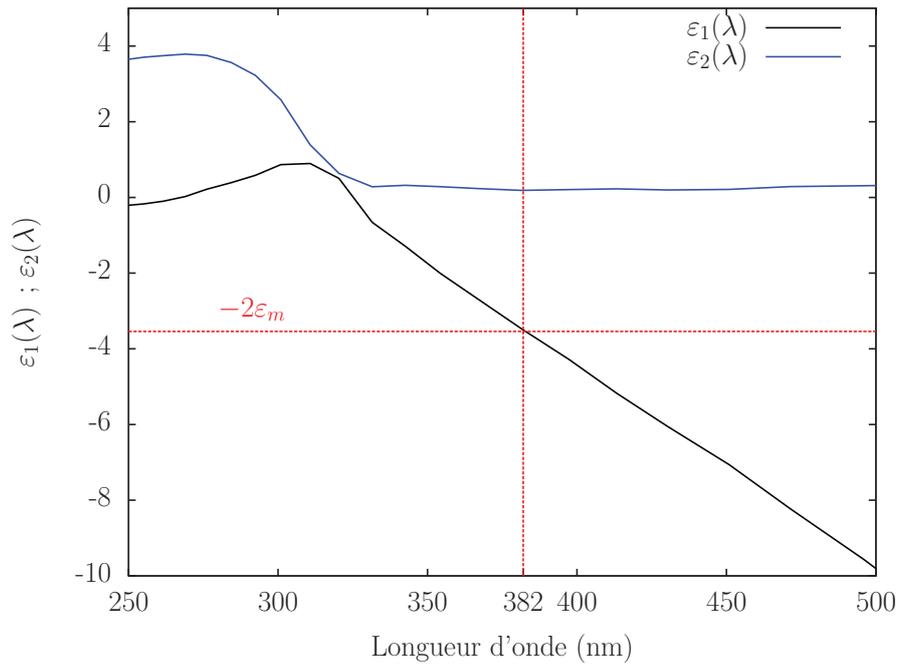
$$\Omega_{\text{RPS}} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{\text{IB}}(\Omega_{\text{RPS}}) + 2\varepsilon_m}}. \quad (1.49)$$

Dans le cas où la dispersion de la partie réelle de la constante diélectrique interbande est faible, ce qui se traduit sur le spectre d'absorption d'une nanoparticule par une résonance plasmon de surface bien séparée des transitions interbandes (cas des nano-sphères d'argent),

1. Par opposition au plasmon de surface délocalisé se propageant à la surface d'un métal [?]. Dans la suite, on ne parlera que de la résonance plasmon de surface localisée.



(a) Section efficace d'extinction.



(b) Représentation de la condition de résonance.

Figure 1.9 – (a) : Section efficace d'extinction calculée dans l'approximation quasi-statique pour une nanoparticule d'argent de 5 nm de diamètre dans une matrice d'eau ($\epsilon_m = 1,77$). La table de Johnson et Christy pour l'argent a été utilisée. (b) : Représentation de la condition de résonance donnée par l'équation 1.48. Le terme de surface g_s est pris égal à 0,7.

on peut mettre la section efficace d'absorption sous la forme d'une quasi-Lorentzienne :

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{9V\varepsilon_m^{3/2}}{v_c\omega_p^2} \frac{\omega^2\Omega_{\text{RPS}}^4\Gamma'_{\text{RPS}}}{(\omega^2 - \Omega_{\text{RPS}}^2)^2 + \left(\frac{\Omega_{\text{RPS}}^2\Gamma'_{\text{RPS}}}{\omega}\right)^2}. \quad (1.50)$$

Sa largeur est alors proche du taux de collision électronique dans la nanoparticule à la fréquence Ω_{RPS} (où l'on a posé $\Gamma'_{\text{RPS}} = \Gamma'(\Omega_{\text{RPS}})$).

La position de la RPS dépend des propriétés des électrons de conduction, à travers ω_p , et de celles des électrons liés, à travers $\varepsilon_1^{\text{IB}}$. Bien que les propriétés des électrons de conduction soient similaires dans l'argent et l'or, la position de la résonance de plasmon de surface se situe autour de 400 nm pour le premier et autour de 540 nm pour le second du fait de la différence de la contribution des électrons liés. Dans le cas de l'argent, la RPS est bien séparée des transitions interbandes (seuil autour de 310 nm voir figure 1.9(a)) tandis que dans le cas de nanoparticules d'or la RPS est en partie superposée aux transitions interbandes (seuil autour de 515 nm voir figure 1.10). Pour ces dernières, la relation 1.49 n'est que très indicative car la condition d'une dispersion faible de ε_2 dans la zone spectrale de la RPS n'est pas respectée.

L'expression de la position de la RPS (équation 1.49) n'implique pas *a priori* de dépendance en taille de la position de la résonance de plasmon de surface si la fonction diélectrique est indépendante de la taille. Cela est vérifié expérimentalement pour des nano-sphères de taille comprise entre 2 et 20 nm de diamètre [1]. La position de la RPS dépend exclusivement de la valeur de la constante diélectrique de la matrice et donc de son indice comme illustré sur la figure 1.10. La position de la RPS se déplace vers le rouge pour un indice de la matrice croissant.

L'apparition de la RPS pour les nanoparticules est responsable du changement du couleur dans les solutions colloïdales de nano-sphères : rose pour de l'or (à cause de la RPS située dans la partie verte du spectre, figure 1.10) et jaune pour de l'argent (à cause de la RPS située dans la partie bleue du spectre, figure 1.9(a)).

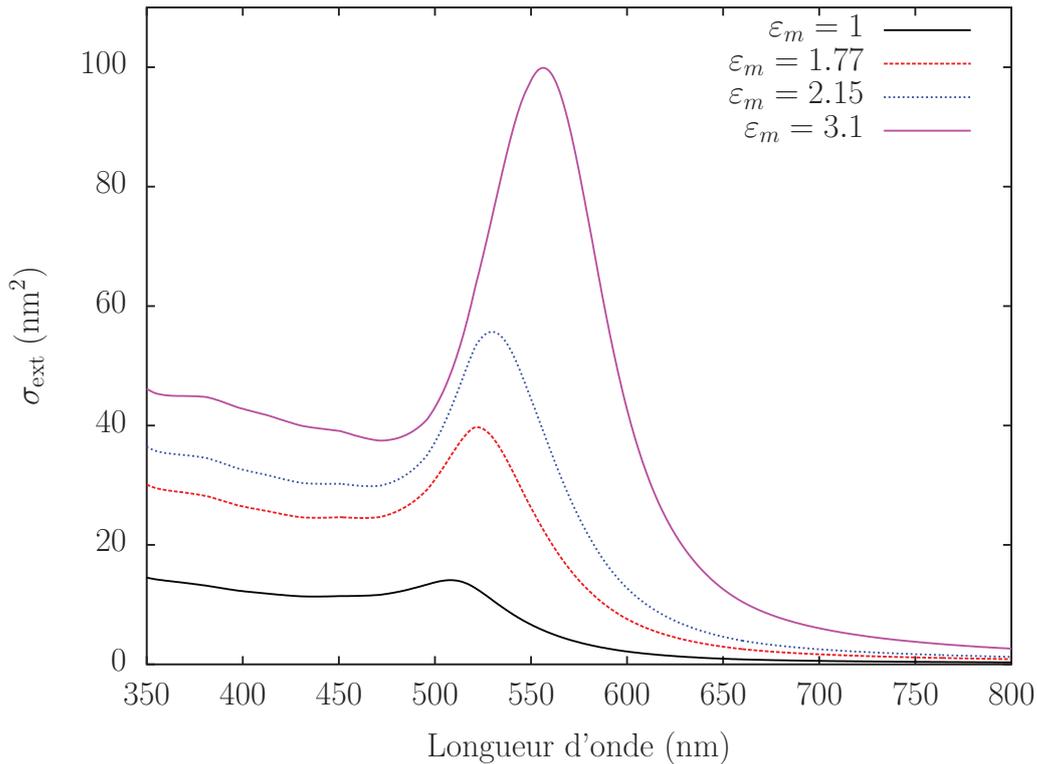


Figure 1.10 – Section efficace d’extinction dans le cadre de l’approximation quasi-statique pour une nanoparticule d’or de 10 nm de diamètre enrobée dans différentes matrices : vide ($\epsilon_m = 1$), eau ($\epsilon_m = 1,77$), silice ($\epsilon_m = 2,15$) et alumine ($\epsilon_m = 3,1$). Le terme de surface g_s est ici pris égal à 0,7.

b) Théorie de Mie

Lorsque la taille de la nanoparticule n’est plus négligeable devant la longueur d’onde de l’onde incidente on ne peut plus considérer la valeur du champ \vec{E} uniforme sur toute la nanoparticule et il faut prendre en compte les effets de retard : l’approximation quasi-statique n’est plus valable. Dans ce cas, l’effet de l’accumulation des charges à la surface ne peut plus être décrite modélisant la sphère pas un seul dipôle (voir figure 1.11).

En 1908, Gustav Mie a développé la théorie de l’interaction d’une onde électromagnétique avec une sphère de diamètre $D < \lambda$ basée sur le développement multipolaire du champ électromagnétique [? ?]. Ce modèle a permis d’expliquer le spectre d’absorption de suspensions colloïdales de particules d’or.

On considère, comme dans le problème de l’approximation quasi-statique, une nanoparticule de constante diélectrique complexe ϵ dans une matrice de constante diélectrique ϵ_m soumise à une onde électromagnétique polarisée linéairement selon l’axe (Ox). La théorie de Mie décrit l’onde diffusée par la particule métallique comme une superposition linéaire d’ondes sphériques chacune rayonnées par un multipôle d’ordre l électrique d’amplitude a_l

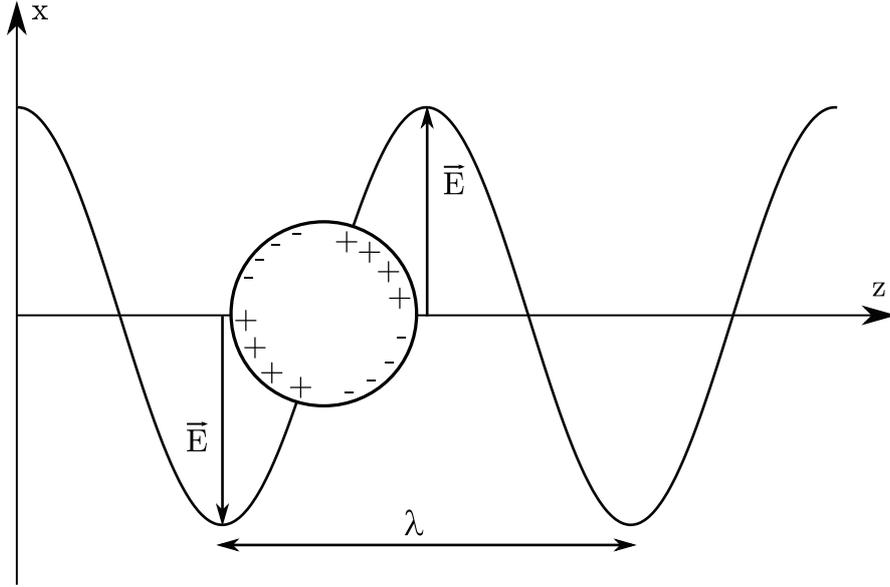


Figure 1.11 – Représentation du mode quadripolaire d'une sphère métallique soumise à un champ électromagnétique.

ou magnétique d'amplitude b_l . Les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont données par [?] :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re} \{a_l + b_l\} , \quad (1.51)$$

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) , \quad (1.52)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{diff}} . \quad (1.53)$$

L'amplitude des multipôles est donnée par :

$$a_l = \frac{m\psi_l(mx)\psi'_l(x) - \psi'_l(mx)\psi_l(x)}{m\psi_l(mx)\eta'_l(x) - \psi'_l(mx)\eta_l(x)} , \quad (1.54)$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx)\psi'_l(x) - m\psi'_l(mx)\psi_l(x)}{\psi_l(mx)\eta'_l(x) - m\psi'_l(mx)\eta_l(x)} , \quad (1.55)$$

où la notation prime désigne la dérivée de la fonction par rapport à l'argument. Les fonctions $\psi_l(z) = zj_l(z)$ et $\eta_l(z) = zh_l^{(1)}(z)$ sont les fonctions de Riccati-Bessel définies avec les fonctions de Bessel sphériques de première espèce ($j_l(z)$) et de troisième espèce ou fonctions de Hankel

sphériques ($h_l^{(1)}(z)$). Les variables x et m sont définies par :

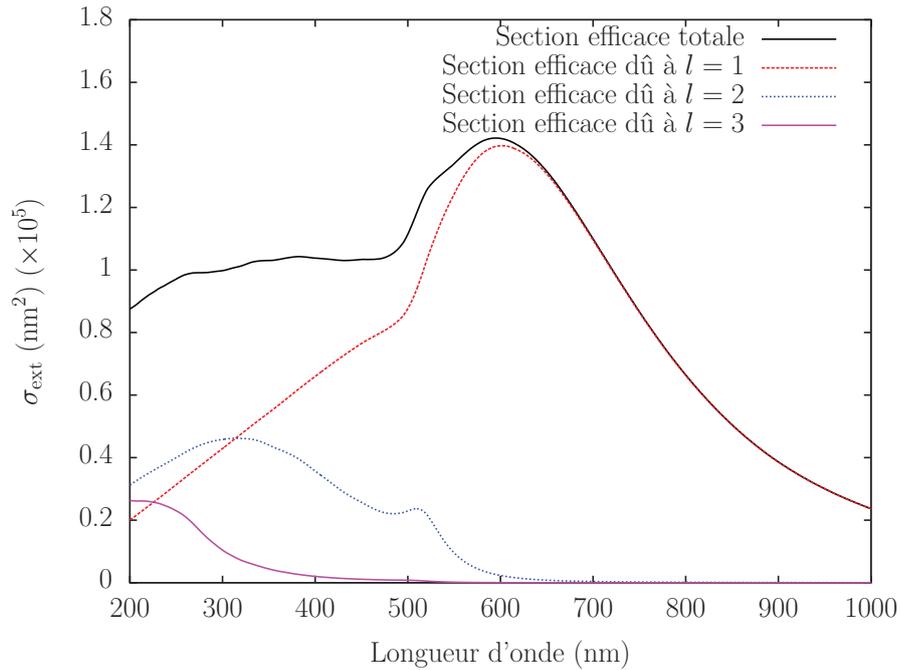
$$x = |\vec{k}|R = \frac{2\pi R\sqrt{\varepsilon_m}}{\lambda}, \quad (1.56)$$

$$m = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}/\sqrt{\varepsilon_m} = \tilde{n}/n_m. \quad (1.57)$$

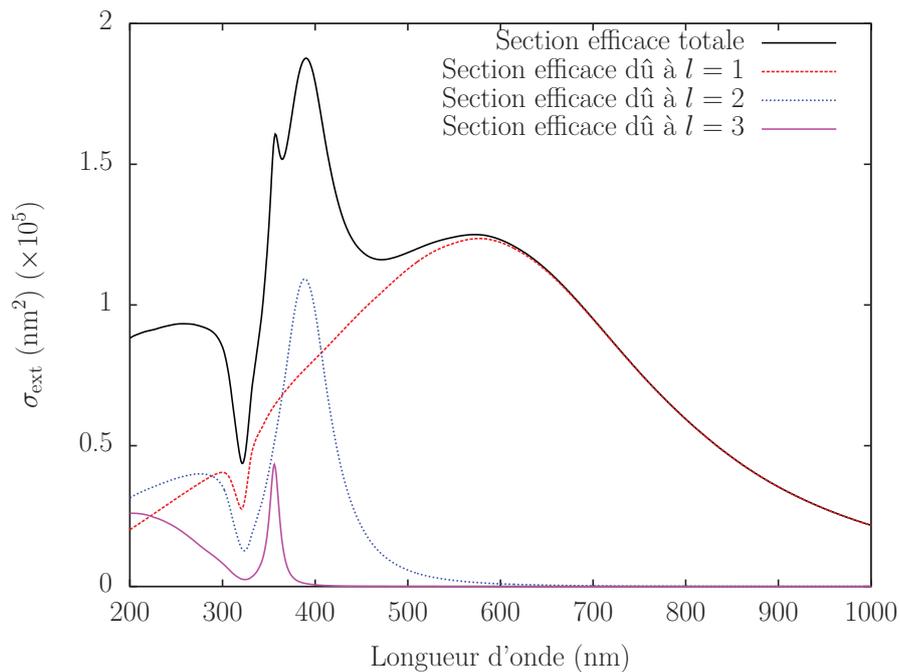
La somme des contributions des multipôles fait apparaître les termes dipolaire (pour $l = 1$), quadripolaire (pour $l = 2$), octupolaire (pour $l = 3$) etc. Il est à noter que lorsqu'on effectue un développement des expressions des sections efficaces définies par la théorie de Mie en fonction de x à l'ordre le plus bas, on retrouve l'expression 1.45 de la section efficace d'extinction dans l'approximation quasi-statique. Cela revient à faire tendre x vers zéro et donc négliger la taille de la nanoparticule devant la longueur d'onde incidente. Dans cette approximation, le seul terme non négligeable est le terme dipolaire correspond à $l = 1$.

Le spectre d'extinction d'une nanoparticule dans le régime des grandes tailles est illustré par la figure 1.12 pour des sphères d'or (figure 1.12(a)) et d'argent (figure 1.12(b)) de 200 nm de diamètre. Cette figure montre la contribution des trois premiers termes de la décomposition en multipôles (les termes d'ordre supérieur à 3 sont négligeables pour cette taille). Les spectres calculés montrent l'apparition de nouvelles résonances à plus basse longueur d'onde dues aux termes quadripolaire et octupolaire. Les effets de retard sont responsables du décalage vers le rouge de la résonance associée au terme dipolaire et de son élargissement du fait de l'augmentation de l'amortissement radiatif. Celui-ci correspond à une perte d'énergie par rayonnement de la particule, c'est-à-dire par émission de lumière à la longueur d'onde incidente. Son efficacité croît avec la section efficace de diffusion de la particule (en R^3 pour une sphère [7]).

Pour des tailles plus petites de nanoparticules ($D \lesssim 30$ nm), l'approximation quasi-statique donne une bonne approximation du spectre d'extinction (figure 1.13). Pour des diamètres très petits devant la longueur d'onde (figure 1.13(a)) les deux approches sont équivalentes alors que pour des tailles moyennes (figure 1.13(b)) l'approximation quasi-statique sous-estime la section efficace d'extinction et ne prédit pas le décalage vers le rouge de la RPS. Le domaine d'applicabilité dépend des caractéristiques du métal et est plus restreint pour l'argent que pour l'or (figure 1.14).

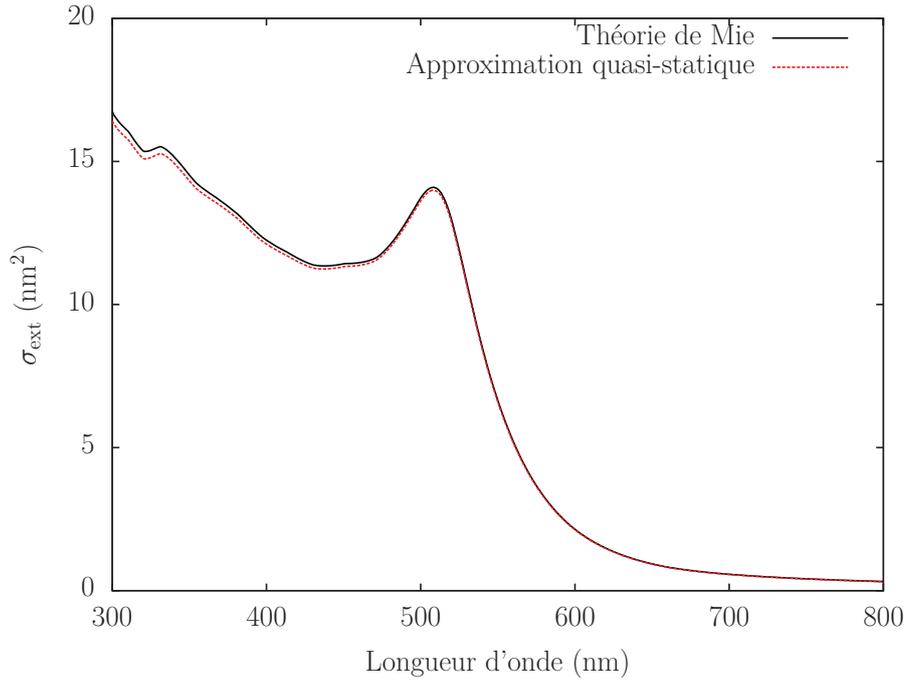


(a) Section efficace d'extinction calculée dans le cadre de la théorie de Mie pour une sphère d'or de 200 nm de diamètre plongée dans le vide.

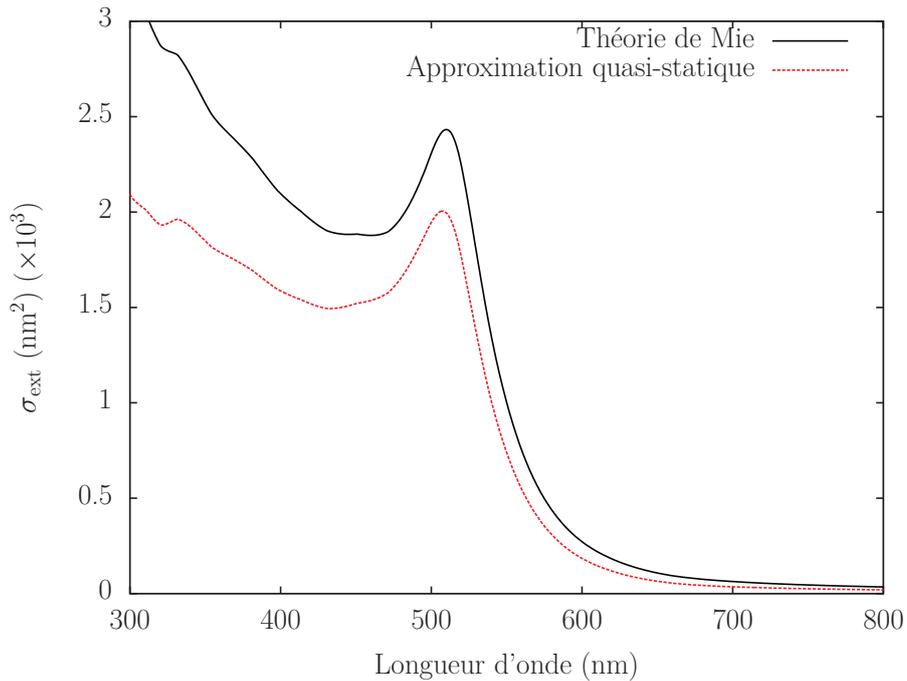


(b) Section efficace d'extinction calculée dans le cadre de la théorie de Mie pour une sphère d'argent de 200 nm de diamètre plongée dans le vide.

Figure 1.12 – Section efficace d'extinction dans le cadre de la théorie de Mie avec la contribution des trois premiers termes de la décomposition en multipôles. Le terme de surface g_s est pris égal à 0,7. Les constantes diélectriques de Johnson et Christy ont été utilisées [15].

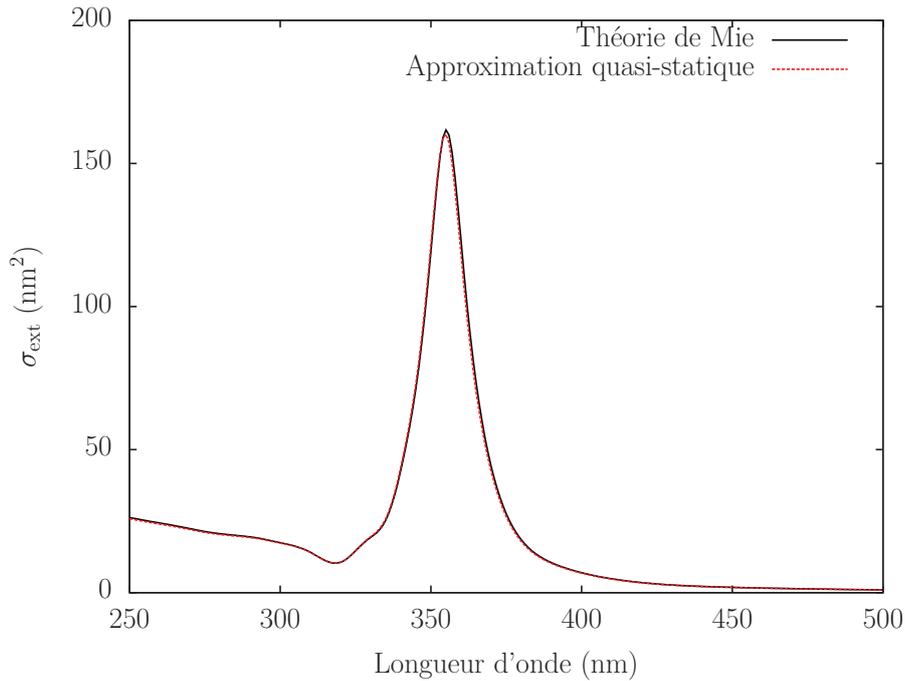


(a) Nanoparticule d'or de 10 nm de diamètre.

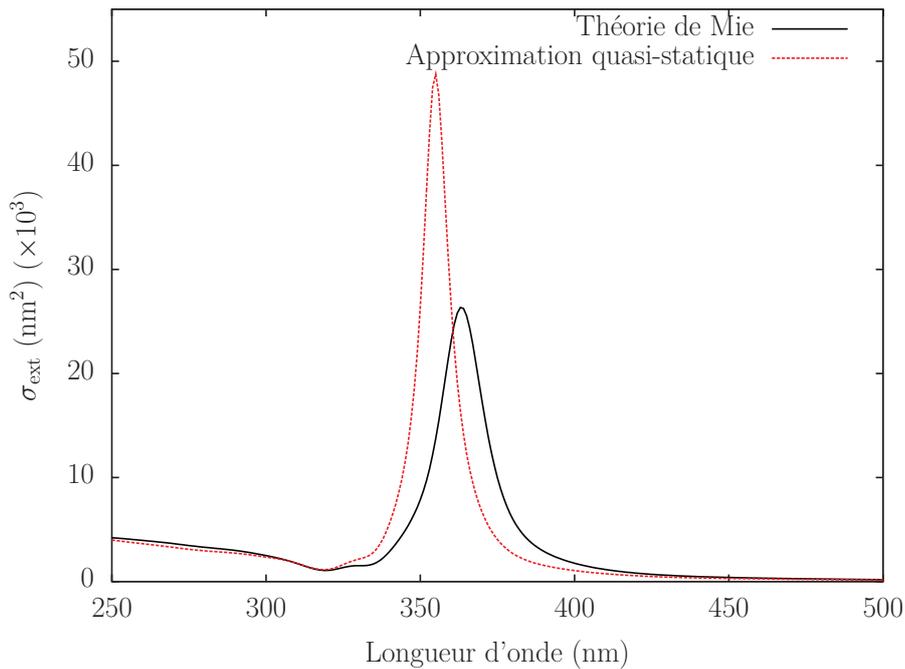


(b) Nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre.

Figure 1.13 – Comparaison entre le calcul de la section efficace d'extinction effectuée dans le cadre de la théorie de Mie et de l'approximation quasi-statique pour deux tailles de nanoparticules d'or dans le vide : (a) $D = 10$ nm et (b) $D = 50$ nm. Le terme de surface g_s est pris égal à 0,7. Les constantes diélectriques de Johnson et Christy ont été utilisées [15].



(a) Nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre.



(b) Nanoparticule d'argent de 50 nm de diamètre.

Figure 1.14 – Comparaison entre le calcul de la section efficace d'extinction effectuée dans le cadre de la théorie de Mie et de l'approximation quasi-statique pour deux tailles de nanoparticules d'argent dans le vide : (a) $D = 10$ nm et (b) $D = 50$ nm. Le terme de surface g_s est pris égal à 0,7. Les constantes diélectriques de Johnson et Christy ont été utilisées [15].

c) Milieu composite : approche de Maxwell-Garnett

La modélisation des propriétés optiques d'une nanoparticule a été décrite dans les paragraphes précédents. Lorsque plusieurs nanoparticules enrobées dans une matrice sont éclairées par une onde électromagnétique, les propriétés optiques du milieu composite peuvent être traitées à l'aide de la formulation de Maxwell-Garnett.

On considère des nanoparticules identiques dispersées dans une matrice dont la constante diélectrique est réelle et indépendante de la pulsation. La fraction volumique de métal est définie par $p = N_{np}V/V_m$ avec un nombre de nanoparticules N_{np} de volume V dispersées dans un volume V_m de matrice. Cette fraction volumique, typiquement de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} dans nos expériences, est suffisamment faible pour que les nanoparticules puissent être considérées comme indépendantes. Dans le cas de l'approximation quasi-statique, la polarisation induite par un champ électromagnétique est exprimée par la somme des contributions de la matrice et des nanoparticules :

$$\vec{P} = \vec{P}_m + \vec{P}_{Np} = \varepsilon_0(\varepsilon_m - 1)\vec{E} + \frac{p}{V}\vec{p}_{Np}, \quad (1.58)$$

avec $\vec{p}_{Np} = \varepsilon_0\alpha\vec{E}$.

La relation $\varepsilon^*\varepsilon_0\vec{E} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ faisant intervenir la constante diélectrique du milieu composite ε^* permet d'obtenir la relation de Maxwell-Garnett :

$$\varepsilon^* - \varepsilon_m = 3p\varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (1.59)$$

Pour de faibles fractions volumiques, les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective sont déterminées respectivement par la matrice et les nanosphères :

$$\varepsilon_1^* \approx \varepsilon_m, \quad (1.60)$$

$$\varepsilon_2^*(\omega) \approx 9p\varepsilon_m^2 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (1.61)$$

Le coefficient d'absorption global du milieu composite, déterminé à l'aide des équations 1.17 et 1.18, est donc égal à :

$$\alpha(\omega) = \frac{9p\varepsilon_m^{3/2}}{v_c} \frac{\omega\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (1.62)$$

En supposant toutes les particules identiques, le coefficient d'absorption global de l'échantillon est relié à la section efficace d'extinction d'un seul nano-objet par :

$$\alpha = \frac{N_{np}}{V_m}\sigma_{\text{ext}} = \frac{p}{V}\sigma_{\text{ext}} \approx \frac{p}{V}\sigma_{\text{abs}}. \quad (1.63)$$

1.2.4 Confinement diélectrique pour une particule sphéroïdale

Des modèles supplémentaires peuvent être développés pour des systèmes à forte symétrie comme les sphéroïdes. Ce sont des ellipsoïdes de révolution (autour de l'axe z) avec deux axes égaux (figure 1.15). Par convention, les deux demi-axes non égaux sont notés a et c . L'équation cartésienne de ces objets est :

$$\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1, \quad (1.64)$$

et leur volume est donné par $V = (4/3)\pi ca^2$.

Si $a > c$ le sphéroïde obtenu est de forme aplatie et est appelé oblate (figure 1.15(a)). Si $a < c$ alors le sphéroïde obtenu est de forme allongée et est appelé prolata (figure 1.15(b)). On définit le rapport d'aspect (le rapport entre le demi-axe majeur et le demi-axe mineur, noté η) ainsi que l'excentricité (notée e) d'un sphéroïde par :

$$\eta = \frac{c}{a} \quad (\text{cas prolata}) \quad \text{ou} \quad \eta = \frac{a}{c} \quad (\text{cas oblate}), \quad (1.65)$$

$$e = \sqrt{(1 - \eta^{-2})}. \quad (1.66)$$

Dans le cas où $a = c$ les trois axes sont égaux et on obtient une sphère ($\eta = 1$ et $e = 0$).

Du fait de la levée de la dégénérescence géométrique, les sections efficaces ne sont plus indépendantes de la direction de polarisation de l'onde incidente. Pour des tailles de particules intermédiaires, on a vu au paragraphe 1.2.3 que le traitement dans l'approximation quasi-statique donne des résultats très proches du traitement complet obtenu grâce à la théorie de Mie. La discussion de l'allure générale des spectres dans le cas des sphéroïdes est donc faite dans l'approximation quasi-statique qui a l'avantage de donner une expression simple de la section efficace d'extinction. Le cas d'une taille quelconque peut être traité par une extension de la théorie de Mie.

a) Approximation quasi-statique

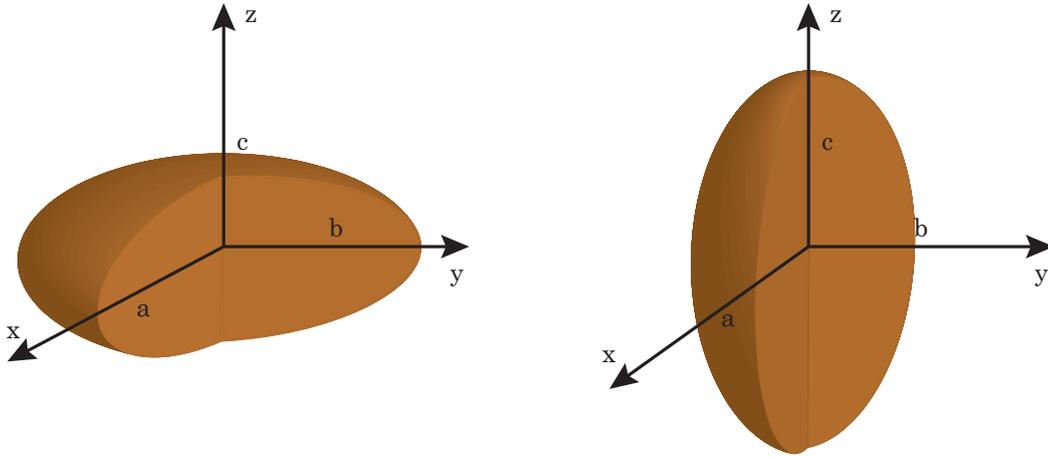
L'approche quasi-statique développée dans le paragraphe 1.2.3a) reste applicable dans le cas des petites particules non sphériques. La section efficace d'extinction d'un sphéroïde est alors donnée par [?] :

$$\sigma_{\text{abs}}^i(\lambda) = \frac{2\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda L_i^2} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + [(1 - L_i)/L_i] \varepsilon_m(\lambda))^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)}, \quad (1.67)$$

où L_i est le facteur de forme dont dépend la polarisabilité le long de l'axe i ($i = a, b$ ou c).

Les facteurs de forme sont reliés par la relation $\sum_i L_i = 1$. Pour une sphère, on a donc $L_a = L_b = L_c = 1/3$ et la relation 1.67 devient identique à la section efficace d'extinction

d'une sphère (expression 1.45).



(a) Représentation d'un sphéroïde oblate.

(b) Représentation d'un sphéroïde prolata.

Figure 1.15 – Représentation des sphéroïdes oblate et prolata. L'onde électromagnétique se propage suivant la direction y .

Dans le cas d'un sphéroïde oblate, les expressions des différents facteurs de forme sont donnés par :

$$L_a = L_b = \frac{g(e)}{2e^2} \left[\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} (g(e)) \right] - \frac{g(e)^2}{2}, \quad (1.68)$$

$$g(e) = \left(\frac{1 - e^2}{e^2} \right)^{1/2},$$

$$L_c = 1 - 2L_a,$$

L_b correspondant au cas où l'onde est polarisée selon l'axe x .

Dans le cas d'un sphéroïde prolata, les expressions des différents facteurs de forme sont donnés par :

$$L_c = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) \right], \quad (1.69)$$

$$L_a = L_b = \frac{1 - L_c}{2},$$

L_c correspondant au cas où l'onde est polarisée selon l'axe majeur.

Dans la suite, nous étudions plus spécifiquement le cas d'un sphéroïde prolata, les résultats sont similaires pour un sphéroïde oblate. Si la partie imaginaire de la constante diélectrique

du métal est peu dispersée, la condition de résonance est donnée par :

$$\varepsilon_1(\Omega_{\text{RPS}}^i) + [(1 - L_i)/L_i]\varepsilon_m \approx 0 . \quad (1.70)$$

La fréquence de la RPS est modifiée et correspond à :

$$\Omega_{\text{RPS}}^i = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{\text{IB}}(\Omega_{\text{RPS}}) + [(1 - L_i)/L_i]\varepsilon_m}} . \quad (1.71)$$

La levée partielle de la dégénérescence géométrique conduit à une levée partielle de la dégénérescence « optique » et conduit à l'apparition de deux résonances correspondant à des ondes incidentes polarisées selon le long de l'axe majeur (L_c), que l'on nomme RPS longitudinale, ou selon l'axe mineur (L_a ou L_b), que l'on nomme RPS transverse.

La figure 1.16 présente la valeur du facteur $[(1 - L_i)/L_i]$ pour L_c et L_a en fonction du rapport d'aspect du sphéroïde prolate. Le facteur $[(1 - L_i)/L_i]$ croît avec le rapport d'aspect quand l'onde est polarisée suivant l'axe majeur (axe c) et décroît quand l'onde est polarisée suivant l'axe mineur (axe a). La condition de résonance (équation 1.70), permet de visualiser la fréquence de la RPS longitudinale (figure 1.16(b) dans le cas de nano-sphéroïdes prolates d'or). Comme vu précédemment, dans la zone spectrale autour de 510 nm pour l'or, la relation 1.70 n'est plus valable à cause de la dispersion de ε_2 . La fréquence de la RPS transverse doit alors être calculer à l'aide de l'équation 1.67, plus complète.

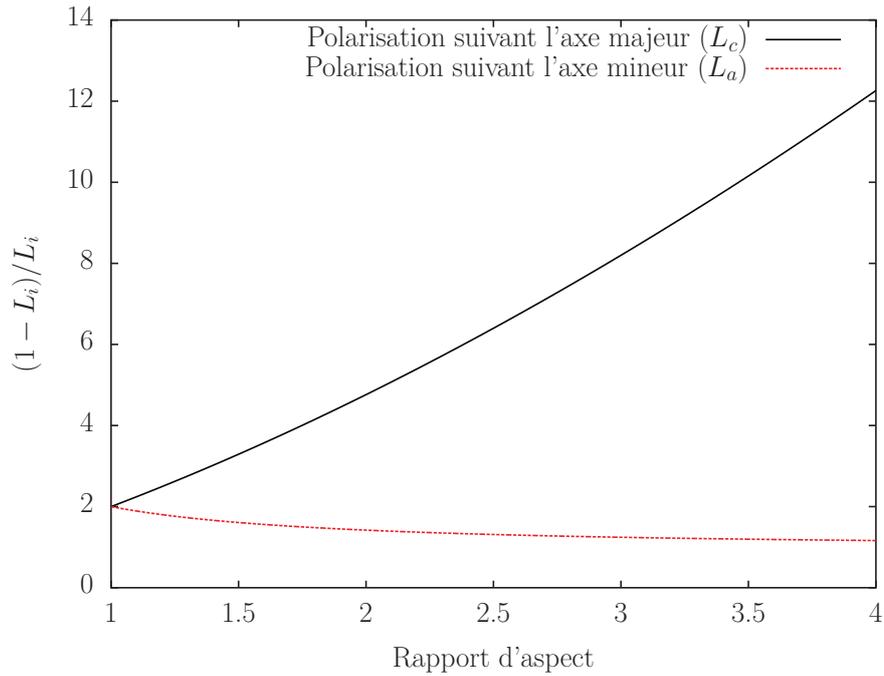
La figure 1.17 présente les spectres d'extinctions calculés dans le cas de l'approximation quasi-statique pour différents rapports d'aspect pour des nanoparticules d'or. La RPS longitudinale se déplace spectralement avec le rapport d'aspect. Grâce à cette propriété, on peut ajuster la position de la RPS longitudinale en faisant varier les paramètres géométriques (la longueur, $2a$, et la largeur, $2c$) lors de la synthèse chimique [4]. La RPS transverse est très faible car dégénérée avec les transitions interbandes (ce qui conduit à son amortissement) et sa fréquence n'évolue que peu : elle est « bloquée » spectralement par les transitions interbandes contrairement au cas de l'argent où la résonance plasmon de surface transverse est décalée vers la partie bleu du spectre.

Lors d'études sur des solutions colloïdales de sphéroïdes, l'orientation de ceux-ci est aléatoires. En effectuant une moyenne directionnelle, la section efficace d'absorption est, dans le cadre de sphéroïdes prolates, est donnée par [1] :

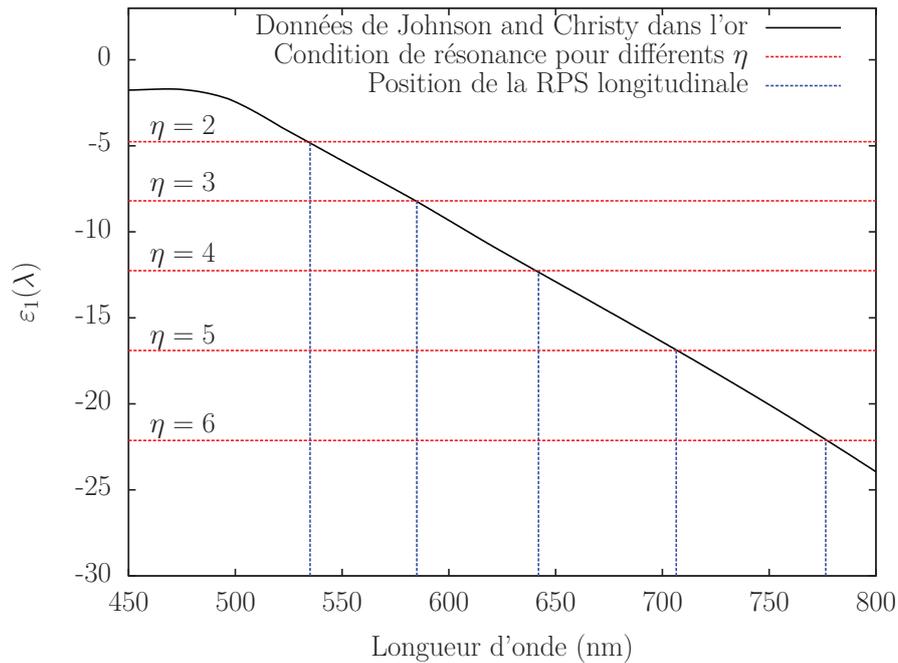
$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{1}{3}\sigma_{\text{abs}}^c(\lambda) + \frac{2}{3}\sigma_{\text{abs}}^a(\lambda) . \quad (1.72)$$

b) Développements théoriques de la théorie de Mie pour les sphéroïdes

L'extension de la théorie de Mie pour le cas des nanoparticules non sphériques a été effectuée par V. G. Faranov et ses collaborateurs [?]. L'approche physique est identique mais



(a) Calcul du pré-facteur $(1 - L_i)/L_i$ pour les deux polarisations.



(b) Représentation de la condition de résonance donnée par l'expression 1.71 pour une nanoparticule d'or plongée dans le vide.

Figure 1.16 – (a) : évolution des facteurs de forme pour une onde polarisée suivant l'axe majeur ou l'axe mineur. (b) : évolution de la position de la résonance plasmon de surface longitudinale d'un sphéroïde prolata pour différents rapport d'aspect.

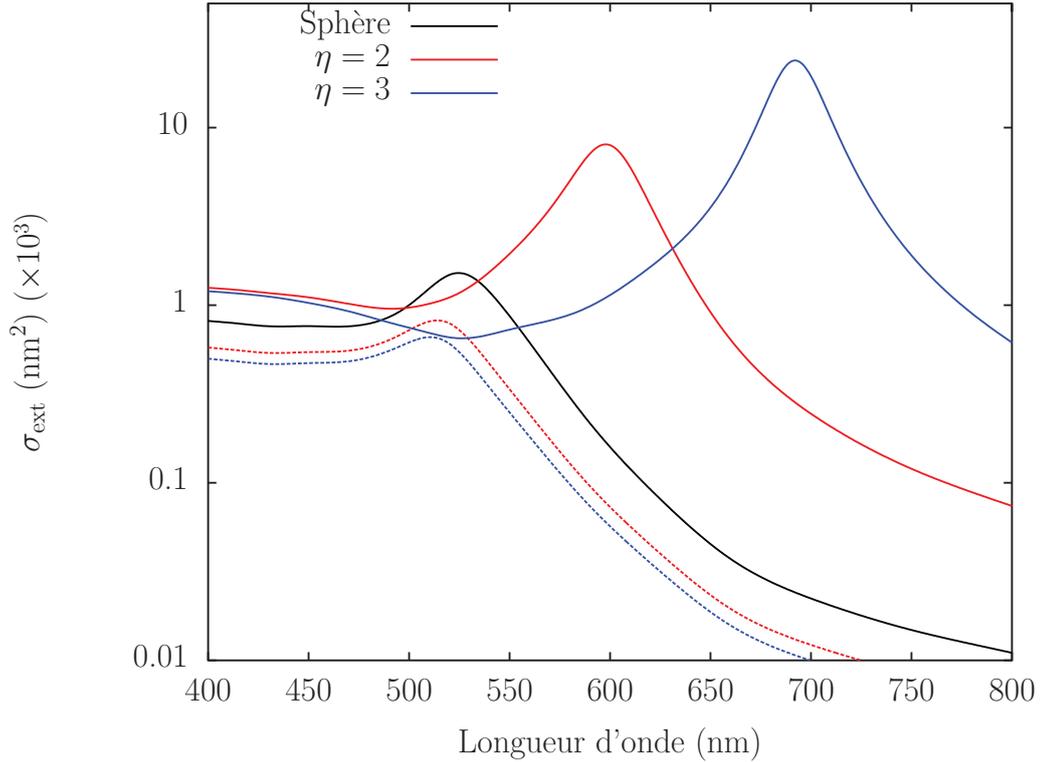


Figure 1.17 – Spectres d’extinctions calculées dans le cas de l’approximation quasi-statique pour une sphère d’or de 30 nm de diamètre (courbe noire pleine) et pour des sphéroïdes prolates de rapport d’aspect $\eta = 2$ (courbe rouge) et $\eta = 3$ (courbe bleue) de même volume. Dans le cas des sphéroïdes, les courbes pleines correspondent à l’onde incidente polarisée suivant l’axe majeur et les courbes pointillées correspondent au cas où l’onde est polarisée suivant l’axe mineur. L’indice de la matrice est $n_m = 1,33$ (eau), le terme de surface est ici pris égale à 0 et les constantes diélectriques de Johnson et Christy ont été utilisées [15].

le traitement mathématique est très lourd et ne sera pas discuté ici [1 ?]. Un programme de résolution numérique basé sur ce travail a été développé dans l’équipe et permet le calcul des sections efficaces (absorption, diffusion et extinction) pour de plus grandes tailles.

1.3 Étude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique

1.3.1 Relation entre constante diélectrique et propriétés optiques dans un milieu composite

Au cours des expériences pompe-sonde, la grandeur mesurée est le changement relatif de réflexion $\Delta R_e/R_e$ ou de transmission $\Delta T_r/T_r$ de l’échantillon. Le travail effectué sur la

dynamique temporelle porte sur des assemblées de nanoparticules enrobées dans une matrice solide. Ce système peut être considéré comme une lame à faces parallèles d'épaisseur L et d'indice $n^* = \sqrt{\varepsilon^*}$ plongée dans l'air.

L'absorption étant en générale assez forte, on peut négliger les effets Fabry-Pérot. Pour une incidence normale, le coefficient de transmission de la lame s'écrit alors :

$$\text{Tr} \approx (1 - \text{Re}_{12})e^{-\alpha L}(1 - \text{Re}_{21}) , \quad (1.73)$$

où Re est le coefficient de réflexion à l'interface et α le coefficient d'absorption linéaire du milieu composite. Pour une faible fraction volumique de métal, la partie réelle de ε^* peut être assimilée à ε_m (voir équation 1.61) et l'on obtient :

$$\text{Re}_{12} = \text{Re}_{21} = \left| \frac{1 - n^*}{1 + n^*} \right|^2 \approx \left(\frac{1 - n_m}{1 + n_m} \right)^2 . \quad (1.74)$$

Dans cette approximation, le coefficient de réflexion de l'échantillon ne dépend donc pas de la constante diélectrique du métal et ne sera donc pas affecté par la mise hors équilibre de l'échantillon. On peut donc exprimer le changement relatif de transmission par :

$$\Delta \text{Tr} / \text{Tr} = -L \Delta \alpha . \quad (1.75)$$

Pour de faible variation du coefficient α , l'équation 1.75 se met sous la forme :

$$\frac{\Delta \text{Tr}}{\text{Tr}}(\lambda, t) = -L \left(\left. \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_1} \right|_{\lambda} \Delta \varepsilon_1(\lambda, t) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_2} \right|_{\lambda} \Delta \varepsilon_2(\lambda, t) \right) . \quad (1.76)$$

Les dérivées partielles $\partial \alpha / \partial \varepsilon_1$ et $\partial \alpha / \partial \varepsilon_2$ peuvent être calculées à partir de l'expression 1.62.

1.3.2 Évolution temporelle des propriétés optiques

La détermination de l'évolution temporelle de la variation de la constante diélectrique $\Delta \varepsilon(\lambda, t)$ nécessite d'une part de modéliser l'évolution temporelle de la distribution électronique et d'autre part, de relier cette évolution aux variations de la constante diélectrique du métal *via* un modèle de structure de bandes.

a) Mise hors équilibre

La réponse optique ultra-rapide est reliée à la modification de la fonction de distribution électronique (donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac ($f_{\text{FD}}(E(\vec{k}))$), équation 1.3) à l'équilibre). Pour une impulsion laser d'énergie inférieure au seuil des transitions interbande le nombre d'électrons dans la bande de conduction reste inchangé et seule la fonction de

distribution est modifiée. De plus, si des impulsions suffisamment courtes devant le temps de thermalisation électronique (<100 fs), la distribution électronique ne peut plus être décrite par une température interne (distribution électronique dite athermale, figure 1.18).

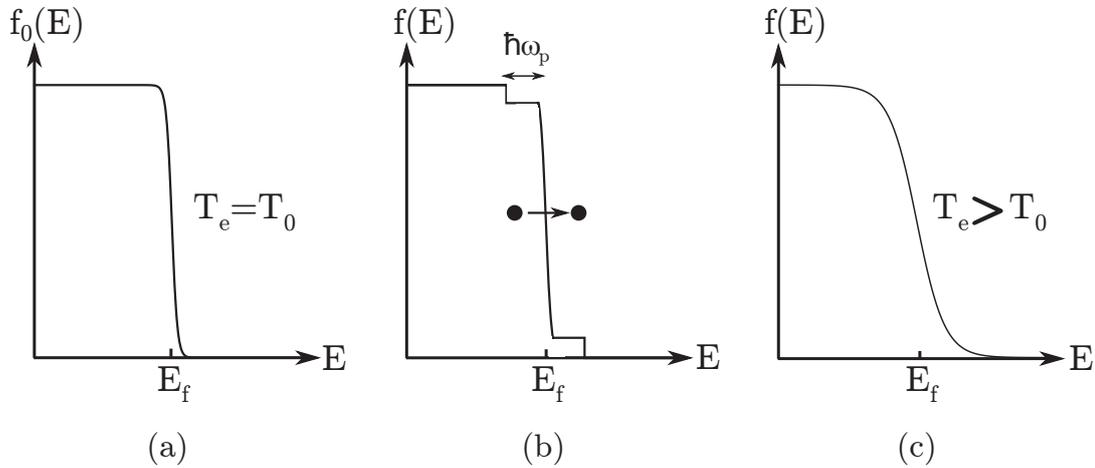


Figure 1.18 – Représentation de la mise hors équilibre lors de l'absorption intrabande d'un photon d'énergie $\hbar\omega_p$. (a) : avant absorption de photons la distribution électronique est à l'équilibre à la température T_e . (b) : absorption de photons et création d'une distribution électronique athermale. (c) : établissement d'une distribution électronique à une température supérieure à T_0 , suite aux collisions entre électrons.

Après la mise hors équilibre du gaz électronique, le retour à l'équilibre se fait par deux processus d'interactions. Les collisions entre électrons, qui conservent l'énergie totale du gaz électronique, permettent de procéder à une thermalisation interne et à l'établissement d'une température électronique T_e supérieure à celle du réseau T_L . Le second processus d'interaction fait intervenir les collisions avec les phonons. Ces collisions permettent des échanges d'énergie entre le gaz électronique et les ions du réseau et donc le retour à l'équilibre du système. Le premier processus s'établit, dans les métaux nobles, sur un temps caractéristique de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes alors que le second s'établit sur un temps de l'ordre de la picoseconde, ces deux temps dépendant de la taille des nanoparticules pour des tailles inférieures à 10 nm de diamètre.

b) Évolution de la distribution électronique

L'évolution de la distribution électronique peut être calculée dans le cadre de la théorie de Landau du liquide de Fermi qui considère l'évolution du gaz électronique (supposé être composé d'électrons indépendants) en incluant les interactions électron-électron, électron-phonon. Dans ces conditions, seule les fonctions de distribution électronique et phonique

régissent la cinétique électronique qui peut être décrite par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{df(\vec{k}, t)}{dt} = \left. \frac{df(\vec{k}, t)}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(\vec{k}, t)}{dt} \right|_{e-ph} + L(\vec{k}, t), \quad (1.77)$$

où $L(\vec{k}, t)$ décrit l'excitation par l'impulsion laser de pompe pour l'état \vec{k} à l'instant t et $f(\vec{k}, t)$ décrit la fonction de distribution hors équilibre des électrons. Le premier terme décrit l'évolution temporelle du nombre d'occupation de l'état \vec{k} due aux collisions avec les électrons et le second terme l'évolution due aux collisions avec les phonons.

c) Relation entre distribution électronique et structure de bandes

Afin de pouvoir relier les changements de la distribution électronique au changement de la constante diélectrique, il est nécessaire d'utiliser un modèle de structure de bandes électroniques. Deux modèles sont utilisés : le modèle de Rosei [?] et le modèle parabolique.

Ces deux modèles permettent de décrire les transitions entre les bandes d et la bande de conduction, mais ne seront pas détaillés ici [?]. Brièvement, dans le cas du modèle simplifié parabolique, on considère une bande de conduction de forme parabolique avec les bandes d non dispersées (voir figure 1.6). La densité d'états de la bande de conduction variant suivant la racine carrée de l'énergie, le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique s'écrit :

$$\Delta\varepsilon_2^{\text{IB}} \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega + E_f - \hbar\Omega_{\text{IB}}}}{\omega^2} \Delta f(\hbar\omega + E_f - \hbar\Omega_{\text{IB}}). \quad (1.78)$$

La relation de Kramers-Krönig permet d'obtenir la partie réelle de la constante diélectrique interbande :

$$\Delta\varepsilon_1^{\text{IB}}(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P}.\mathcal{P}. \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \Delta\varepsilon_2^{\text{IB}}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.79)$$

où $\mathcal{P}.\mathcal{P}.$ désigne la partie principale au sens de Cauchy. L'évolution de la constante diélectrique interbande peut donc être obtenue à partir de l'évolution de la fonction de distribution électronique Δf .

Pour des fréquences ω loin de toute particularité spectrale (loin des transitions interbandes et loin de la RPS), la relation 1.79 permet de montrer que $\Delta\varepsilon_1^{\text{IB}} \propto \Delta u_e$ où Δu_e est l'excès d'énergie du gaz d'électrons. Le changement de la partie réelle interbande de la constante diélectrique est donc proportionnel à l'excès d'énergie du gaz d'électrons et indépendant de sa distribution.

1.3.3 Modèle à deux températures

La résolution complète de l'équation de Boltzmann n'est pas nécessaire lorsque la distribution électronique peut être décrite globalement par sa température. On ne considère alors

que les échanges d'énergie entre électrons et phonons en supposant que ces deux systèmes sont thermalisés à deux températures T_e pour les électrons et T_L pour la réseau ($T_e > T_L$). À partir de l'équation de Boltzmann, on obtient alors le modèle à deux températures qui régit l'évolution temporelle jusqu'à thermalisation totale, d'un milieu isolé composé de deux systèmes en interaction. Il se traduit par le système d'équations différentielles suivant [?] :

$$\begin{cases} c_L \frac{dT_L}{dt} &= G_{e-ph}(T_e - T_L) , \\ c_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} &= -G_{e-ph}(T_e - T_L) , \end{cases} \quad (1.80)$$

où G_{e-ph} est la constante de couplage électron-phonon utilisée dans les études femtosecondes [?] .

Il est possible de calculer G_{e-ph} dans le cas d'un milieu métallique massif en fonction des composantes de Fourier de l'élément de matrice de l'interaction électron-phonon $M(\vec{q})$. En supposant une bande de conduction parabolique et en adoptant le modèle de Debye pour les bandes de dispersion des phonons, on obtient [?] :

$$G_{e-ph} = \frac{m^2 V k_B}{2\pi^3 \hbar^4} v_\varphi \int_0^{k_D} k^2 |M(q)|^2 dq , \quad (1.81)$$

où m_e est la masse effective des électrons, V le volume du système considéré, v_φ la vitesse du son introduite dans le modèle de Debye et k_D le vecteur d'onde de Debye.

En supposant que l'interaction électron-phonon est de type potentiel de déformation, l'équation 1.81 permet d'obtenir :

$$G_{e-ph} = \frac{m^2 k_B k_D^4}{16\pi^3 \hbar^3 \rho} \Xi^2 , \quad (1.82)$$

où Ξ est le potentiel de déformation.

En résolvant le système d'équations différentielles donné par 1.80 avec les conditions initiales suivantes pour les deux gaz :

$$\begin{cases} T_e(t = 0) = T_{exc} & \text{température équivalente d'excitation des électrons,} \\ T_L(t = 0) = T_0 & \text{température initiale,} \end{cases} \quad (1.83)$$

on a accès à la dynamique temporelle de la thermalisation du gaz électronique et des phonons du réseau ainsi qu'à la température finale d'équilibre. Cette température d'équilibre correspond à la température atteinte par les deux systèmes quand elles sont thermalisées. Elle est donc égale à l'élévation de température du réseau ΔT_L .

La température équivalente d'excitation T_{exc} des électrons provoquée par l'absorption de

l'énergie u_{abs} est définie par :

$$u_{abs} = \int_{T_0}^{T_{exc}} c_e(T) dT , \quad (1.84)$$

où T_0 est la température initiale du gaz d'électrons. Pour un gaz d'électrons, la capacité thermique est donnée par $c_e(T_e) = \gamma T_e$, ce qui permet d'exprimer l'énergie absorbée par :

$$u_{abs} = \frac{\gamma}{2} (T_{exc}^2 - T_0^2) , \quad (1.85)$$

d'où l'on déduit la température équivalente des électrons :

$$T_{exc} = \sqrt{T_0^2 + \frac{2}{\gamma} u_{abs}} . \quad (1.86)$$

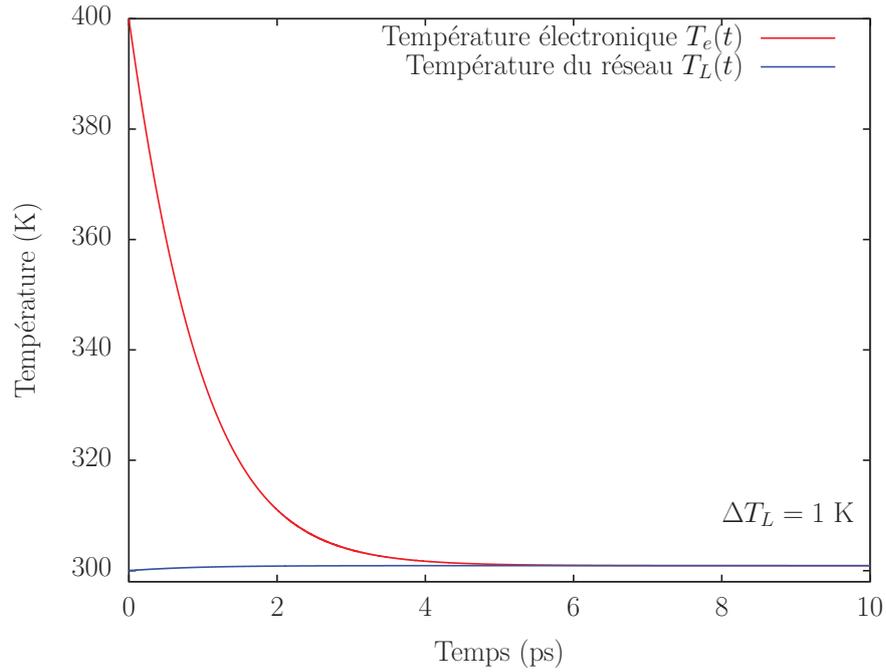
Les expériences optiques permettent de suivre les propriétés électroniques à travers l'évolution de l'excès d'énergie des électrons, reliée à la température du gaz électronique par :

$$\Delta u_e(t) = \frac{\gamma}{2} (T_e^2(t) - T_0^2) . \quad (1.87)$$

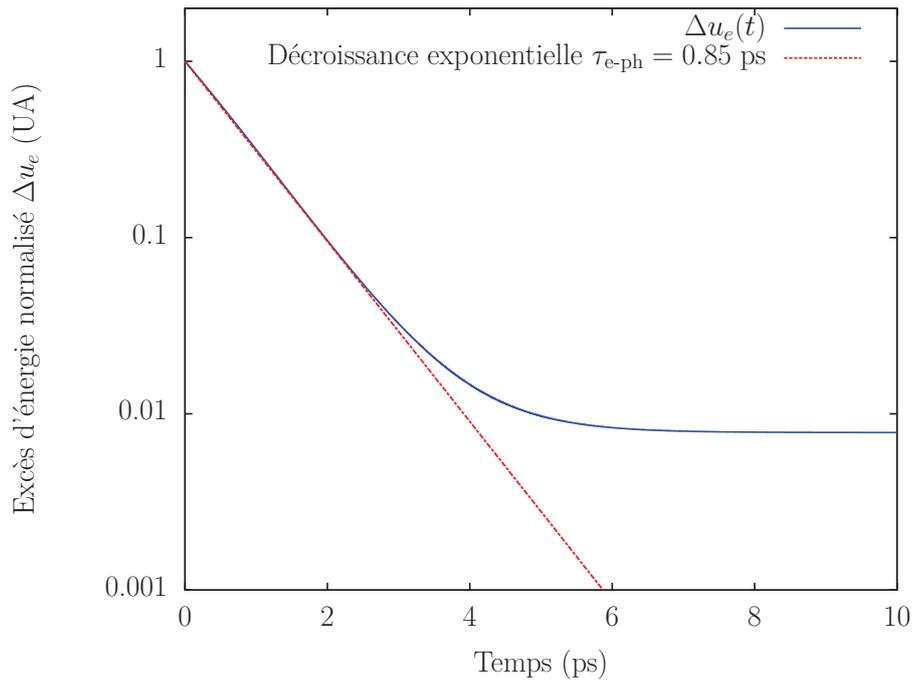
La figure 1.19(a) montre la cinétique des températures électronique et du réseau avec le modèle à deux températures pour un gaz d'électrons porté à la température de $T_{exc} = 400$ K, le réseau étant initialement à 300 K. Dans ces conditions, au bout de quelques ps le système est thermalisé en ayant atteint une température d'équilibre de 301 K. Le modèle à deux températures, est applicable dès que les électrons sont thermalisés entre eux, c'est-à-dire après typiquement 500 fs. Il donne alors une excellente prédiction de la température finale d'équilibre ainsi que des temps caractéristiques de thermalisation entre électrons et phonons dans les métaux massifs [? ?]. Les effets de taille des nanoparticules n'étant pas pris en compte ici, on ne peut pas prédire l'accélération de ce temps de thermalisation observée expérimentalement [?] quand on diminue la taille des échantillons étudiés, mais ce modèle peut être adapté phénoménologiquement en adaptant les constantes d'interaction.

La figure 1.19(b) montre l'évolution temporelle de l'excès d'énergie du gaz d'électrons défini par l'équation 1.87. Dans ce régime, un faible échauffement initial des électrons ($T_{exc} - T_0 \approx T_0$), l'évolution temporelle fait apparaître un comportement mono-exponentiel pour $\Delta u(t)$. La dynamique d'échange entre électrons et phonons à forte ou faible perturbation a déjà été longuement étudiée et ne sera pas discutée ici [? ?].

Dans ce modèle, la température d'équilibre est atteinte après quelques picosecondes mais la particule est encore chaude. La nanoparticule n'étant pas isolée de son environnement : elle va transférer son énergie à la matrice qui l'entoure pour revenir à la température ambiante. Le retour total à l'équilibre après la thermalisation entre les électrons et phonons se fait donc par transfert de chaleur à la matrice *via* sa surface, un processus qui fait l'objet du chapitre 4.



(a) Évolution temporelle des températures du gaz d'électrons et du gaz de phonons.



(b) Évolution de l'excès d'énergie du gaz d'électrons défini par l'équation 1.87 (échelle logarithmique).

Figure 1.19 – Résultat de simulations avec le modèle à deux températures dans le cas de nanoparticules d'argent ($G_{e-ph} \approx 2,2 \cdot 10^{16} \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$) isolées thermiquement de la matrice. Le retour à l'équilibre total ($\Delta u_e(t) \rightarrow 0$) se fera par l'intermédiaire d'échanges de chaleur avec la matrice environnante (voir chapitre 4).

1.4 Conclusion

La fonction diélectrique des métaux nobles est bien décrite par la somme de deux contributions : l'une intrabande, bien modélisée par la théorie de Drude pour les électrons quasi-libres, et l'autre interbande qui provient principalement des électrons de cœur (essentiellement des bandes d). Cette fonction diélectrique permet de caractériser les propriétés optiques de ces métaux dans l'état massif. L'ajout d'une nouvelle contribution au terme intrabande, afin de tenir compte de la présence de la surface, en gardant le terme interbande inchangé, donne accès à la fonction diélectrique des nanoparticules de métaux nobles pour des tailles supérieures à 2 nm de diamètre.

Le développement de théories permettant de relier la fonction diélectrique d'une nanoparticule à ses propriétés optiques a été présenté dans le cas quasi-statique (pour des faibles tailles de nanoparticules devant la longueur d'onde) ou avec la théorie de Mie pour des tailles quelconques. L'extension de ces deux théories à des nanoparticules non sphériques (de forme sphéroïdale) permet d'avoir à disposition un ensemble d'outils de bases pour caractériser un grand nombre de situations expérimentales.

Enfin, l'évolution temporelle de la distribution électronique et sa relation avec la fonction diélectrique permet de connaître qualitativement l'allure de l'évolution temporelle des propriétés optiques, accessible à l'aide d'une expérience de type pompe-sonde (chapitre 2). Ces études permettent de comprendre les premiers instants, qui font suite à l'absorption d'une impulsion laser, avant l'établissement de vibrations mécaniques (chapitre 3) et l'évacuation de la chaleur des nanoparticules vers leur environnement (chapitre 4).

Chapitre 2

Techniques expérimentales : de l'ensemble au nano-objet individuel

La réponse optique et notamment le spectre d'absorption ou de diffusion des nano-objets métalliques dépend très fortement de leurs propriétés intrinsèques (taille, forme et composition) et de leur environnement local (interface métal-milieu extérieur) [5]. L'étude de la réponse optique des nanoparticules permet donc d'obtenir des informations importantes concernant leurs propriétés physiques. Deux types d'études peuvent être menées : l'optique linéaire permet d'obtenir des informations sur l'absorption des nanoparticules, et leur résonance plasmon de surface (RPS), alors que la spectroscopie résolue en temps permet d'étudier leur dynamique ultra-rapide et ainsi des effets hors équilibre de type électroniques, vibrationnelles ou thermique. Typiquement, ces études sont menées sur des échantillons contenant environ un million de nanoparticules. Lorsque l'on étudie de tels échantillons, les mesures reflètent les valeurs moyennes de leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires. Ces effets de moyenne peuvent être évités par l'étude de nanoparticules individuelles. La mise en place de systèmes expérimentaux permettant d'étudier une assemblée de nanoparticules ou des nanoparticules individuelles permet alors des études complémentaires : des informations additionnelles peuvent être obtenues au prix d'efforts expérimentaux supplémentaires.

Ce chapitre concerne la description des techniques expérimentales utilisées lors de ce travail de thèse. Dans la première partie nous décrivons le système expérimental pour l'étude de la dynamique temporelle d'une assemblée de nanoparticules métalliques. Cette technique a été utilisée pour caractériser les vibrations mécaniques de nanoparticules de platine (chapitre 3) et pour l'étude du refroidissement thermique de nanoparticules métalliques d'or, d'argent et d'alliages or-argent (chapitre 4). La seconde partie du chapitre est consacrée à la description du système expérimental qui permet d'étudier des nanoparticules métalliques individuelles. Cette technique a été mise en œuvre pour caractériser la largeur de la résonance plasmon de surface de nano-bâtonnets d'or individuels (chapitre 5).

2.1 Étude de la dynamique temporelle dans une assemblée de nanoparticules

2.1.1 Principe de l'expérience pompe-sonde

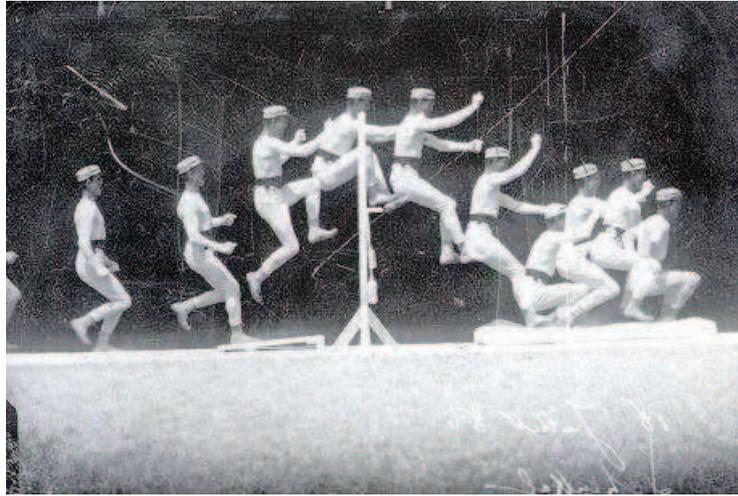


Figure 2.1 – Chronophotographie datant de la fin du 19^e siècle.

La description précise de la dynamique d'un système physique nécessite tout d'abord de l'initier en portant le système étudié hors équilibre. Ensuite il faut caractériser son état à différents instants pour reconstituer le processus de retour à l'équilibre du système. Ce principe général est illustré sur la figure 2.1. Dans ce cas, la mise hors équilibre correspond au départ de la course du sauteur. La prise de photographies à différents instants permet de reconstituer le saut.

Pour obtenir des informations pertinentes, il faut remplir deux conditions. Tout d'abord il est nécessaire de synchroniser précisément la mise hors équilibre du système (départ du sauteur) et les mesures sur celui-ci (le début de la prise de photographies). Ensuite, le « temps de pose » de l'appareil de mesure (c'est à dire la durée nécessaire à l'obtention d'une photographie) doit être bien inférieur aux temps caractéristiques des phénomènes d'intérêt afin de minimiser les effets de moyenne temporelle.

a) La technique pompe-sonde : spectroscopie résolue en temps

Dans un premier temps, le système à caractériser est porté hors équilibre par l'absorption d'une première impulsion laser intense ou « impulsion de pompe ». L'évolution des propriétés optiques de ce système qui accompagne son retour à l'équilibre est ensuite sondée en mesurant la transmission (ou la réflexion) d'une seconde impulsion de moindre intensité, dite « impulsion de sonde », dont le retard τ par rapport à l'impulsion de pompe est contrôlé

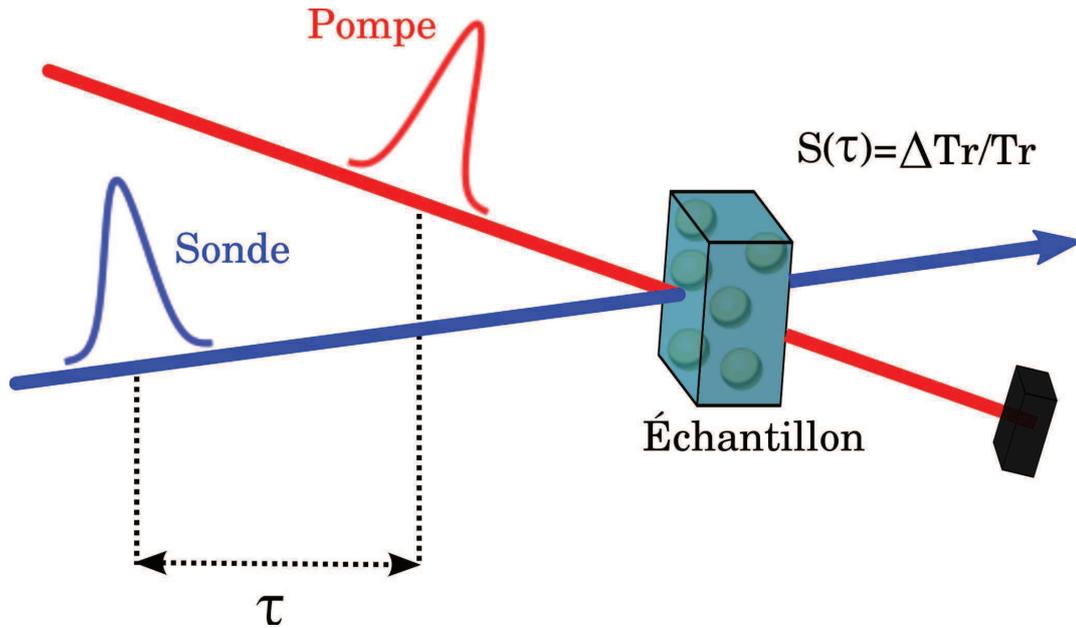


Figure 2.2 – Schéma de principe d'une expérience pompe-sonde optique en transmission.

précisément. Son principe est illustré sur la figure 2.2.

Si $h_T(t)$ est la réponse impulsionnelle du système (variation de la transmission de l'échantillon) suivant une excitation infiniment brève, la réponse $y(t)$ à une excitation de pompe de durée quelconque, décrite par son intensité $I_p(t)$, est donnée par la convolution $y(t) = h_T(t) * I_p(t)$. Le signal $\mathcal{S}(\tau)$ mesuré par l'impulsion de sonde, décrite par son intensité $I_s(\tau)$, pour un retard τ entre impulsions pompe et sonde est donc :

$$\mathcal{S}(\tau) = \int y(t) \cdot I_s(t - \tau) dt = h_T(\tau) * R_{ps}(\tau), \quad (2.1)$$

où $R_{ps}(\tau) = \int I_p(t) \cdot I_s(t - \tau) dt$ est la corrélation croisée entre les intensités des impulsions de pompe et de sonde (en négligeant les interférences entre les impulsions de pompe et de sonde, ce qui est le cas pour des polarisations orthogonales et/ou des longueurs d'onde différentes). Le signal mesuré correspond à la convolution de la réponse impulsionnelle du système et de la corrélation croisée pompe-sonde. La résolution temporelle est donc limitée par la durée de la corrélation en intensité des deux impulsions utilisées. Pour espérer accéder à la dynamique ultra-rapide des électrons et du réseau dans un métal, dont la durée typique est de l'ordre de la centaine de femtosecondes, il est indispensable de réduire la durée de la corrélation croisée en utilisant des impulsions de pompe et de sonde femtosecondes.

b) Expérience pompe-sonde à deux couleurs

Nous disposons d'une expérience pompe-sonde à deux couleurs dont le principe est présenté sur la figure 2.3. Un train d'impulsions ultra-courtes est généré par un laser femtoseconde. Ce train d'impulsions est ensuite divisé en deux grâce à une lame séparatrice. Le premier des faisceaux résultants est utilisé comme « pompe » (dans l'infrarouge pour l'exemple schématisé sur la figure 2.3). Le second faisceau est doublé en fréquence et constitue la « sonde » (ici dans le bleu). L'avantage d'un tel système à deux couleurs est de pouvoir modifier les longueurs d'onde des impulsions de pompe ou de sonde et ainsi obtenir quatre configurations très différentes : impulsion pompe dans le bleu ou dans l'infrarouge et impulsion de sonde dans le bleu ou dans l'infrarouge. Pour les systèmes métalliques que nous étudions, le choix de la longueur d'onde excitatrice n'affecte pas la cinétique des processus à étudier : son rôle est uniquement d'apporter de l'énergie au système. La longueur d'onde de sonde est en revanche très importante. En effet, son choix (par exemple hors résonance dans la partie infrarouge, à la résonance plasmon de surface ou aux transitions interbandes) permet d'accéder sélectivement à différentes propriétés des nanoparticules, comme par exemple leurs vibrations mécaniques (voir le chapitre 3) ou leur température interne ou celle de leur environnement (voir le chapitre 4).

Le contrôle du retard τ entre les impulsions pompe et sonde est aussi un point important du dispositif expérimental. La méthode la plus simple consiste à utiliser une conversion « temps-longueur ». En effet, retarder une impulsion laser de 1 fs équivaut simplement à allonger son parcours de 0,3 μm . Le contrôle de telles distances est assuré par un coin de cube monté sur une platine de translation dont le pas minimum est de 0,5 μm , ce qui correspond, après un aller-retour dans le coin de cube, à un pas temporel minimum de 3,3 fs. Ce procédé, utilisé dans toutes nos expériences, n'est pas le seul permettant d'effectuer un contrôle des temps à ces petites échelles. À titre d'exemple, on peut citer le système ASOPS [? ?] basé sur deux lasers femtosecondes dont les fréquences de répétitions sont légèrement désaccordées. Ce désaccord fréquentiel permet d'avoir un délai variable entre les deux impulsions laser en s'affranchissant d'une platine de translation mécanique, ce qui s'avère utile lorsque l'on veut mesurer des retards τ très longs (plusieurs centaines de picosecondes ou de l'ordre de la nanoseconde) où les alignements mécaniques sont délicats, mais au détriment de la résolution temporelle.

2.1.2 Description des différents éléments

Comme on l'a vu précédemment, une expérience pompe-sonde à deux couleurs repose essentiellement sur deux bases : la création d'impulsions laser ultra-courtes et une détection sensible aux faibles changements de transmission. La première partie est assurée par un laser femtoseconde titane-saphir, tandis que la seconde repose sur l'association d'une photodiode

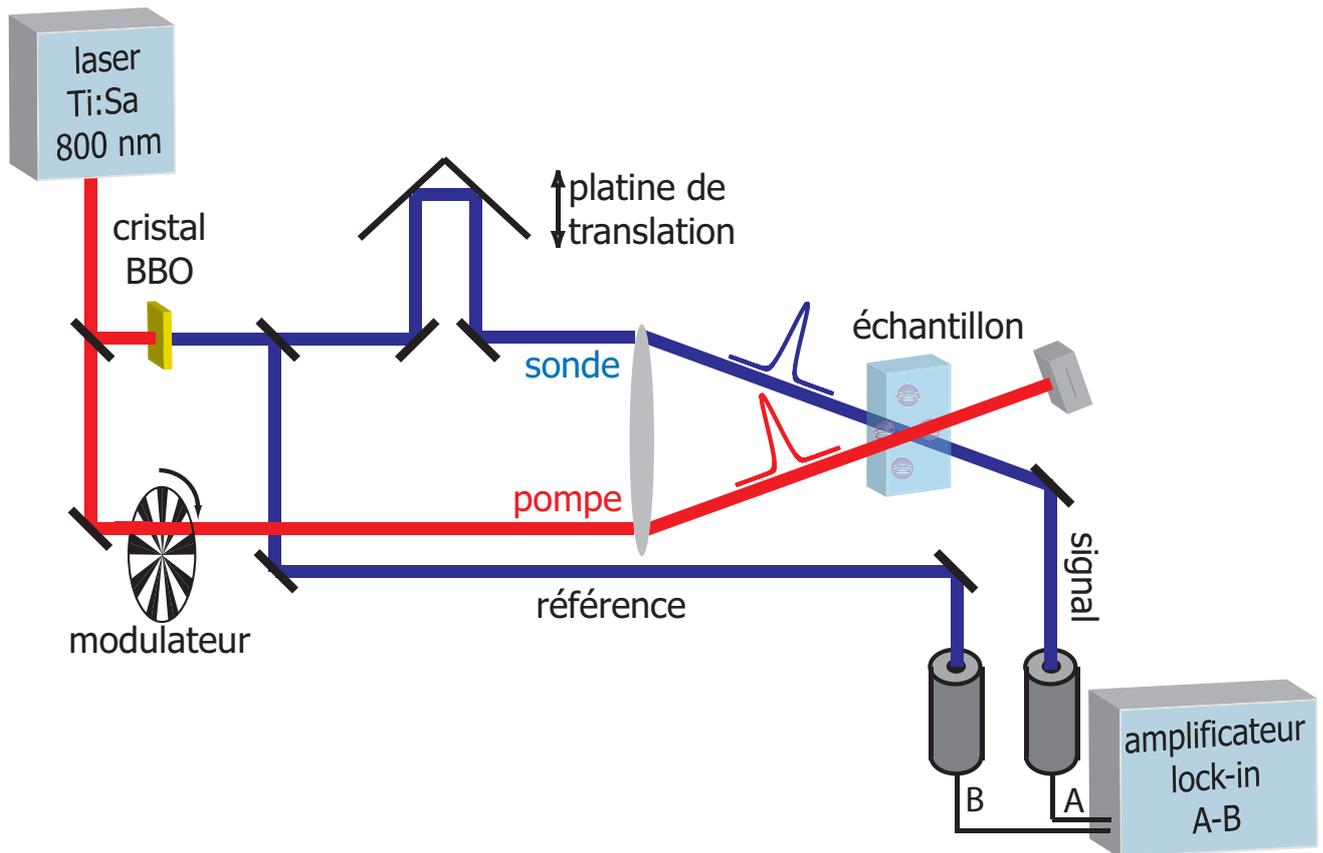


Figure 2.3 – Schéma du dispositif expérimental pompe-sonde à deux couleurs dans la configuration avec impulsion pompe dans la partie infrarouge du spectre et impulsion sonde dans la partie bleue du spectre.

et d'un amplificateur à détection synchrone différentielle.

a) Génération d'impulsions femtosecondes

Le laser utilisé pour les expériences pompe-sonde est un oscillateur titane-saphir (Ti:Sa) développé dans l'équipe [?]. Un schéma du principe de son fonctionnement est présenté sur la figure 2.4.

Ce type de laser solide est un laser à quatre niveaux dont le milieu amplificateur est un cristal de saphir dopé avec des ions de titane. Ce cristal présente de nombreux avantages dont les plus importants sont une absorption et une émission large bande [?] ainsi qu'une grande conductivité thermique (un dixième de celle du cuivre). La figure 2.5 illustre les spectres d'absorption et d'émission du cristal de titane-saphir. L'absorption large bande permet de pomper optiquement le cristal avec un grand choix de longueurs d'onde. Pour une polarisation extraordinaire, onde p ou π , du laser de pompe le maximum d'absorption est atteint pour une longueur d'onde de 500 nm. Dans notre cas, le pompage nécessaire à l'effet laser est assuré optiquement par un laser solide continu opérant à une longueur d'onde de 532 nm et

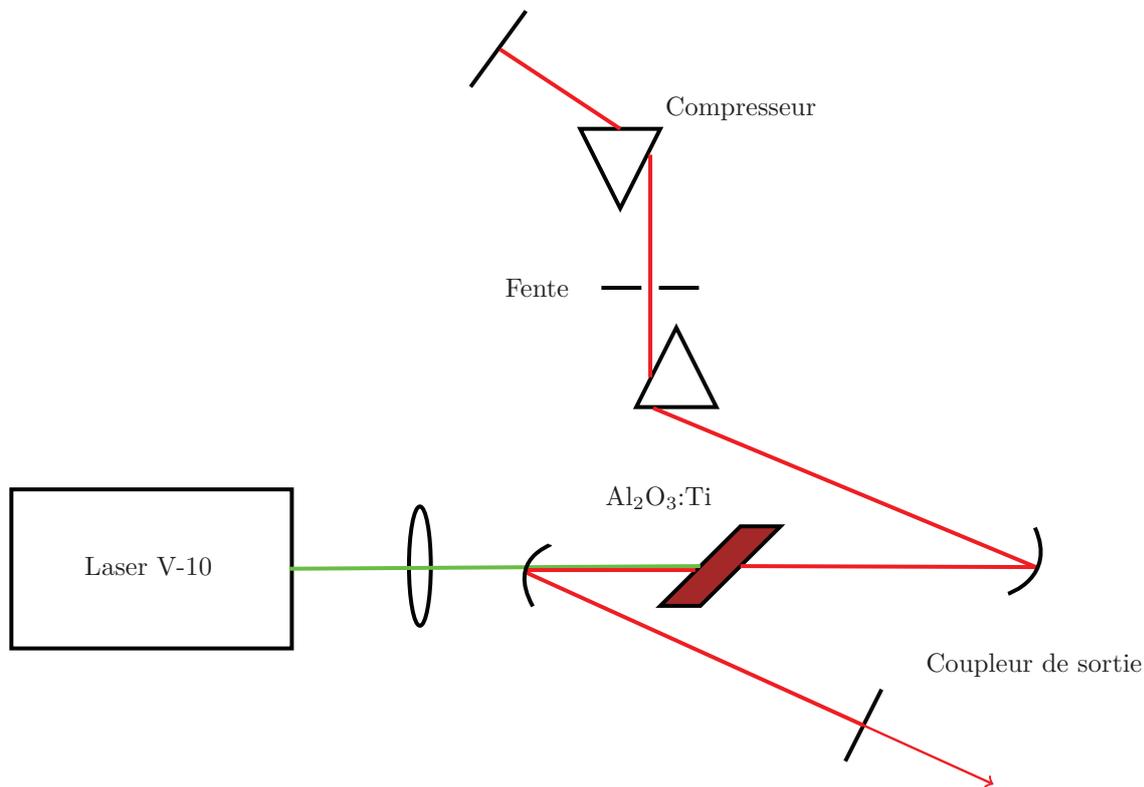


Figure 2.4 – Schéma de principe du laser titane-saphir.

avec une puissance typique de 9,5 W.

La large bande d'émission permet d'avoir une accordabilité du laser sur une gamme allant de 820 nm à 920 nm. La conductivité thermique élevée du cristal, combinée à un refroidissement à circulation d'eau, permet d'évacuer la chaleur engendrée par l'effet laser et d'éviter ainsi une dégradation de l'effet laser qui occasionnerait une augmentation des fluctuations en intensité.

Une impulsion courte « idéale » est limitée par la relation d'incertitude : $\Delta\nu\Delta\tau_p \approx \pi^{-1}$, avec $\Delta\nu$ sa largeur dans le domaine des fréquences et $\Delta\tau_p$ sa durée. Ceci correspond à une situation où toutes les composantes spectrales de l'impulsion sont en phase. Typiquement, dans le domaine des longueurs d'ondes, pour une impulsion courte de 20 fs centrée à 850 nm, l'impulsion aura une largeur spectrale de $\Delta\lambda = 38$ nm. Dans ces conditions, on ne pourra plus négliger les variations d'indices de réfraction entre les longueurs d'onde de l'impulsion lors des passages dans un milieu dispersif tel que le cristal de titane-saphir. En conséquence, la partie rouge du spectre va se déplacer plus vite que la partie bleue ce qui induira un allongement temporel de l'impulsion : c'est la dispersion de vitesse de groupe.

Un autre effet contribue à la modification des impulsions lors de leur propagation dans le cristal titane-saphir. Il s'agit de l'auto-modulation de phase (effet non linéaire de type Kerr) qui introduit un élargissement spectral et une dérive de fréquence (« chirp ») de l'impulsion courte. L'auto-modulation de phase augmente le contenu spectral des impulsions et, associé

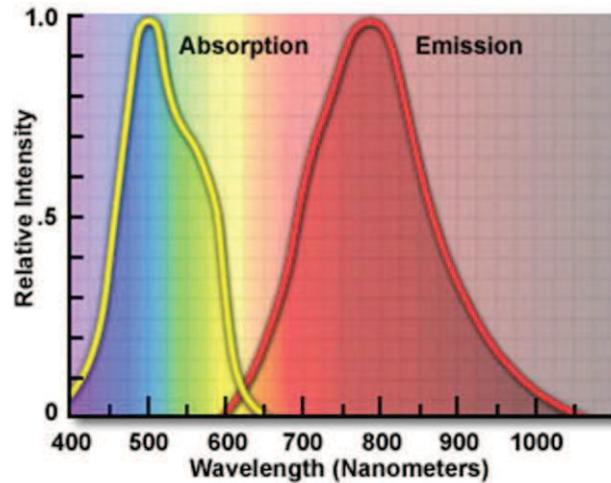


Figure 2.5 – Bande d'absorption et d'émission pour un cristal de titane-saphir. Image tirée de Olympus Microscopy Resource Center.

à la dispersion de la vitesse de groupe, augmente l'élargissement temporel des impulsions : le front de montée s'éloigne de plus en plus du front de descente.

Pour compenser ces effets, une paire de prismes est introduite dans la cavité. Cette ligne de prismes va permettre de compenser l'élargissement en faisant parcourir une plus grande distance à la partie rouge du spectre. Ce type de compensation, schématisé sur la figure 2.6,

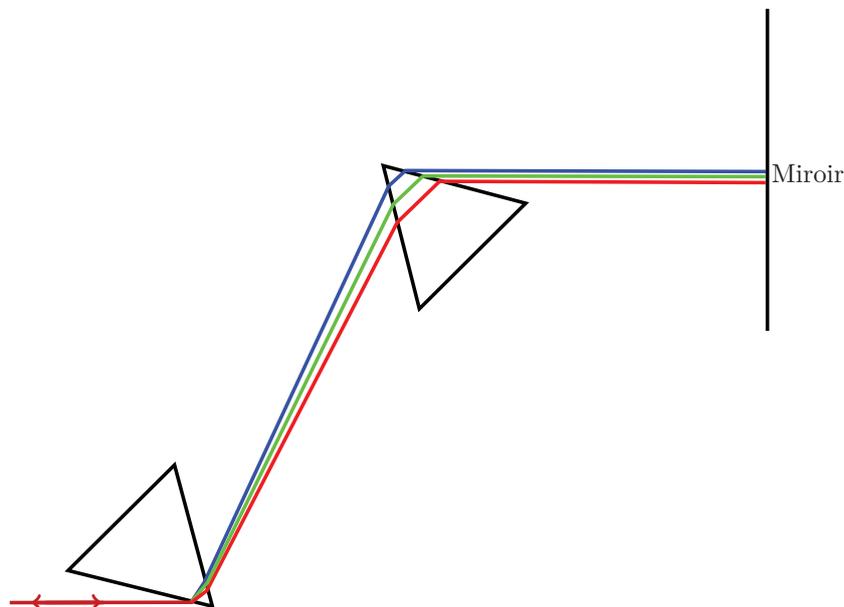


Figure 2.6 – Principe d'une compression temporelle à l'aide d'une ligne de prismes. Les parties bleue, centrale et rouge de l'impulsion femtoseconde sont symbolisées par les couleurs bleue, verte et rouge.

peut être utilisé à nouveau à l'extérieur de la cavité pour compenser l'effet des différents éléments optiques (le coupleur de sortie, lentilles ou lame séparatrice notamment) nécessaires aux expériences pompe-sonde.

La mesure expérimentale de la largeur spectrale, $\Delta\nu_{exp}$, de l'impulsion se fait à l'aide d'un spectromètre classique. La mesure de la durée des impulsions, $\Delta\tau_{exp}$, est réalisée avec un autocorrélateur en intensité. Le laser réalisé au laboratoire délivre des impulsions de durée d'environ 18 fs dont la longueur d'onde est accordable entre 820 nm et 920 nm. Sa cadence de répétition est de 76 MHz et la puissance moyenne de 600 mW ce qui correspond à 8 nJ par impulsion.

b) Doublage de fréquences d'impulsions femtosecondes

Pour réaliser deux impulsions à deux longueurs d'ondes différentes, on utilise le doublage de fréquences ($\hbar\omega_{bleu} = 2\hbar\omega_{IR}$). Cet effet non linéaire est réalisé, dans notre expérience, au sein d'un cristal de bêta-borate de baryum, $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$ ou BBO. La génération d'impulsions femtosecondes de seconde harmonique est réalisée dans une configuration de type I. Dans ce cas, l'onde fondamentale est polarisée ordinairement (indice o) alors que l'onde harmonique générée est polarisée extraordinairement (indice e). La condition d'accord de phase est donc :

$$2\vec{k}_o(\omega) = \vec{k}_e(2\omega) \Leftrightarrow n_o(\omega) = n_e(2\omega) , \quad (2.2)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde et n l'indice optique.

Si on définit l'angle de propagation de l'impulsion par rapport à l'axe optique du cristal par θ , on déduit de 2.2 :

$$\frac{1}{n_o^2(\omega)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(2\omega)} . \quad (2.3)$$

L'accord de phase, pour une longueur d'onde du fondamental proche de 800 nm, est réalisé lorsque l'angle d'incidence de l'impulsion fondamentale sur le cristal est proche de la normale. En jouant légèrement sur cet angle, il est possible de réaliser l'accord de phase pour toute la plage des longueurs d'ondes accessibles par le laser.

Si on considère un régime de génération de seconde harmonique en régime de faible conversion (approximation de la non-déplétion de l'impulsion fondamentale), l'expression de l'intensité générée est, en posant $2\omega = \Omega$:

$$I(\Omega) \propto \frac{n(\Omega)\Omega^4 I^2(\omega)}{k^2(\Omega)v_c^5 n^2(\omega)} |\chi^{(2)}(\omega)|^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) L^2 , \quad (2.4)$$

où v_c est la vitesse de la lumière, L la longueur du cristal, $I(\omega)$ l'intensité de l'onde fondamentale et $\chi^{(2)}(\omega)$ la susceptibilité non linéaire d'ordre 2.

L'équation 2.4 montre une dépendance de l'intensité générée en L^2 . Cette non linéarité

permet d'obtenir de fortes intensités en augmentant L . Cependant cette augmentation accroît très nettement la durée des impulsions [?] et nous nous sommes donc limités à un cristal de BBO d'une épaisseur de 200 μm . Les impulsions obtenues ont alors une durée d'environ 20 fs et de puissance moyenne 10 μW (environ 130 pJ par impulsion). Elles sont générées en prélevant environ 350 mW du faisceau infrarouge.

c) Amplification à détection synchrone différentielle

La mesure des propriétés optiques des nanomatériaux à l'aide d'un système pompe-sonde repose sur la détection du changement de transmission du faisceau sonde induit par l'absorption du faisceau de pompe par l'échantillon. D'une manière générale, le changement relatif de transmission est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} en régime de faible perturbation, ce qui est trop faible pour être mesuré par un système classique de détection. La détection de ces faibles signaux repose sur une amplification à détection synchrone différentielle. Ce type de détection est composé de deux niveaux de réjection de bruit pour permettre la mesure de faibles signaux.

Le premier niveau est la détection synchrone. Cette technique consiste à moduler l'intensité du faisceau de pompe à une fréquence donnée. Cette modulation induit une modulation de la transmission du faisceau sonde, à laquelle on peut accéder en démodulant le signal du faisceau sonde dans une bande étroite autour de cette même fréquence. En d'autres termes, cela permet d'isoler les variations d'intensité du faisceau de sonde dues à l'effet de l'impulsion de pompe dans le signal détecté par la photodiode. La démodulation est effectuée par un amplificateur à détection synchrone. Pour minimiser le bruit, on a intérêt à utiliser une fréquence de modulation du faisceau pompe aussi élevée que possible [?]. Des fréquences de modulations de l'ordre du MHz peuvent être atteintes grâce à l'utilisation de modulateurs acousto-optiques. Cependant, cette approche nécessite la traversée d'un milieu solide par le faisceau de pompe, ce qui allonge la durée de ses impulsions. Pour éviter cet effet tout en gardant une fréquence assez élevée, nous avons utilisé une roue dentée en guise de modulateur mécanique qui permet une modulation à la fréquence de 100 kHz (figure 2.3).

L'utilisation de la détection synchrone permet de « rejeter » les composantes spectrales du bruit situées hors de la bande de fréquences utilisée lors de la démodulation. Pour réduire davantage le bruit dans cette bande de fréquences, on utilise une détection différentielle consistant à soustraire au signal mesuré par la photodiode un faisceau de « référence » (figure 2.3).

L'utilisation de l'amplification à détection synchrone différentielle couplée à un laser de haute cadence et de faibles fluctuations d'intensité permet de réduire le niveau de bruit relatif à un niveau de l'ordre de quelques 10^{-7} sur une acquisition individuelle suivant le type d'échantillons. Une accumulation d'acquisitions permet en outre une diminution supplémentaire du bruit proportionnellement à la racine carrée du nombre d'acquisitions.

2.1.3 Suivi temporel des propriétés optiques de nanoparticules métalliques

Le suivi du changement des propriétés optiques de nanoparticules métalliques par la technique pompe-sonde permet d'étudier le retour à l'équilibre des nanoparticules après l'absorption d'une impulsion laser (voir le chapitre 1). Un signal expérimental typique illustrant le changement de transmission relatif du faisceau de sonde au cours du temps est présenté sur la figure 2.7. Trois processus physiques ont une signature claire sur ce signal.

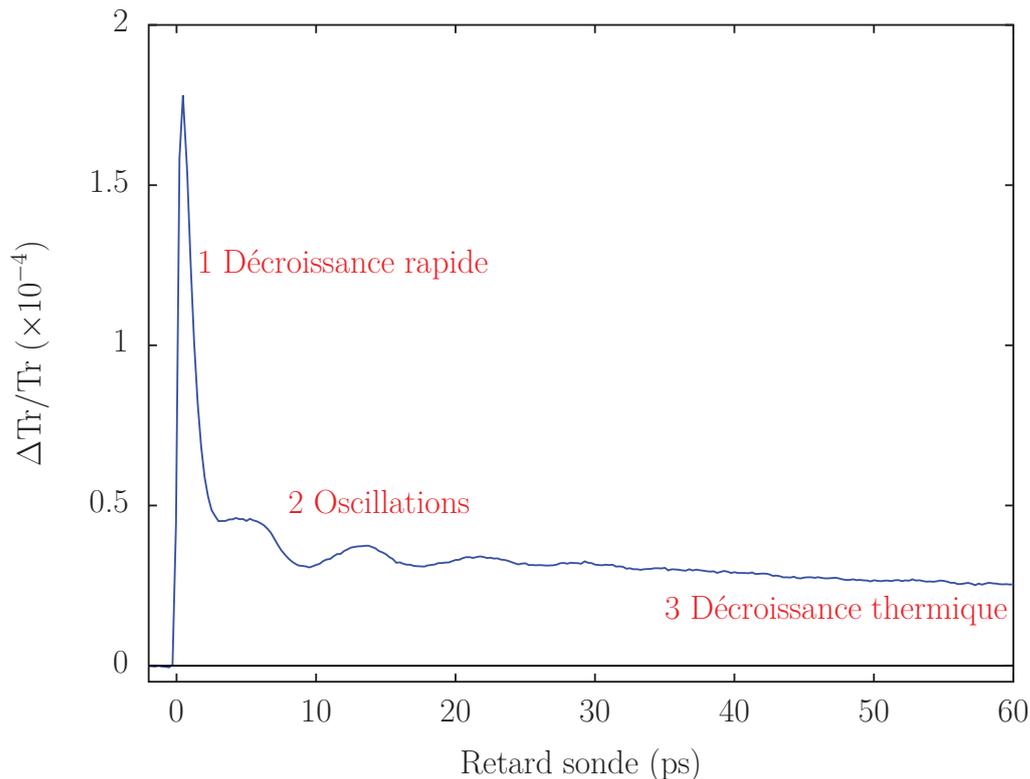


Figure 2.7 – Signal pompe-sonde typique obtenu sur un échantillon composé de nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre enrobées dans un verre. La longueur d'onde de pompe est de 860 nm et la longueur d'onde de sonde est de 430 nm.

Le premier processus (noté 1 dans la figure 2.7), qui est interne à la nanoparticule, traduit l'absorption de l'impulsion laser par la particule puis sa thermalisation interne. Ce processus fait intervenir d'abord les électrons qui absorbent sélectivement l'impulsion laser. La distribution électronique athermale ainsi créée va ensuite se thermaliser jusqu'à l'établissement d'une température électronique en quelques centaines de femtosecondes. Les électrons chauds vont se thermaliser (typiquement en quelques picosecondes) avec les phonons du réseau ionique jusqu'à obtenir la thermalisation globale de la nanoparticule à une température supérieure à celle précédant l'absorption de l'impulsion de pompe. Ce processus interne, qui se traduit par un changement rapide aux temps courts du changement relatif de transmission sur la

figure 2.7, a été largement étudié pour des films ou des nano-sphères de métaux nobles à la fois en ce qui concerne la dynamique électronique [? ? ? ?] que la thermalisation électrons-phonons [? ? ? ?].

Le second processus (noté 2 dans la figure 2.7) est une conséquence directe de l'élévation de température de la nanoparticule : l'augmentation soudaine de la température modifie la taille d'équilibre de la nanoparticule. Ceci entraîne la vibration de la nanoparticule autour de sa nouvelle configuration d'équilibre ce qui se traduit par une modulation de ses propriétés optiques observable sur les signaux expérimentaux. Enfin, le dernier processus (noté 3 dans la figure 2.7) traduit le retour à l'équilibre complet de la nanoparticule par échanges thermiques avec le matrice environnante sur une échelle de temps de quelques dizaines à quelques centaines picosecondes (dépendant de la matrice).

Au cours de ma thèse, je me suis consacré à ces deux derniers processus, les résultats obtenus étant décrits dans les chapitres 3 et 4. Le chapitre 3 aborde les vibrations de nanoparticules de platine de très petites tailles, inférieurs à 100 atomes. L'investigation du refroidissement de nanoparticules métalliques insérées dans une matrice vitreuse fera l'objet du chapitre 4.

2.2 Détection et étude optique de nanoparticules individuelles

2.2.1 Techniques optiques pour l'étude de nanoparticules individuelles

La figure 2.8 montre la comparaison entre l'absorbance d'une solution colloïdale de nano-bâtonnets d'or et trois spectres d'extinctions de trois nano-bâtonnets individuels. On constate un élargissement important du spectre d'ensemble de la solution par rapport aux spectres issus de l'analyse des particules individuelles.

Cet élargissement traduit les effets de dispersion (en forme, en taille, en composition etc.) sur les propriétés optiques linéaires des ensembles de nanoparticules puisqu'un très grand nombre de particules (typiquement de l'ordre d'un million) est étudié simultanément. Le spectre en longueur d'onde est alors la somme de toutes les contributions des nanoparticules qui composent la solution. Cet effet de moyenne conduit à une perte d'informations. Il est donc intéressant d'étudier des nanoparticules individuelles pour s'affranchir de ces effets.

Pour cela, il est nécessaire de développer des techniques de spectroscopie très sensibles. Pour cette raison, cette décennie a vu un effort de recherche intense au niveau international pour la mise au point de techniques de détection et de spectroscopie de nanoparticules individuelles. Ces techniques optiques sont basées sur deux approches différentes : l'optique en

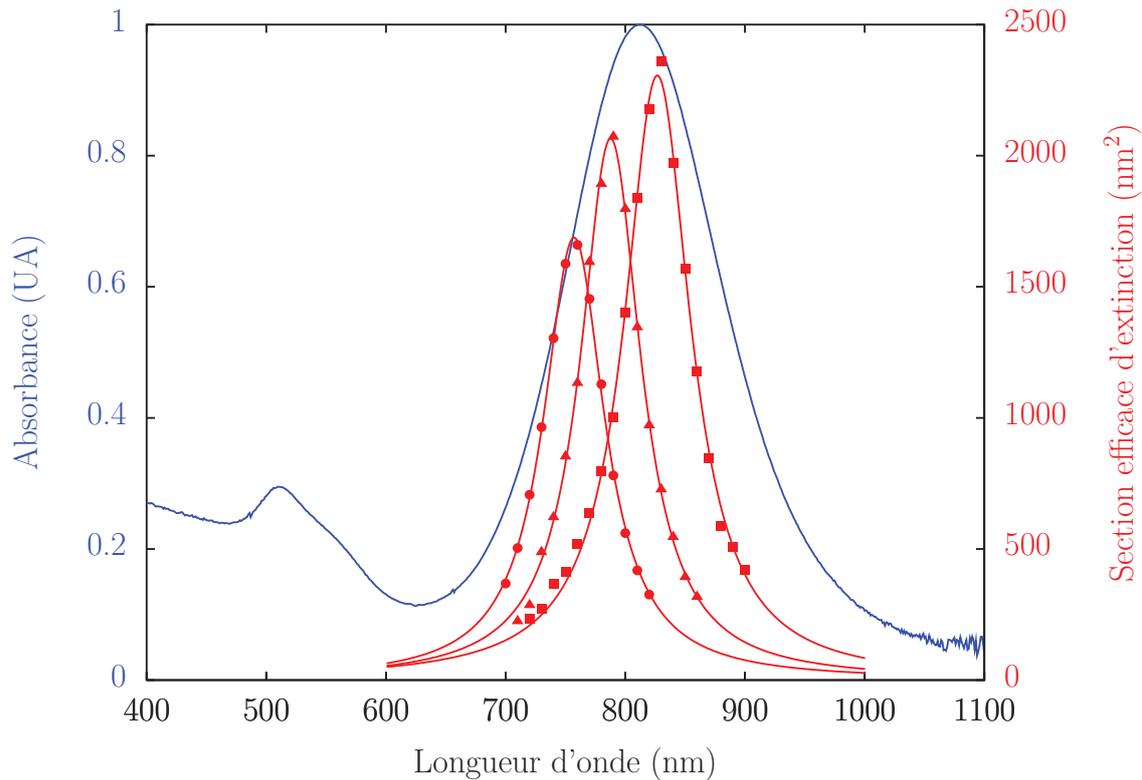


Figure 2.8 – Graphique superposant l'absorbance mesurée (échelle de gauche en bleu) d'une solution de nano-bâtonnets d'or et la section efficace d'extinction (échelle de droite en rouge) de trois nano-bâtonnets d'or individuels de la même solution. Les \blacksquare , \bullet et \blacktriangle correspondent aux mesures expérimentales (voir chapitre 5) tandis que les courbes rouges correspondent à un ajustement à l'aide d'une fonction de type Lorentzienne.

champ proche et celle en champ lointain.

Les techniques en champ proche, comme la microscopie optique à balayage (Scanning Near Field Optical Microscopy ou SNOM) [?], permettent d'observer et de caractériser des objets de taille nanométrique. La résolution est élevée, déterminée par la taille de la pointe de l'instrument et par la distance entre la pointe et l'échantillon. Dans le cas des métaux, cette approche a été utilisée pour déterminer le spectre d'absorption de nanoparticules d'or individuelles jusqu'à des tailles de 20 nm. L'interprétation des données et l'extraction des caractéristiques optiques du nano-objet étudié est cependant difficile à cause du fort couplage dipolaire entre l'objet et la pointe de l'instrument. Elle nécessite une excellente connaissance de la géométrie de cette dernière. Ce problème n'affecte pas les techniques en champ lointain, ce qui a fortement motivé leur développement, en plus de leur plus grande facilité d'utilisation.

Les techniques en champ lointain ont une plus faible résolution spatiale, limitée par la diffraction (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres). Afin d'étudier un nano-objet individuel, il est alors nécessaire que les échantillons soient fortement dilués, avec un espace-

ment entre objets plus grand que la résolution spatiale. Parmi ces techniques, nous pouvons citer la microscopie en champ sombre [9, 14], la microscopie par réflexion totale [?], la technique photothermique [? ?] et la technique à modulation spatiale [? ?] que nous avons utilisée et que je vais décrire par la suite.

2.2.2 La microscopie à modulation spatiale

a) Principe

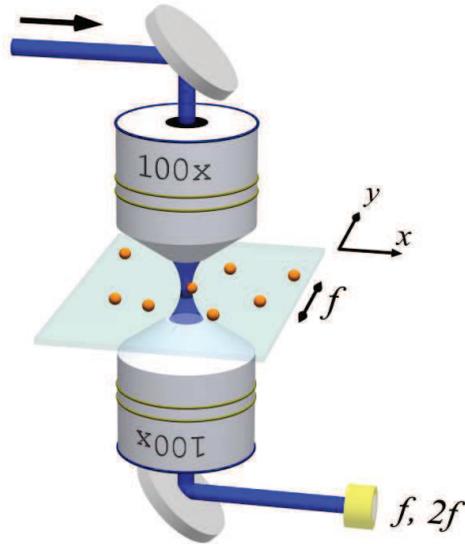
Le principe de base de la microscopie à modulation spatiale consiste à focaliser un faisceau lumineux sur une nanoparticule individuelle et à mesurer l'atténuation résultante. Pour cela, on associe une source de lumière (lampe blanche ou lumière laser dans notre cas) avec un microscope inversé. Dans ce type de microscope, la lumière arrive par le haut, pénètre dans l'objectif de focalisation puis passe à travers l'objectif de collection après avoir traversé le substrat où sont déposées les nanoparticules (figure 2.9(a)). Enfin la lumière, ainsi collectée, arrive sur un appareil de détection qui est généralement une photodiode.

L'extinction relative d'une nanoparticule unique étant très faible, de l'ordre de 10^{-3} de la puissance incidente pour une particule d'or de 20 nm et pour un faisceau focalisé sur une taille de l'ordre de $0,4 \mu\text{m}$, il est impossible pour une photodiode classique de la détecter directement. En effet, le changement de transmission du faisceau laser dû à la présence de la nanoparticule est masqué par les fluctuations d'intensité de la source laser. Afin d'augmenter le contraste, nous avons recours à une amplification à détection synchrone. La modulation temporelle du signal est réalisée par la particule elle-même : la position du substrat sur lequel est déposée la particule est modulée, à la fréquence f , pour que la particule entre et sorte périodiquement du faisceau laser focalisé. L'intensité du faisceau laser est alors également modulée (figure 2.9(b)). Par suite, l'extinction due à la particule peut être isolée par démodulation du signal détecté par la photodiode à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone (figure 2.9(c)).

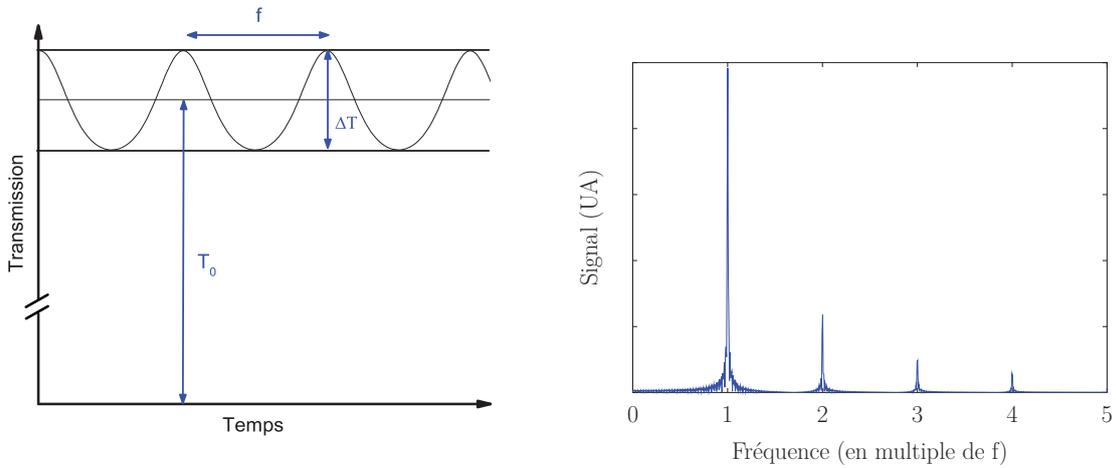
Plus précisément, lorsqu'une particule se trouve dans le faisceau, d'une puissance incidente P_{inc} , la puissance transmise due à l'absorption et à la diffusion de la particule est $P_{tran} = P_{inc} - P_{ext}$. P_{ext} , qui représente la somme des puissances absorbée et diffusée par la nanoparticule, est reliée à l'intensité du faisceau laser à la position (x_0, y_0) de la nanoparticule (ici supposée ponctuelle) et à sa section efficace d'extinction par $P_{ext} = \sigma_{ext}I(x_0, y_0)$, où $I(x, y)$ est le profil d'intensité du faisceau lumineux. Par conséquent, en négligeant la partie diffusée de la lumière dans la direction de collection [?], la puissance transmise s'écrit :

$$P_{tran} = P_{inc} - \sigma_{ext}I(x_0, y_0) . \quad (2.5)$$

La position de la particule modulée périodiquement le long de la direction y , avec une



(a) Le faisceau laser est focalisé par un premier objectif de microscope, le second collecte le faisceau. Une platine de translation (x,y) permet de déplacer le substrat sur lequel sont dispersées les nanoparticules, de manière à réaliser des cartographies. La modulation rapide, à la fréquence f et dans la direction y , est assurée par un actuateur mécanique.



(b) Représentation temporelle du signal détecté par la photodiode. La modulation de la position de la nanoparticule induit une modulation du signal détecté par la photodiode. (c) Représentation fréquentielle du signal détecté par la photodiode. L'amplification à détection synchrone va permettre de détecter la composante de notre choix.

Figure 2.9 – 2.9(a) : Principe expérimental de la détection de nanoparticules à l'aide de la technique de la modulation spatiale. 2.9(b) : Signal détecté par la photodiode dans le domaine temporel. 2.9(c) : Signal détecté par la photodiode dans le domaine fréquentiel.

amplitude δ_y et à une fréquence f , s'écrit : $y(t) = y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)$. La puissance transmise est donc elle aussi modulée :

$$P_{tran} = P_{inc} - \sigma_{ext} I(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)) . \quad (2.6)$$

La description quantitative des composantes spectrales de P_{tran} (notamment à f et à $2f$) permet d'accéder à la section efficace d'extinction de la nanoparticule. Dans le cas d'une nanoparticule supposée ponctuelle (de taille faible par rapport à la tache focale), la solution de l'équation 2.6 peut être calculée dans l'approximation d'une faible amplitude de modulation ainsi que dans le cas général.

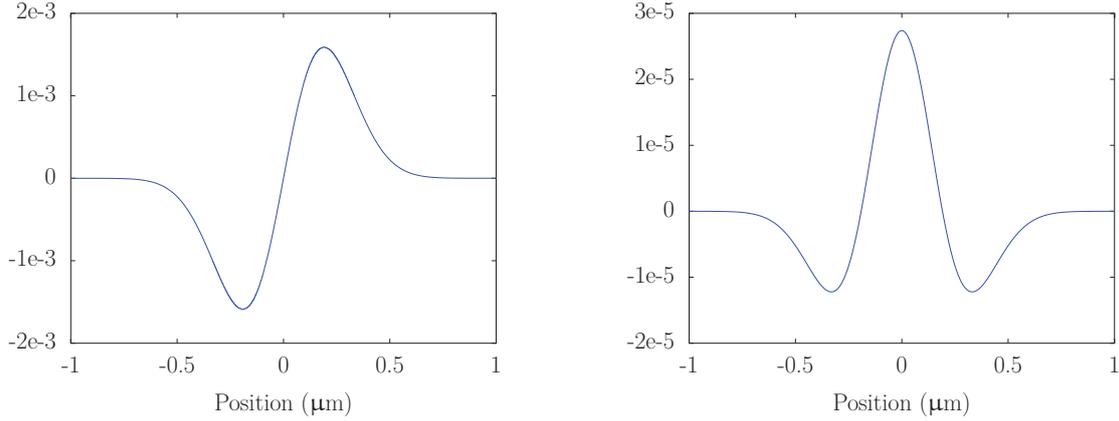
b) Approximation d'une faible amplitude de modulation

La puissance transmise, P_{tran} , peut être calculée simplement dans l'hypothèse d'une amplitude de modulation faible devant la taille du faisceau focalisé. Dans ce cas, elle s'écrit alors au second ordre :

$$P_{tran} \approx P_{inc} - \sigma_{ext} I(x_0, y_0) - \sigma_{ext} \left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y \sin(2\pi ft) - \frac{1}{2} \sigma_{ext} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \left[\frac{1 - \cos(2\pi(2f)t)}{2} \right] . \quad (2.7)$$

L'expression de l'équation 2.7 montre que le changement de transmission normalisé $\Delta T_{tran}/T_{tran} \simeq (P_{tran} - P_{inc})/P_{inc}$ (si $\Delta T_{tran} \ll T_{tran}$) est composé de deux termes oscillants à la fréquence f et $2f$ proportionnels respectivement aux dérivées première et seconde du profil du faisceau par rapport à y . L'utilisation de la détection synchrone, en démodulant à la fréquence f ou $2f$, permet d'accéder à l'un ou l'autre de ces deux termes. Un exemple de leur allure en fonction de la position de la nanoparticule est présenté sur la figure 2.10 pour un faisceau gaussien.

Le signal mesuré à la fréquence f pour différentes positions relatives de la particule et du faisceau laser, figure 2.10(a), présente donc deux extrema et s'annule lorsque la particule est au centre du faisceau laser focalisé (dérivée première d'un faisceau gaussien). Le signal mesuré à $2f$, figure 2.10(b), présente un maximum et deux minimums (dérivée seconde d'un faisceau gaussien). Le maximum est obtenu quand la particule est au centre du faisceau. Ces profils sont déterminés par le profil spatial du faisceau focalisé. Pour optimiser les signaux $\Delta T_{tran}/T_{tran}$ il est nécessaire d'utiliser un faisceau très focalisé (le signal est sensible aux dérivées du profil du laser) et d'optimiser l'amplitude de vibration. Pour ce faire il est nécessaire d'utiliser un objectif de focalisation de grande ouverture numérique. L'optimisation de l'amplitude de vibration peut être effectuée expérimentalement. Pour de larges ampli-



(a) Profil à f : dérivée première d'un profil gaussien. (b) Profil à $2f$: dérivée seconde d'un profil gaussien.

Figure 2.10 – Exemple de dérivées première et seconde pour une gaussienne normalisée.

tudes de vibration l'expression 2.7 n'est plus valide : la puissance transmise est alors calculée numériquement.

c) Cas général

Le changement de transmission détecté par le système correspond à la composante de Fourier des variations périodiques de transmission à la fréquence utilisée :

$$\Delta T_{tran} = \begin{cases} \sigma_{ext} \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I(x_0, y(t)) \sin(2\pi ft \times \text{ModeImpair}) dt, \\ \sigma_{ext} \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I(x_0, y(t)) \cos(2\pi ft \times \text{ModePair}) dt, \end{cases} \quad (2.8)$$

avec ModeImpair (ModePair) un nombre entier impair (pair). Ce nombre est relatif à l'harmonique de la démodulation : ModeImpair = 1 étant le fondamental et ModePair = 2 pour $2f$ qui est la valeur la plus couramment utilisée dans nos expériences. Comme la modulation temporelle de la position de la nanoparticule se fait selon l'axe y , l'intensité au point $(x_0, y(t))$ d'un faisceau gaussien d'aire unitaire et centré en $(0, 0)$ est égale à :

$$I(x_0, y(t)) = \frac{A}{\pi} \exp[-A(x_0^2 + y(t)^2)], \quad (2.9)$$

avec $A = \frac{4 \ln(2)}{d^2}$, d étant la largeur totale à mi-hauteur du faisceau.

À l'aide des équations 2.8 et 2.9, l'expression du changement relatif de transmission valable en tout point de l'espace est donnée par les expressions suivantes :

$$\frac{\Delta T_{tran}}{T_{tran}} = \begin{cases} \sigma_{ext} \frac{\pi A 2}{2 \pi T} \int_{-T/2}^{T/2} \exp[-A(x_0^2 + (y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft))^2)] \sin(2\pi ft \times \text{ModeImpair}) dt, \\ \sigma_{ext} \frac{\pi A 2}{2 \pi T} \int_{-T/2}^{T/2} \exp[-A(x_0^2 + (y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft))^2)] \cos(2\pi ft \times \text{ModePair}) dt, \end{cases} \quad (2.10)$$

en prenant en compte le facteur de normalisation dont la valeur dans notre expérience est $T_{tran} = 2/\pi$, ce qui correspond à la composante de Fourier d'un signal de type créneau d'amplitude normalisée.

Le signal $\Delta T_{tran}/T_{tran}$ résultant d'une démodulation pour une harmonique impaire est une fonction impaire alors qu'une démodulation pour une harmonique paire conduira à une fonction paire. Une solution analytique peut être déduite dans le cas où la particule est au centre du faisceau laser. À cette condition ($x_0 = 0$ et $y_0 = 0$) et par une démodulation à la seconde harmonique (ModePair=2), l'expression de $\Delta T_{tran}/T_{tran}$ est donnée par :

$$\left. \frac{\Delta T_{tran}}{T_{tran}} \right|_{(0,0)}^{2f} = \sigma_{ext} A \exp \left[-\frac{A}{2} \delta_y^2 \right] J_1 \left(\frac{A}{2} \delta_y^2 \right), \quad (2.11)$$

avec $J_1(z)$ la fonction de Bessel de première espèce.

Cette expression permet de constater que l'amplitude du signal est entièrement gouvernée par A , qui est lié à la largeur à mi-hauteur du faisceau (d) dans le plan focal et par l'amplitude de vibration δ_y , et qu'elle est proportionnelle à la section efficace d'extinction de la nanoparticule. La figure 2.11 montre le résultat de simulations numériques de la coupe longitudinale d'un signal induit par la présence d'une nanoparticule. Les courbes sont calculées à partir de l'équation 2.10 pour une démodulation à $2f$ en fonction de l'amplitude de vibration et pour une taille de faisceau $d = 400$ nm. On remarque deux effets. Tout d'abord, la forme du signal évolue en fonction de l'amplitude de vibration : la hauteur et la distance entre les deux pics périphériques augmentent quand l'amplitude de vibration δ_y croît. Ensuite, l'amplitude maximale du pic central augmente puis diminue en passant par un optimum. La figure 2.12 présente cette évolution pour différentes largeurs à mi-hauteur dans le plan focal. Cette figure montre que, en augmentant la taille du faisceau, l'amplitude maximale diminue et que son optimum est atteint pour une amplitude de vibration plus grande.

En combinant ces résultats, on remarque que l'amplitude maximale du signal $\Delta T_{tran}/T_{tran}$, pour une démodulation à $2f$, est atteinte lorsque l'amplitude de vibration est de l'ordre de 1,06 fois la largeur à mi-hauteur du faisceau laser dans le plan focal.

En général, la démodulation du signal, induit par la présence d'une nanoparticule, à la seconde harmonique sera utilisée car le signal est maximal lorsque que la particule est située au centre du faisceau quelle que soit la longueur d'onde et l'amplitude de vibration utilisée.

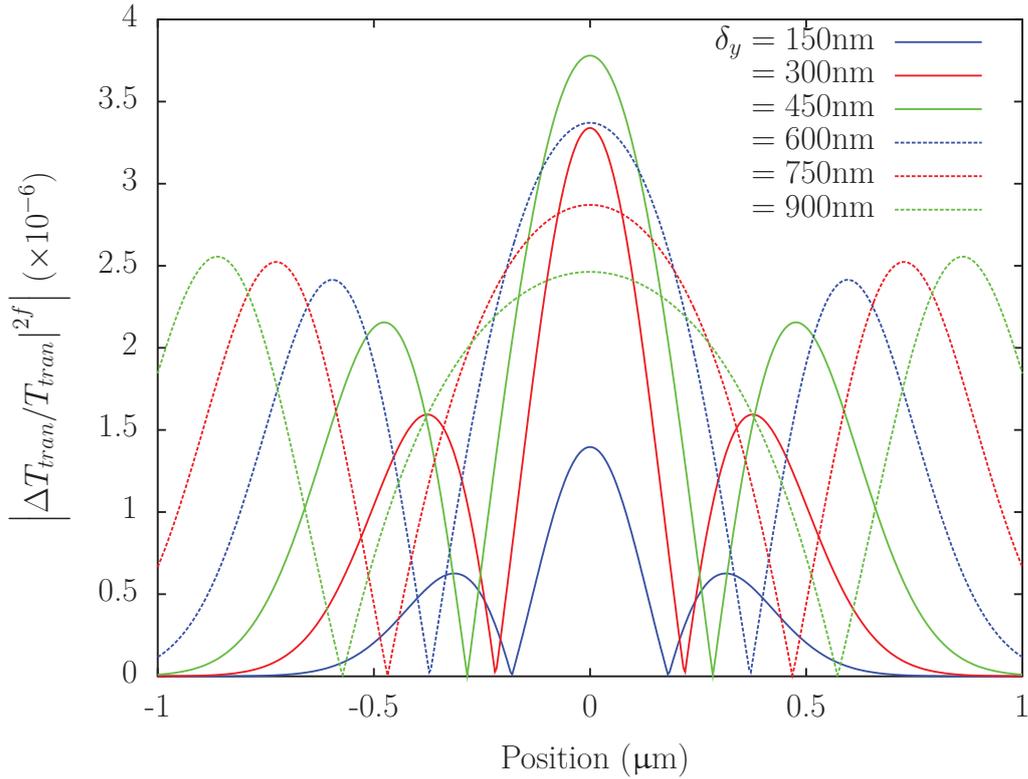


Figure 2.11 – Résultat de simulations (réalisées à l’aide de l’équation 2.10) montrant l’influence de l’amplitude de vibration sur le profil (coupe longitudinale) obtenu avec une taille d de faisceau focalisé égale à 400 nm à $2f$ pour une nanoparticule ponctuelle de section efficace 1 nm^2 .

Sa position peut donc être déterminée précisément, avec une résolution meilleur que la taille de la tache focale.

d) Relation entre la section efficace et le changement relatif de transmission

L’expression 2.10, et, plus facilement, l’expression 2.11 dans le cas d’une démodulation à $2f$, nous permet de voir que la section efficace d’extinction est proportionnelle au changement relatif de transmission. Cela peut être exprimé par :

$$\sigma_{ext}(\lambda) = \mathcal{C}_{f,2f}(d, \delta_y) \times \frac{\Delta T_{tran}}{T_{tran}} \Big|_{f,2f} (d, \delta_y). \quad (2.12)$$

Le coefficient de proportionnalité devient, dans le cas d’une démodulation à $2f$ et quand la particule est au centre du faisceau laser, l’inverse de l’expression donnée par 2.11 :

$$\mathcal{C}_{2f}(d, \delta_y) = \left[A \exp \left[-\frac{A}{2} \delta_y^2 \right] J_1 \left(\frac{A}{2} \delta_y^2 \right) \right]^{-1}. \quad (2.13)$$

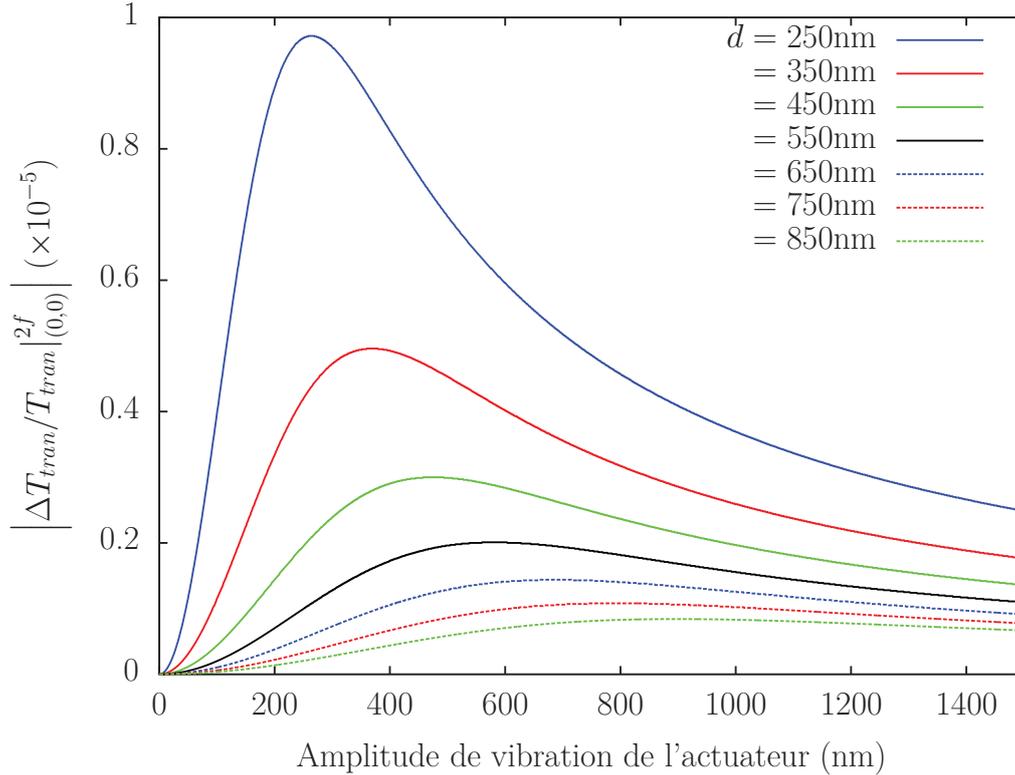


Figure 2.12 – Variation du $\Delta T_{tran}/T_{tran}|_{(0,0)}^{2f}$ en fonction de l'amplitude de vibration pour différentes taille d de la tache focale pour une nanoparticule ponctuelle de section efficace 1 nm^2 (expression 2.11)

En s'aidant des études réalisées au paragraphe 2.2.2c), on peut calculer la valeur du coefficient $C_{2f}(d, \delta_y)$. La figure 2.13 présente le résultat de ce calcul en utilisant la relation entre l'amplitude de vibration et la taille du faisceau dans le plan focal, $\delta_y^{Opt} \approx 1,06 \times d$, ce qui permet d'optimiser le changement relatif de transmission.

Le calcul de ce coefficient pour chaque taille de faisceau dans le plan focal permet de relier la section efficace d'extinction d'une nanoparticule au changement relatif de transmission. Il est calculé pour une amplitude de vibration optimale (δ_y^{Opt}) pour chaque taille du faisceau dans le plan focal. Ceci correspond à l'optimum de fonctionnement de la technique de spectroscopie à modulation spatiale, qui peut être déterminé facilement expérimentalement. De plus, travailler autour de la valeur δ_y^{Opt} permet de limiter la dépendance de $C_{2f}(d, \delta_y)$ en fonction de δ_y .

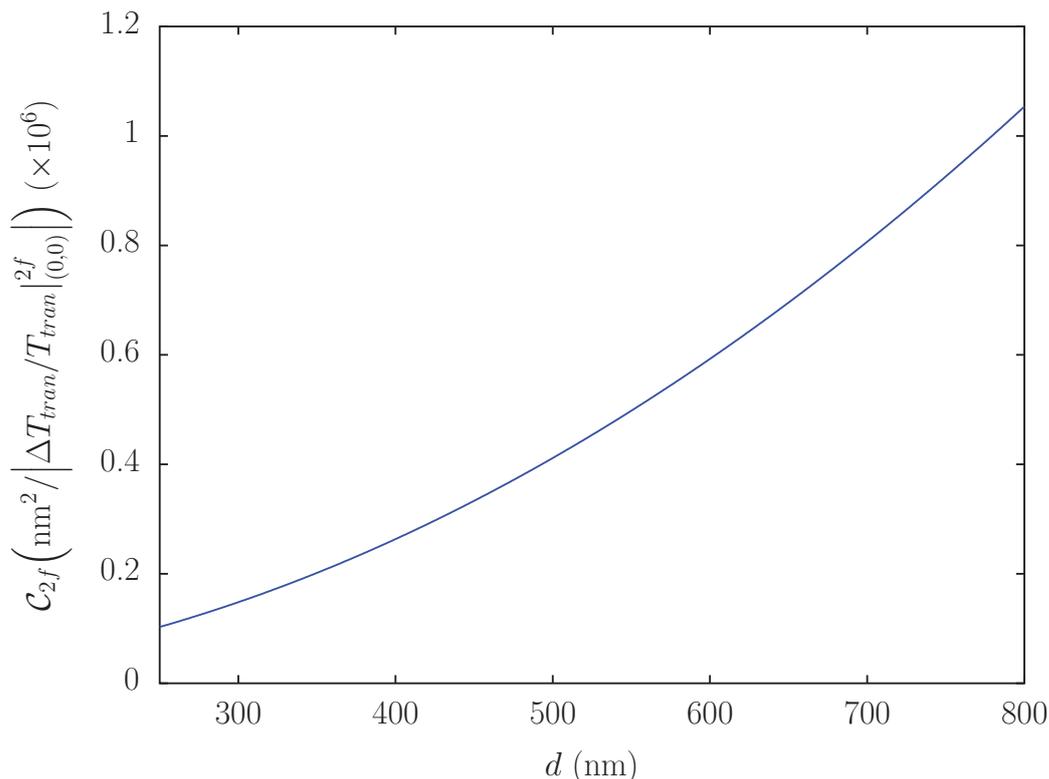


Figure 2.13 – Courbe de calibration obtenue pour une amplitude de vibration adaptée à chaque taille de faisceau dans le plan focal à l'aide de la relation $\delta_y^{Opt} \approx 1,06 \times d$.

2.2.3 Système expérimental

a) Description générale

Le système expérimental utilisé pour détecter puis étudier des nanoparticules individuelles est présenté sur la figure 2.14. Ce microscope permet de caractériser des échantillons de nanoparticules issus de différentes méthodes de synthèse : par voie physique, comme la lithographie électronique ou, le plus souvent, par voie chimique sous forme de solutions colloïdales. Dans ce dernier cas, les solutions sont diluées afin qu'une fois déposées par *spin-coating* sur un substrat transparent la concentration surfacique typique du dépôt soit de une particule par $5 \mu\text{m}^2$. La technique du « dépôt tournant » consiste à déposer une goutte de solution sur un substrat tournant à environ 30 tours par seconde. Les nanoparticules sont ainsi dispersées et le solvant partiellement éliminé. La vitesse et le temps de rotation sont des paramètres ajustables pour obtenir la concentration voulue.

Le microscope inversé est composé de deux objectifs de microscope jumeaux de grossissement $\times 100$, d'ouverture numérique (ON) 0,75. Un faisceau gaussien collimaté « sur-éclairé » la pupille d'entrée du premier objectif de façon à pouvoir considérer une onde plane qui est ensuite focalisée en un profil d'Airy. La figure 2.15 compare un profil d'Airy et un profil

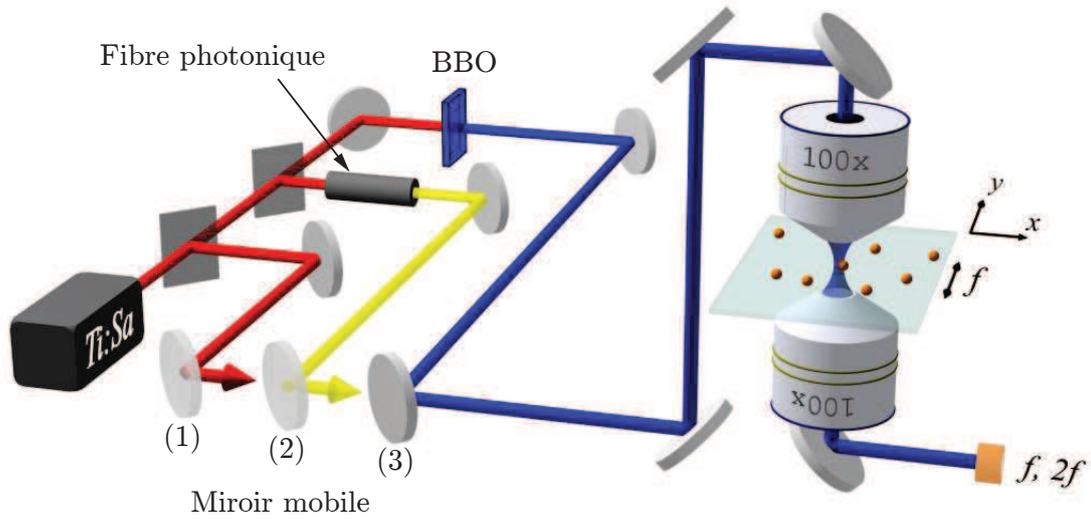


Figure 2.14 – Schéma du système expérimental. La position du miroir mobile permet de choisir le domaine de longueur d'onde accessible (voir § 2.2.3b) : (1) source laser fondamentale, (2) longueur d'onde générée par la fibre photonique (voir figure 2.17) et (3) longueur d'onde générée par le processus de seconde harmonique.

gaussien pour une largeur à mi-hauteur de 450 nm. Cette comparaison nous montre qu'il peut être approximé de manière satisfaisante par un profil gaussien.

Lorsque que le faisceau est focalisé à la limite de diffraction, sa largeur totale est donnée par :

$$d = \frac{0,515}{\text{ON}} \times \lambda . \quad (2.14)$$

Avec les objectifs d'ouverture numérique (ON) égale à 0,75 utilisés, $d \approx 0,69 \times \lambda$, ce qui est en accord avec les largeurs spatiales mesurées expérimentalement (voir § 2.2.3c).

L'échantillon est monté sur un actuateur mécanique permettant une modulation rapide sur un axe, à la fréquence f de l'ordre de 1 kHz. Cet actuateur est lui-même monté sur une platine de translation deux axes permettant d'effectuer des cartographies en balayant l'échantillon en deux dimensions (x, y) , comme présenté sur la figure 2.16. Cette platine permet d'effectuer des cartographies de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ avec une résolution de 0,1 nm.

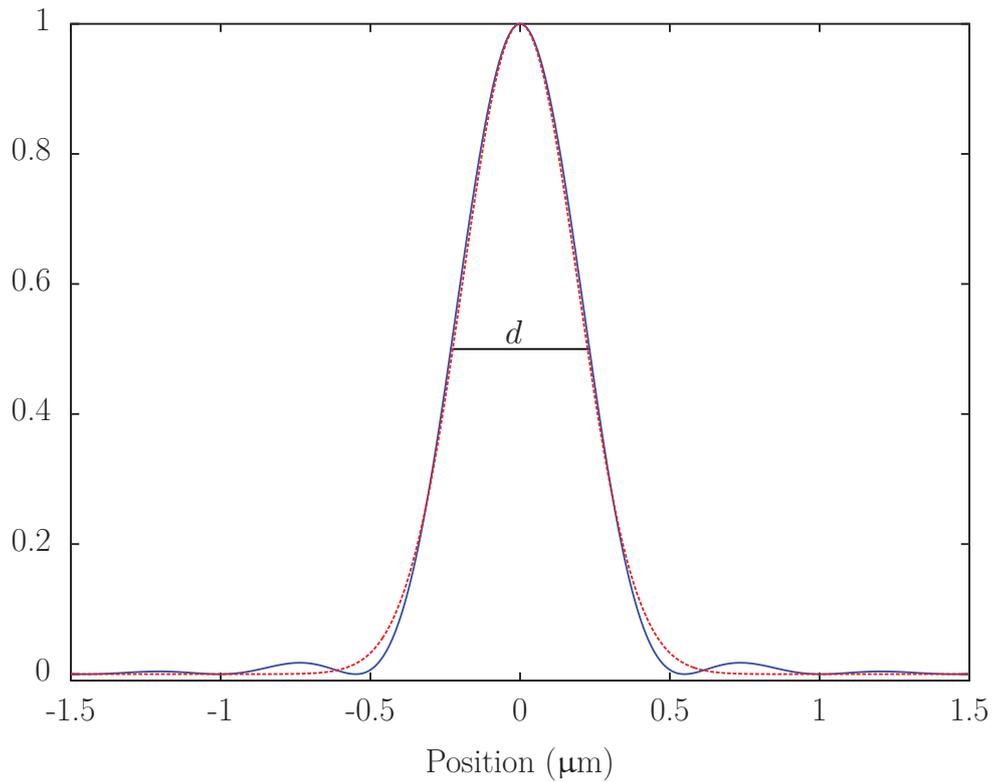
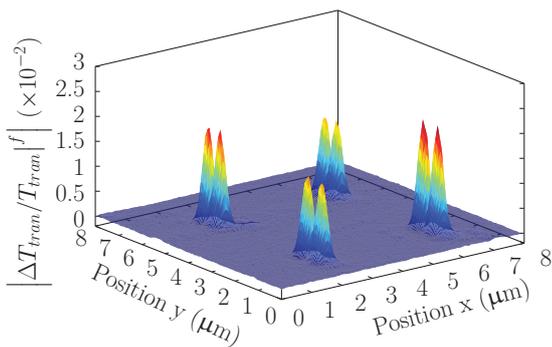
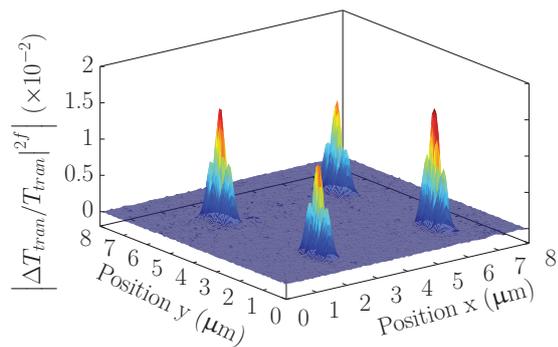


Figure 2.15 – Fonction d’Airy (en bleu) et fonction de Gauss (en rouge et pointillé).



(a) Cartographie réalisée à f .



(b) Cartographie réalisée à $2f$.

Figure 2.16 – Cartographie réalisée à l’aide de la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale sur un échantillon de disques d’or lithographiés en démodulant à f (2.16(a)) ou à $2f$ (2.16(b)). Chaque signal correspond à une nanoparticule individuelle.

Après un passage à travers l'échantillon, le faisceau laser est collecté par le second objectif puis focalisé sur une photodiode avec un capteur en silicium. Cette photodiode couvre une large bande allant du proche ultraviolet au proche infrarouge et est donc adaptée pour travailler dans le spectre visible.

Il est intéressant de contrôler la polarisation de la lumière incidente pour obtenir des informations supplémentaires, notamment en ce qui concerne la forme des nanoparticules, ce qui sera illustré au chapitre 5. Pour polariser la lumière, nous disposons avant le miroir d'entrée du microscope une lame quart-d'onde suivie d'un polariseur de Glan-Thompson. La lame quart-d'onde permet de transformer la polarisation linéaire d'entrée en polarisation circulaire (ou elliptique) et ainsi d'avoir, pour chaque composante angulaire, suffisamment d'intensité pour pouvoir sélectionner une polarisation linéaire avec le polariseur de Glan-Thompson. Sans introduction du polariseur, des mesures en polarisation circulaire peuvent également être réalisées (en général pour repérer initialement les nano-objets).

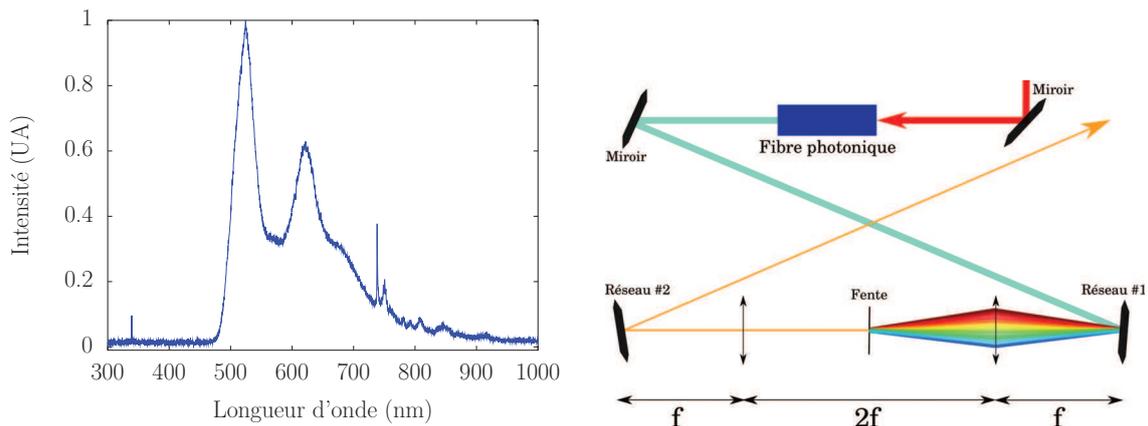
Il est aussi possible de travailler en réflexion. La lumière réfléchiée par le substrat est alors collectée à l'aide d'une lame séparatrice placée avant le miroir d'entrée du microscope et envoyée sur une photodiode. Cette configuration est nécessaire si l'on souhaite travailler avec des substrats opaques, mais ne sera pas discutée ici.

b) Longueurs d'onde accessibles

Une fois la nanoparticule individuelle repérée, en balayant l'échantillon à une longueur d'onde fixe, son spectre d'extinction peut être obtenu par la mesure du signal $\Delta T_{tran}/T_{tran}$ pour différentes longueurs d'onde dans le domaine du spectre électromagnétique allant de 380 nm (limite due à la transmission des objectifs utilisés) à 1080 nm (limite due à la source laser).

La source laser utilisée est le laser femtoseconde Chameleon de la société *Coherent*. Ce laser commercial est un laser titane-saphir femtoseconde accordable sur une gamme allant de 680 nm à 1080 nm. La durée des impulsions est de 120 fs avec une cadence de répétition de 80 MHz. Par doublage de fréquences (voir le § 2.1.2b)), nous avons accès aux longueurs d'onde de 340 nm à 540 nm. Ce doublage est réalisé dans un cristal de BBO, d'épaisseur 100 μm coupé à 29.2° pour que l'accord de phase soit réalisé à incidence normale à 800 nm. Avec le laser Chameleon les longueurs d'onde accessibles sont situées dans les gammes allant de 340 nm à 540 nm et de 680 nm à 1080 nm.

Les longueurs d'onde intermédiaires, entre 540 nm et 680 nm, sont générées à l'aide d'une fibre photonique. Cette fibre, dont le fonctionnement repose sur des effets non linéaires de type Kerr et Raman, permet de générer un supercontinuum lorsque qu'elle est pompée par un laser femtoseconde. Le spectre obtenu à sa sortie dépend de la puissance et de la longueur d'onde incidente : dans notre cas, le spectre généré par une injection à 750 nm et pour une



(a) Supercontinuum blanc généré par la fibre photo- (b) Montage « 4f » pour la dispersion et la sélection de longueur d'onde.

Figure 2.17 – Spectre généré à la sortie de la fibre photonique figure (a). Montage expérimental pour la génération et la sélection de longueur d'onde avec la fibre photonique figure (b).

puissance de ~ 680 mW est présenté sur la figure 2.17(a). Ce supercontinuum, de puissance de sortie totale 220 mW, contient toutes les composantes du spectre entre 540 nm et 680 nm. Il est ensuite dispersé à l'aide d'un montage en « 4f » (figure 2.17(b)) pour sélectionner la longueur d'onde voulue. Ce dispositif, composé de deux réseaux et de deux lentilles identiques, permet de re-collimater les longueurs d'onde sélectionnées et donc de les focaliser en un même point.

En résumé, grâce à l'accordabilité du laser Chameleon et aux effets non linéaires (doublement de fréquences, génération de supercontinuum), la gamme spectrale allant du proche ultraviolet au proche infrarouge est accessible (figure 2.18) et les spectres d'extinction en longueur d'onde sur l'ensemble de ce domaine spectral peuvent être mesurés.

Certaines longueurs d'onde peuvent être générées de deux manières différentes : par exemple, $\lambda = 500$ nm peut être obtenue par doublement de fréquence ou par génération de supercontinuum. Cependant, en terme de bruit, les faisceaux obtenus en utilisant le laser Chameleon « non-doublé » et « doublé » ont des fluctuations relatives d'intensité environ 10 fois inférieures à ceux générés à l'aide de la fibre photonique. Par conséquent, l'utilisation de la fibre photonique est réservée à la génération de longueurs d'onde inaccessibles avec le laser Chameleon « non-doublé » et « doublé », c'est à dire dans la gamme spectrale allant de 540 nm à 680 nm.

c) Caractérisation expérimentale du faisceau laser dans le plan focal

Un exemple de signaux expérimentaux aux fréquences f et $2f$ est présenté sur les figures 2.19(a), 2.19(e), 2.19(b) et 2.19(f) en comparaison avec des simulations effectuées avec

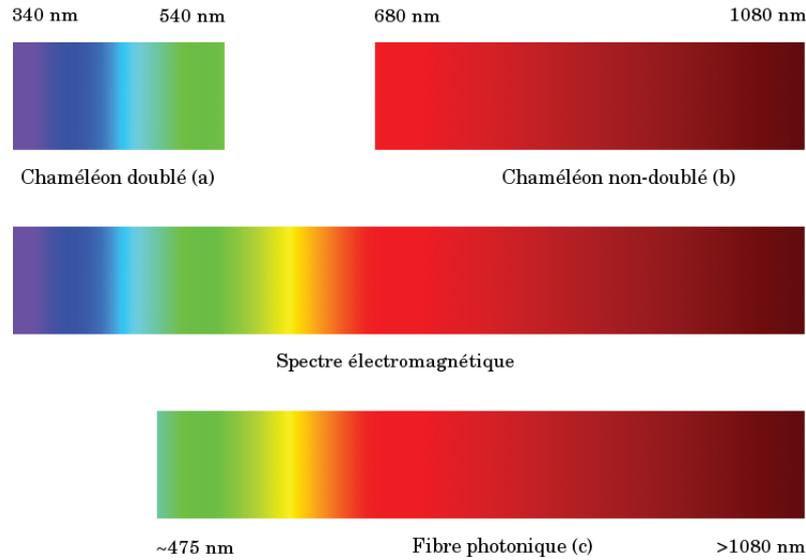


Figure 2.18 – Spectre électromagnétique et les longueurs d'ondes accessibles à l'aide des différentes sources : le laser Chameleon « non-doublé » (b), le laser Chameleon « doublé » (a) et la fibre photonique (c).

l'équation 2.10 (figures 2.19(c) et 2.19(d)). Ces cartographies permettent ainsi de caractériser le faisceau laser dans le plan focal. La connaissance de son étendue spatiale est importante en vue d'obtenir des informations quantitatives sur les nanoparticules étudiées. En effet, le signal $\Delta T_{tran}/T_{tran}$ est relié à la taille du faisceau laser : plus le laser est focalisé plus l'amplitude du signal est importante, $\partial I/\partial y$ et $\partial^2 I/\partial y^2$ étant alors plus élevées (équation 2.7 pour une première approche ou équation 2.11 pour une expression analytique plus complète).

Pour caractériser le faisceau laser, on peut utiliser directement le signal expérimental induit par une nanoparticule de taille très inférieure à celle du faisceau laser (figure 2.20(a)). En effet, une coupe longitudinale du signal, dans la direction de vibration Y (figure 2.20(b)), donne la forme de la dérivée spatiale, 1^{re} (à f) ou 2^e (à $2f$). Une coupe transverse, selon l'axe X (figure 2.20(c)) nous donne directement le profil de l'intensité du faisceau laser dans le plan focal. Dans le cas illustré par la figure 2.20 la taille obtenue, 510 nm, correspond à une focalisation à la limite de la diffraction pour une longueur d'onde de travail de 740 nm (voir équation 2.14). Le programme de simulation développé, basé sur la résolution numérique de l'équation 2.10, permet de reproduire les coupes longitudinale et transverse si l'on connaît les paramètres tels que la taille du faisceau dans le plan focal, l'amplitude de vibration et la section efficace d'extinction. Cette analyse montre que la connaissance de la taille du faisceau dans le plan focal et de l'amplitude de vibration puis la mesure de $\Delta T_{tran}/T_{tran}$ nous permettent d'obtenir la valeur absolue de la section efficace d'extinction, σ_{ext} , d'un nano-objet individuel.

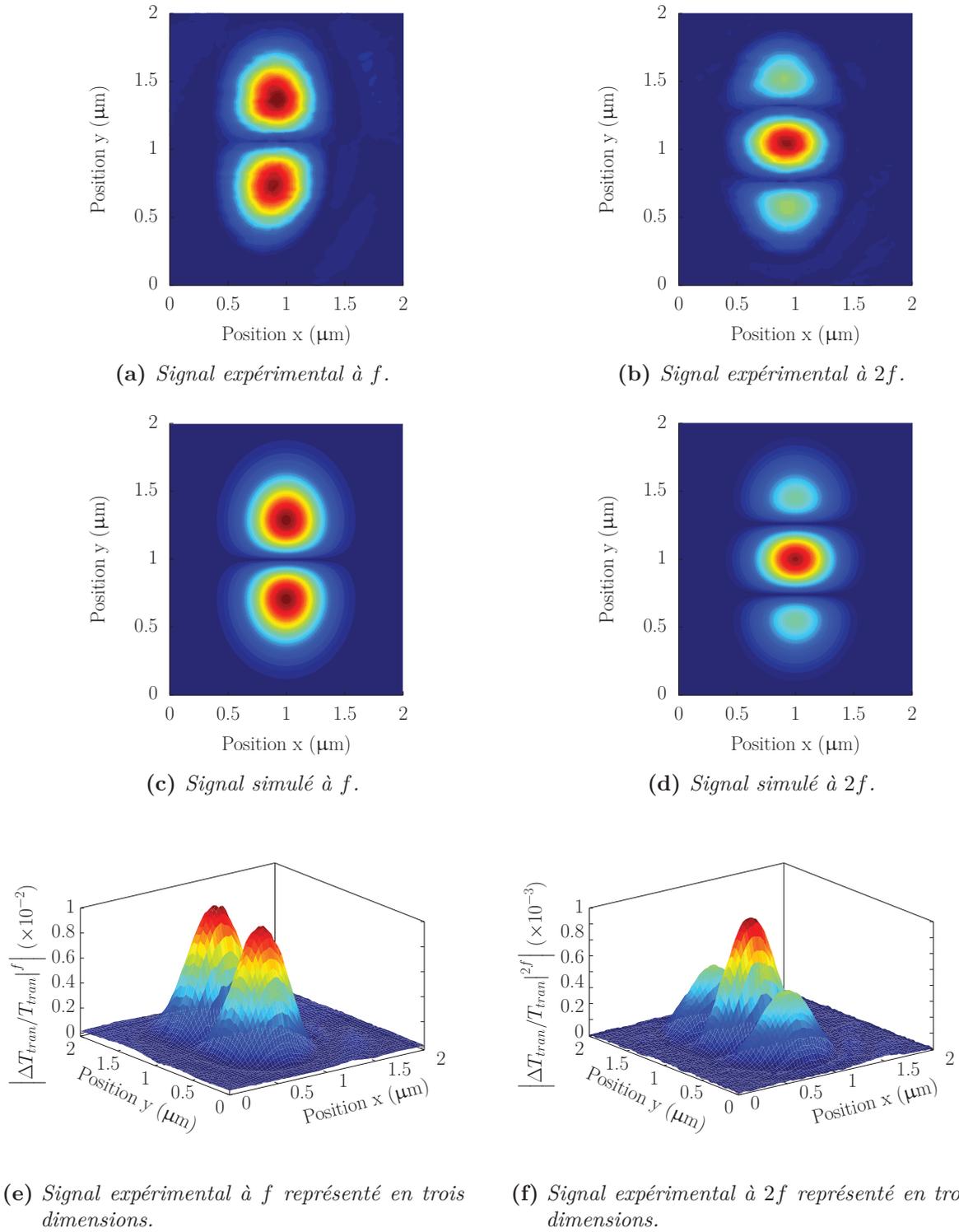
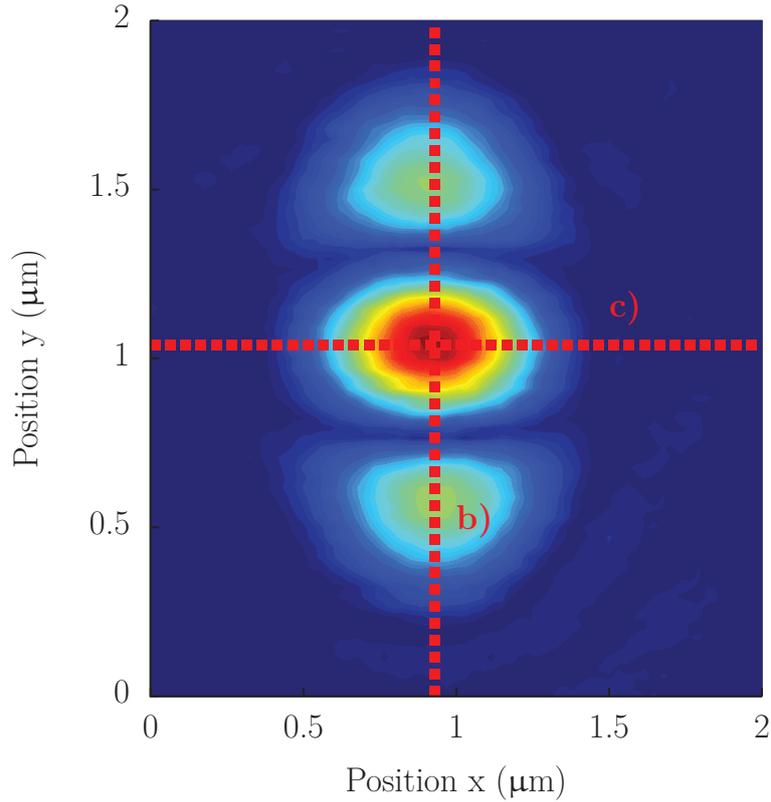
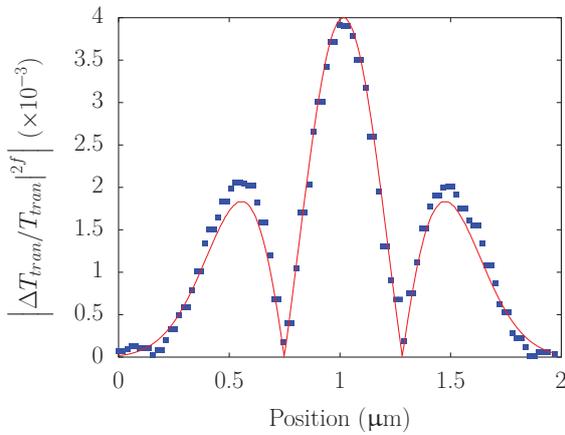


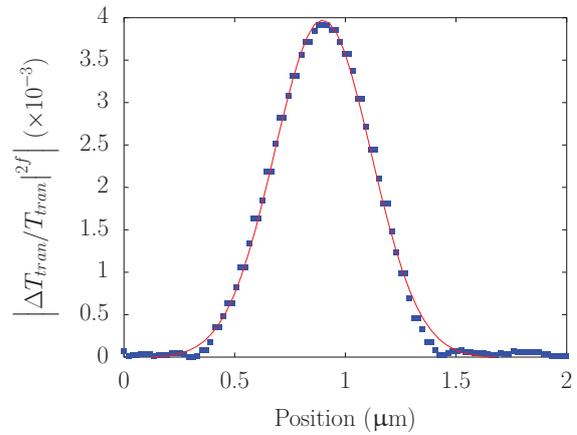
Figure 2.19 – Signaux expérimentaux et simulés pour un nano-objet de $\sigma_{ext}=2300 \text{ nm}^2$ (nano-bâtonnet d’or) obtenus avec une $d = 510 \text{ nm}$ ($\lambda=740 \text{ nm}$) et à une amplitude de vibration $\delta_y=325 \text{ nm}$.



(a) Module du signal $\Delta T_{tran}/T_{tran}$ à $2f$ pour un bâtonnet d'or à 740 nm.



(b) Coupe longitudinale.



(c) Coupe transverse.

Figure 2.20 – Caractérisation du faisceau dans le plan focal à l'aide d'une nanoparticule, pour une longueur d'onde de 740 nm. La coupe transverse permet de déduire la largeur à mi-hauteur du faisceau laser et la coupe longitudinale permet d'observer le profil à $2f$. Signaux ajustés avec $d = 510$ nm, ce qui correspond à un faisceau laser focalisé à la limite de la diffraction, avec une amplitude de vibration de 325 nm et une section efficace de 2300 nm^2 .

d) Forces et limites du système expérimental

Le microscope à modulation spatiale possède de nombreux avantages mais il comporte aussi quelques défauts inhérents liés à son principe même qui, de fait, utilise une comparaison du signal transmis entre deux positions du faisceau sur le substrat.

Le principal avantage est que cette technique permet d'avoir accès à une mesure quantitative de la section efficace d'extinction d'un nano-objet individuel, contrairement aux autres techniques (comme le microscope en champ sombre). Un autre avantage est la gamme de tailles des nanoparticules détectables. En effet, pour de petites particules, le signal $\Delta T_{tran}/T_{tran}$ est dominé par l'absorption qui varie comme le volume de la nanoparticule : cela implique une taille minimale en dessous de laquelle il sera impossible de détecter la nanoparticule, le rapport signal sur bruit devenant insuffisant. Dans le cas de sphères, les plus petites tailles observables correspondent à des diamètres de 5 nm pour des nanoparticules d'or et de 2 nm pour l'argent (limite de détection, σ_{ext} , de quelques nm^2). La microscopie en champ sombre, basée sur la diffusion qui varie comme le carré du volume de la particule aux petites tailles, est limitée à des particules de 20 nm de diamètre [14]. La photothermie permet d'accéder à des tailles plus faibles (jusqu'à 1,4 nm [?]) mais sans être quantitative.

Cette technique présente toutefois des limitations intrinsèques. Tout d'abord, le temps de mesure est long car il nécessite une mesure point par point du spectre d'extinction en accordant le laser. Par ailleurs, le substrat sur lequel le dépôt de particules est effectué doit être optiquement homogène et « propre ». En effet, la technique repose sur le changement de transmission du faisceau laser obtenu en modulant la position de l'échantillon : un signal détecté peut ainsi être induit non seulement par une nanoparticule mais aussi par un petit objet absorbant ou diffusant, typiquement une poussière. Dans une certaine mesure, il est possible de faire la distinction entre les deux en utilisant pour la détection une longueur d'onde où les nanoparticules étudiées n'absorbent pas (les poussières absorbant ou diffusant généralement à toutes les longueurs d'onde avec une variation en $1/\lambda^4$). Néanmoins, ceci nécessite la connaissance préalable du spectre d'extinction des nanoparticules étudiées.

Un problème plus gênant survient pour des substrats intrinsèquement hétérogènes : la présence de petites inhomogénéités génère alors un bruit de fond qui peut rendre impossible la détection des nanoparticules déposées. C'est un obstacle rencontré par l'utilisation de certains substrats commerciaux adaptés à l'imagerie par microscopie électronique.

2.2.4 Mesure quantitative de l'extinction d'une nanoparticule individuelle

L'obtention de la section efficace d'extinction $\sigma_{ext}(\lambda)$ du nano-objet nécessite la calibration du signal expérimental en fonction de la longueur d'onde, $\Delta T_{tran}/T_{tran}|_{(0,0)}^{2f}$. Pour cela, la taille du faisceau d et l'amplitude de vibration δ_y , doivent être déterminées afin de

calculer le coefficient C_{2f} .

La connaissance de la taille du faisceau dans le plan focal est assurée par la méthode présentée précédemment (§ 2.2.3c). La taille du faisceau est vérifiée régulièrement et correspond à $d = 0,69 \times \lambda$. L'amplitude de vibration de l'actuateur mécanique dépend de la tension sinusoïdale appliquée à son contrôleur et de sa fréquence de travail. Elle est déterminée en comparant, à une fréquence f fixe, la valeur expérimentale de l'amplitude du pic central (détecté à $2f$) à sa valeur simulée, connaissant la valeur de la taille du faisceau dans le plan focal. La figure 2.21 montre cette comparaison et la bonne concordance entre les données expérimentales et les données simulées. Dans ce cas, l'optimum du signal est atteint pour une amplitude de vibration de 325 nm pour une longueur d'onde de travail de 450 nm (qui correspond à $d = 310$ nm). On retrouve bien la relation $\delta_y^{Opt} \approx 1,06 \times d$.

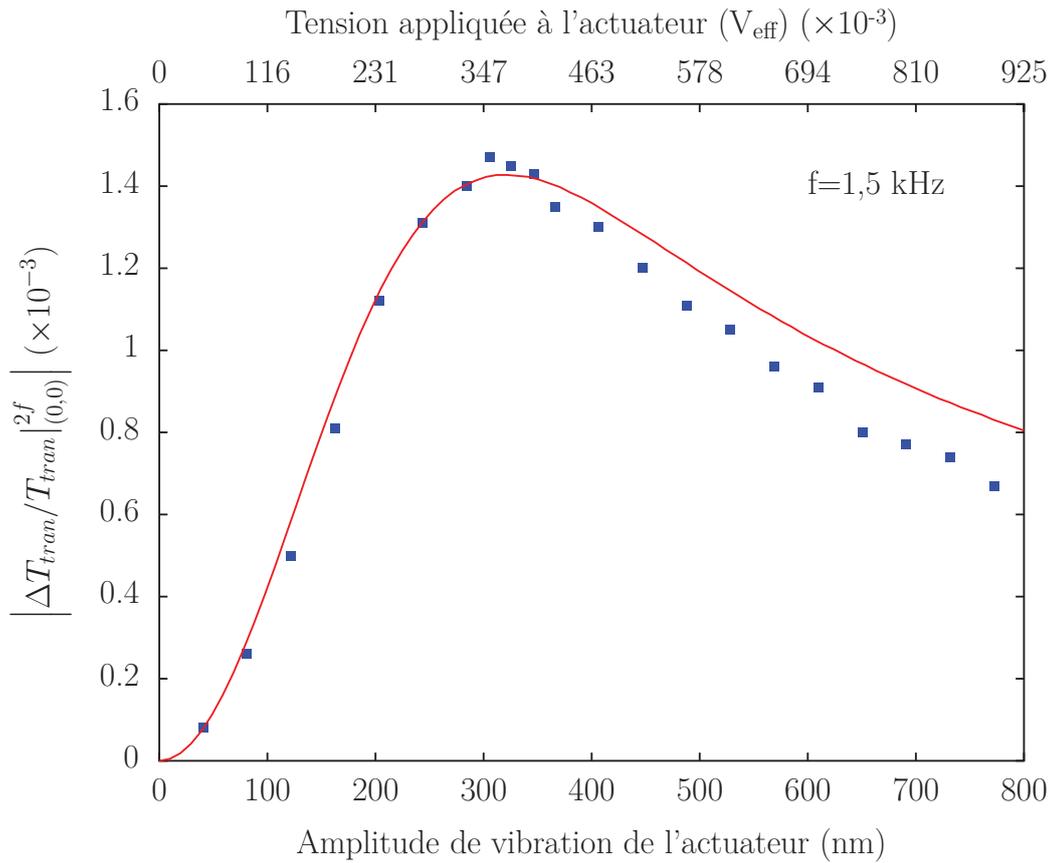


Figure 2.21 – Amplitude maximale du pic central à $2f$ en fonction de l'amplitude de vibration pour $d = 310$ nm. Les ■ sont les points expérimentaux pour une particule d'or de 20 nm de diamètre. La courbe rouge est le résultat de la simulation à l'aide de l'équation 2.11.

Ces deux paramètres connus, le coefficient reliant le changement relatif de transmission à la section efficace d'extinction peut être déterminé pour différentes situations expérimentales. Les courbes de calibration sont présentées figure 2.22 pour une configuration où l'amplitude de vibration est optimisée pour chaque longueur d'onde δ_y^{Opt} (courbe bleue pointillée, voir § 2.2.2d), ou pour une amplitude fixée $\delta_y=325$ nm (courbe rouge).

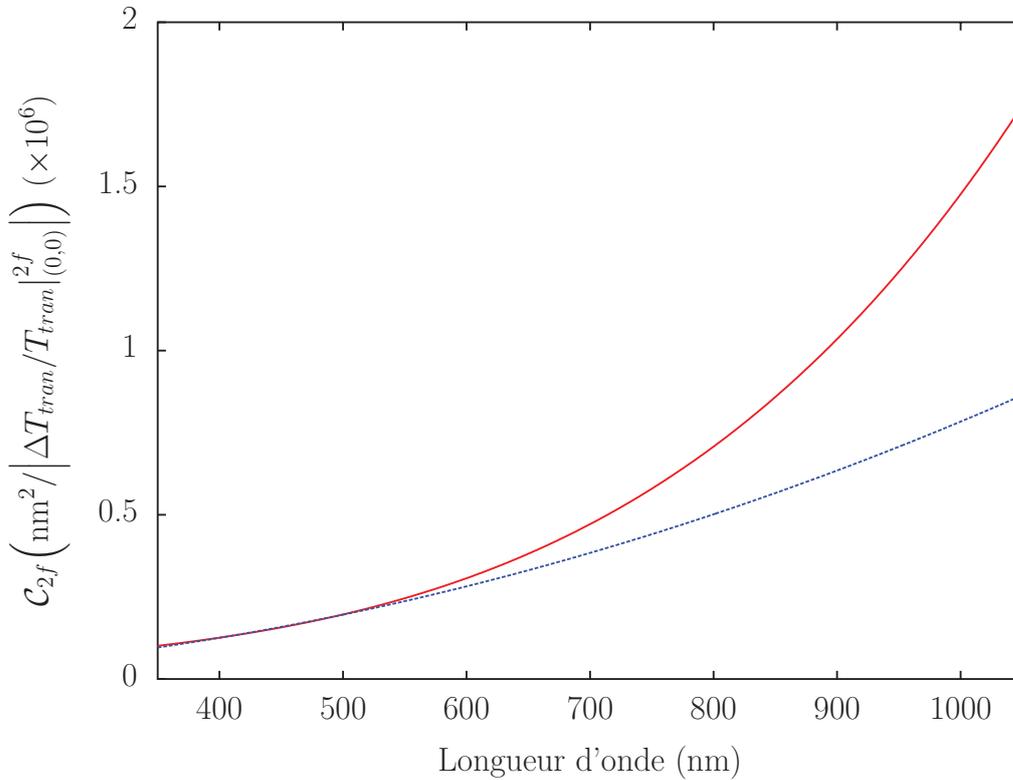


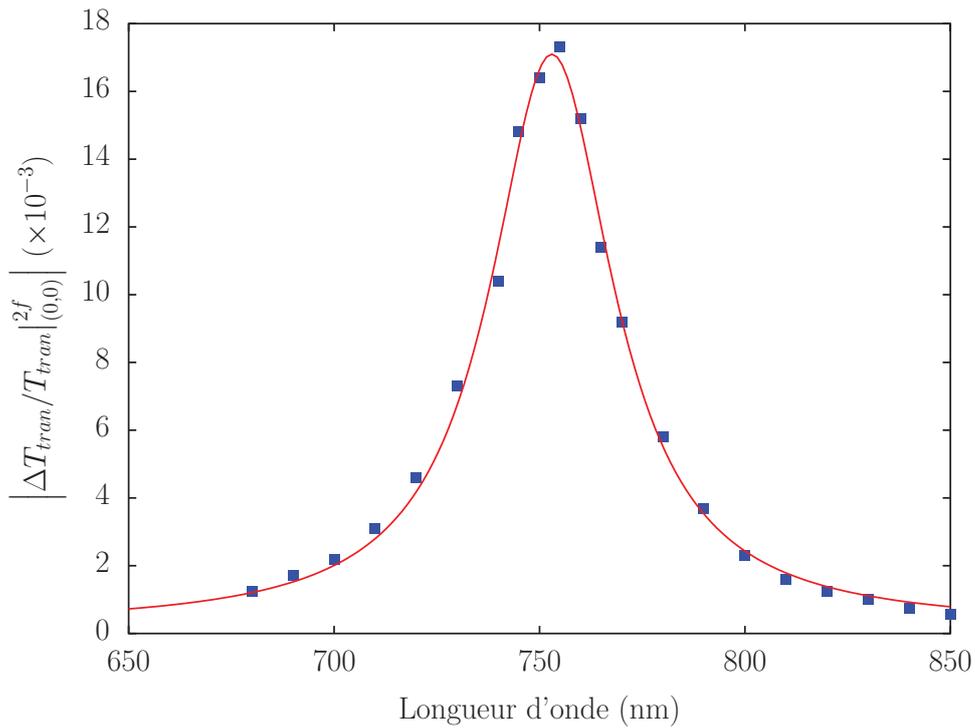
Figure 2.22 – Courbes de calibrations obtenues pour une amplitude de vibration soit fixée à 325 nm (courbe rouge) soit adaptée à chaque longueur d'onde à l'aide de la relation $\delta_y^{Opt} \approx 1,06 \times d$ (ce qui correspond à $\delta_y^{Opt} \approx 0,73 \times \lambda$, courbe bleue pointillée).

Pour des raisons pratiques, il est contraignant de faire varier l'amplitude de vibration pour atteindre son optimum à chacune des longueurs d'onde pendant l'acquisition d'un spectre d'extinction. La figure 2.22 correspond à une amplitude de vibration fixée à $\delta_y = 325$ nm : elle maximise le signal de la détection synchrone pour une longueur d'onde de $\lambda \approx 500$ nm, autour de la résonance plasmon de surface de nano-sphère d'or. Dans le cas de nanoparticules dont la résonance est décalée, dans l'infrarouge par exemple, l'amplitude de vibration est adaptée afin d'augmenter le signal de la détection synchrone et ainsi accroître le rapport signal sur bruit.

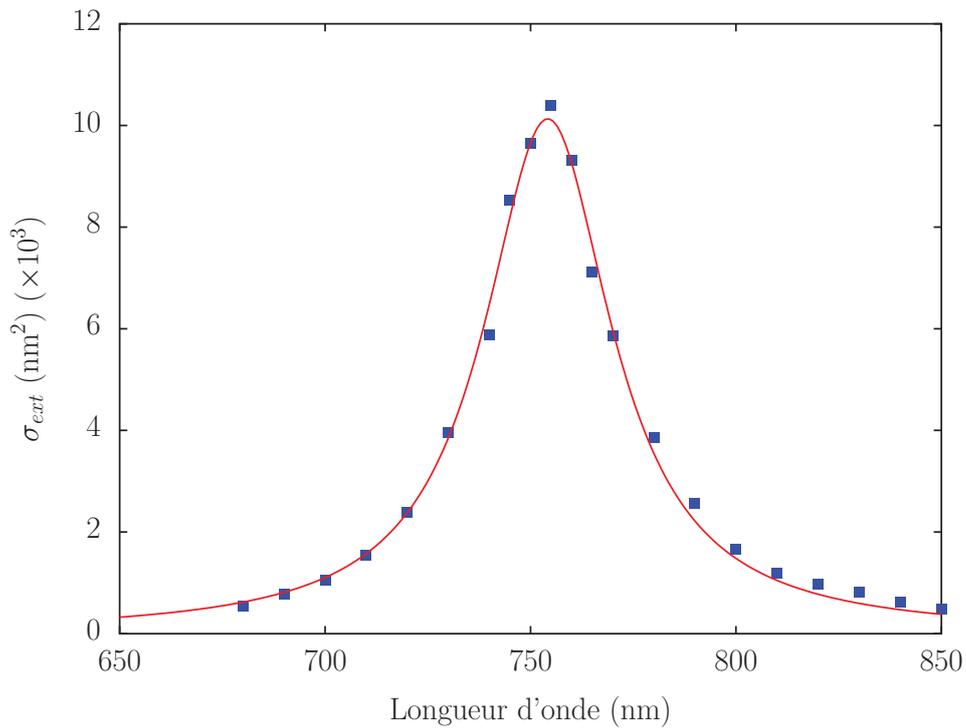
La figure 2.23(a) présente un exemple de spectre expérimental illustrant le changement relatif de transmission maximum à $2f$, en fonction de la longueur d'onde, obtenu pour une nanoparticule d'or en forme de bâtonnet, et la détermination de sa section efficace d'extinc-

tion (figure 2.23(b)).

En résumé, grâce au microscope modifié basé sur la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale, nous avons donc accès à une mesure quantitative de la section efficace d'extinction de nanoparticules individuelles. Nous verrons au chapitre 5 une application de cette technique. Nous avons utilisé notre microscope pour quantifier l'influence de la réduction de taille des bâtonnets d'or sur la largeur spectrale de leur résonance de plasmon de surface localisée. Des études résolues en temps ont également été réalisées sur d'autres nano-objets (nano-disques ou nano-sphères) mais sont encore préliminaires et ne seront pas présentés ici.



(a) Spectre expérimental à $2f$ du changement relatif de transmission maximal en fonction de la longueur d'onde.



(b) Section efficace d'extinction déduite grâce à la courbe de calibration.

Figure 2.23 – Changement relatif de transmission pour un bâtonnet d'or de longueur 49 nm et de largeur 15 nm et sa section efficace d'extinction. Les ■ sont les points expérimentaux. Les ajustements (courbes rouges) ont été effectués avec une fonction de type lorentzienne (voir chapitre 5).

2.3 Conclusion

L'utilisation d'un système de spectroscopie résolue en temps de type pompe-sonde permet de suivre la dynamique de retour à l'équilibre suite à l'absorption sélective de l'impulsion de pompe par les électrons. La mise en place de cette technique, couplée avec un laser femtoseconde, a permis d'étudier les vibrations mécaniques de très petites nano-sphères de platine (chapitre 3) ainsi que le transfert de chaleur entre des nano-sphères de métaux nobles et leur environnement à température ambiante et à basse température (chapitre 4).

Le second dispositif expérimental décrit dans ce chapitre permet de détecter et de mesurer quantitativement la section efficace d'extinction d'une nanoparticule métallique individuelle grâce à la technique de la modulation spatiale. Cet effort expérimental est nécessaire pour obtenir des informations complémentaires aux études d'ensembles (spectres d'absorptions notamment) faites habituellement. L'impact du confinement quantique sur la résonance plasmon de surface a pu être observée sur des nanoparticules non sphériques (de type nano-bâtonet). Cela a permis d'étudier sélectivement l'effet de la réduction de l'un des deux paramètres géométriques sur le confinement quantique (chapitre 5).

Chapitre 3

Nanoacoustique : étude de la vibration de nano-sphères de platine de très petites tailles

L'impact de la réduction de la taille d'un nano-objet sur sa réponse acoustique connaît une attention grandissante. Ceci est dû à la fois à un intérêt fondamental, la validité des lois macroscopiques de l'élasticité à l'échelle nanométrique et à un intérêt technologique, le développement de systèmes nano-résonateurs et nano-électromécaniques (NEMS) à hautes fréquences dans le domaine Terahertz.

Les fréquences de vibration d'un objet étant inversement proportionnelles à sa taille, il faut réduire la taille des résonateurs jusqu'à quelques nanomètres, tout en gardant suffisamment élevé le facteur de qualité de la résonance mécanique [?], afin d'atteindre le domaine Terahertz. Dans ce contexte, les points clés sont l'impact de la réduction de la taille sur les propriétés élastiques des matériaux et la validité des modèles issus de la mécanique des milieux continus utilisés jusque ici pour la description des résonateurs à l'échelle nanométrique. La validité de ces modèles devient en effet discutable lorsque les objets sont composés de seulement quelques centaines d'atomes, notamment parce que les effets de surface peuvent devenir importants [? ?].

De nombreuses études ont été consacrées à l'impact de la réduction de la taille sur les propriétés élastiques des matériaux, notamment pour les semi-conducteurs [?] et les métaux sous forme de nano-fils [? ?], en utilisant diverses méthodes mécaniques (comme le microscope à force atomique) ou optiques. Ces différentes études, généralement menées sur des nano-objets de grande taille (supérieure à 20 nm), ont abouti à des conclusions diverses comme un raidissement, un ramollissement ou encore une absence d'évolution des propriétés mécaniques avec la réduction de la taille. Ces conclusions opposées sont probablement le résultat de conditions expérimentales variables, incluant des paramètres difficilement contrôlables tel que l'état de la surface des nanoparticules (potentiellement sujet à des processus de

contamination ou oxydation) ou le contact entre les nanoparticules et le dispositif de mesure (pointe AFM par exemple dans le cas des dispositifs mécaniques). Les méthodes optiques Raman ou résolue en temps sont ici particulièrement importantes car elles sont sans contact. Les résultats ainsi obtenus sur des nano-sphères indiquent qu'il n'y pas de variations dans les propriétés mécaniques pour les plus petites tailles étudiées de 3 nm pour l'or [?] ou l'argent [?] et jusqu'à 2,3 nm pour des nanoparticules de ZnO [?]. En revanche, une réponse de type moléculaire a été observée pour des nano-sphères d'or encapsulées avec des thiols pour des tailles allant de 1,1 à 2,2 nm [?]. Ces précédentes études mettent en évidence les problèmes liés à la technique d'investigation et à la qualité des échantillons.

Dans le cadre de ce travail, la technique optique pompe-sonde, qui offre l'avantage d'être une technique sans contact, a été mise en œuvre pour étudier les propriétés mécaniques du platine dans la gamme des très petites tailles. Les nano-sphères étudiées sont composées de moins de 100 atomes dont l'état de surface est contrôlé. Elles ont été synthétisées au LASIM dans l'équipe Agrégats et Nano-structures par une méthode physique pour éviter toute contamination de surface des nanoparticules et ainsi de limiter les effets extrinsèques. La première partie de ce chapitre constitue une introduction à la théorie de la mécanique des milieux continus, qui permet de calculer la fréquence d'oscillation de nano-sphères dans le cadre d'une approche macroscopique. La seconde partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus, qui sont ensuite comparés avec les prédictions théoriques.

3.1 Théorie de l'élasticité

3.1.1 Modèle macroscopique

En première approximation, la vibration d'inclusions sphériques dans une matrice homogène peut être traitée en utilisant la théorie de la mécanique des milieux continus. L'utilisation des constantes élastiques des matériaux massifs associées à cette théorie constitue l'approche macroscopique. Interpréter la vibration de nanoparticules avec le modèle macroscopique sous-entend qu'il y a simplement une loi d'échelle entre la vibration d'une sphère macroscopique et la vibration d'une nano-sphère, la nature atomique discrète du milieu n'étant pas introduite, ni les possibles effets de surface.

a) Rappel de mécanique des milieux continus

Les positions des points d'un solide sont repérées par leur vecteur position \vec{r} . Sous l'action d'une contrainte, toutes les positions des points du solide sont déplacées. Leur nouveau vecteur position s'écrit \vec{r}' . Le déplacement d'un point suite à cette contrainte est donné par le vecteur déplacement $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$, dont la composante dans la direction i est définie par $u_i = x'_i - x_i$. Le vecteur \vec{r}' est bien sûr une fonction de la position du point avant la

déformation, et donc de \vec{r} , de telle sorte que la déformation dans le solide est entièrement déterminée par la connaissance de $\vec{u}(\vec{r})$.

Soit dl la distance entre deux points. Sous l'action d'une contrainte, cette distance va devenir $dl'^2 = (dx_i + du_i)^2$. Dans le cas où les deux points sont très proches, cette distance après la déformation peut être mise sous la forme [?] :

$$\begin{aligned} dl'^2 &= dl^2 + 2\frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_i dx_j \\ &= dl^2 + 2\epsilon_{ij} dx_i dx_j \end{aligned} \quad (3.1)$$

avec ϵ_{ij} , appelé tenseur des déformations, défini par :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (3.2)$$

Le tenseur des déformations permet de décrire la déformation locale consécutive à l'application d'une contrainte σ . On définit le tenseur des contraintes, ayant comme éléments σ_{ij} , la force appliquée à la surface normale à x_i dans la direction j (si $i = j$ alors la contrainte est normale, sinon la contrainte est tangentielle). Dans le cas de petites déformations et dans un milieu isotrope, la loi de Hooke relie linéairement les déformations aux contraintes :

$$\sigma_{ij} = \lambda \epsilon_{ll} \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij}, \quad (3.3)$$

avec δ_{ij} le symbole de Kronecker, ϵ_{ll} une notation abrégée de la trace du tenseur des déformations, λ et μ les premier et second (appelé également module de cisaillement) coefficients de Lamé. L'élasticité d'un matériau peut aussi être décrite par d'autres combinaisons de constantes comme le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν ¹.

En coordonnées sphériques, adaptées aux nano-sphères, la composante radiale du tenseur des contraintes, qui va intervenir par la suite, est donnée par :

$$\sigma_{rr} = \lambda \vec{\nabla} \cdot \vec{u} + 2\mu \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad (3.4)$$

avec u_r la composante radiale du déplacement.

En écrivant le bilan des forces agissant sur un élément de volume et en utilisant la loi de Hooke (équation 3.3) on obtient l'équation de Navier-Stokes qui gouverne la dynamique du déplacement :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \mu \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}), \quad (3.5)$$

où ρ est la masse volumique du milieu matériel.

1. $\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$ et $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$.

L'équation 3.5 introduit les vitesses du son longitudinale (v_L) et transverse (v_T) :

$$v_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad \text{et} \quad v_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} . \quad (3.6)$$

L'équation de Navier-Stokes décrit la réponse du milieu à une contrainte, les modes propres étant obtenus par sa résolution en prenant en compte les conditions aux limites : la continuité du déplacement et de la contrainte à l'interface entre l'objet et le milieu extérieur.

b) Résolution de l'équation de Navier-Stokes

Les modes de vibration correspondent aux solutions harmoniques de l'équation 3.5 telles que $\vec{u}(r, t) = \vec{u}(r) \exp(i\tilde{\omega}t)$, où $\tilde{\omega}$ est la pulsation, complexe ou réelle, du mode de vibration. La fonction spatiale $\vec{u}(r)$ peut être décomposée de la manière suivante [?] :

$$\vec{u}(r) = \vec{\nabla}\Psi_0 + \vec{\nabla} \wedge (\vec{r}\Psi_1) + \vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \wedge (\vec{r}\Psi_2) , \quad (3.7)$$

qui fait apparaître un terme irrotationnel, $\vec{\nabla} \wedge [\vec{\nabla}\Psi_0] = 0$, et deux termes solénoïdaux, $\vec{\nabla} \cdot [\vec{\nabla} \wedge (\vec{r}\Psi_1) + \vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \wedge (\vec{r}\Psi_2)] = 0$. Le premier terme correspond à un mouvement sans torsion tandis que les deux autres termes correspondent à un mouvement sans changement de volume.

Cette décomposition permet de simplifier l'équation 3.5 qui se réduit, pour chaque fonctions scalaire Ψ_i (avec $i=0, 1, 2$), à :

$$(\Delta + k_i^2)\Psi_i = 0, \quad k_i = \begin{cases} k_L & \text{si } i=0 \\ k_T & \text{si } i=1 \text{ ou } 2 , \end{cases} \quad (3.8)$$

avec $k_L = \tilde{\omega}/v_L$, qui correspond à la propagation d'une onde acoustique à la vitesse du son longitudinale, et $k_T = \tilde{\omega}/v_T$, qui correspond à la propagation d'une onde acoustique à la vitesse du son transverse.

Les solutions de l'équation 3.8 (Ψ_i), pour le milieu interne (sphère), prennent la forme [?] :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m+l} A_{l,i}^m \cdot j_l(k_i r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) . \quad (3.9)$$

Ces solutions sont indexées par deux entiers l et m avec $|m| \leq l$. La dépendance angulaire est donnée par les harmoniques sphériques et la dépendance radiale par les fonctions de Bessel

sphériques de première espèce définies par (formule de Rayleigh [?]) :

$$j_l(z) = (-z)^l \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \left(\frac{\sin z}{z} \right), \quad (3.10)$$

qui respectent la condition d'un déplacement nul au centre de la sphère imposée par la symétrie du problème physique.

Pour le milieu externe, les solutions sont de la même forme que les solutions données par 3.9, mais la dépendance radiale est donnée dans ce cas par les fonctions de Bessel sphériques de troisième espèce ou fonctions sphériques de Hankel $h_l^{(2)}(z)$, ces dernières fonctions satisfaisant quant à elles la condition $\vec{u}(+\infty) = \vec{0}$.

Le déplacement associé à chaque mode (l, m) , est décrit en outre par six coefficients $A_{l,i}^m$: trois pour les potentiels décrivant le déplacement à l'intérieur de la sphère et trois pour l'extérieur. Ceux-ci sont déterminés par les conditions aux limites et par la loi de Hooke qui lie les contraintes aux déformations (équation 3.3). La détermination de ces coefficients se ramène à la résolution d'un système d'équations linéaires. Celui-ci n'admet des solutions non triviales que si son déterminant est nul (système de Cramer). Ce système d'équations détermine les pulsations des modes propres en fonction des vitesses acoustiques. Les pulsations ne dépendent pas de m (car on considère un système sphérique) mais, pour un l donné, il existe une infinité² de solutions (notées $\widetilde{\omega}_{ln}$, avec n les harmoniques) chacune dégénérée $2l + 1$ fois (la dégénérescence peut être levée dans le cas d'une symétrie non sphérique).

Les modes de vibration torsionnels (pour $l \geq 1$), caractérisés par $\Psi_0 = 0$, sont associés à une oscillation à volume constant. La direction du vecteur déplacement à l'interface est parallèle à la surface ce qui correspond à une torsion de la sphère. Les modes sphéroïdaux, pour lesquels $\Psi_0 \neq 0$, associent torsion et dilatation du milieu. La figure 3.1 représente ces deux types de modes : torsionnels et sphéroïdaux. Un cas particulier de ces modes sphéroïdaux est obtenu pour $l = 0$. Ce type de mode, appelé mode radial, est caractérisé par $\Psi_1 = \Psi_2 = 0$ (ce qui correspond à aucune torsion). Dans ce cas, seule la composante radiale du déplacement est non nulle.

2. Le nombre total de mode est limité par le nombre de degrés de liberté du système : $3(N_i - 1)$ où N_i est le nombre d'atome, cette limitation n'apparaît pas dans le modèle macroscopique.

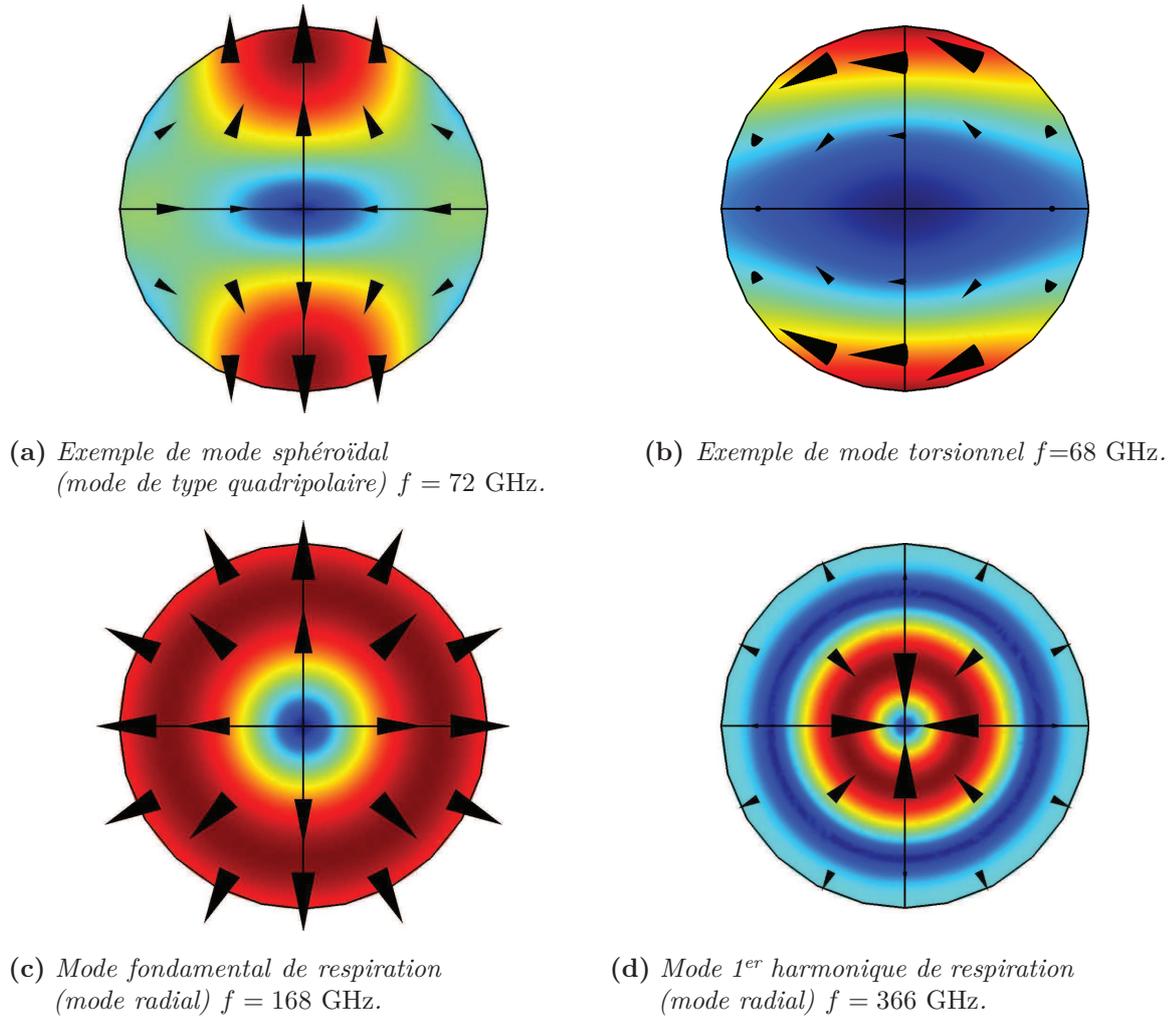


Figure 3.1 – Représentation des différents types de modes pour une sphère. (a) : mode sphéroïdal associant torsion et dilatation. (b) : mode torsionnel caractérisé par un changement de volume nul. (c) et (d) : modes radiaux caractérisés par une torsion nulle. Les flèches indiquent la direction du déplacement (\vec{u}) et le code de couleur, bleu pour un déplacement nul et rouge pour un déplacement maximum, indique son module. Les fréquences ($f = \omega/2\pi$) sont données à titre indicatif pour une nano-sphère d'argent de 10 nm de diamètre plongée dans le vide.

3.1.2 Vibration isotrope d'une sphère : modes radiaux

L'excitation des modes de vibration au cours d'une expérience pompe-sonde femtoseconde sur des nano-sphères métalliques provient de l'absorption de l'impulsion laser par les électrons. Ce processus est isotrope et par conséquent, seuls les modes associés à un déplacement isotrope peuvent être excités, à savoir les modes radiaux de vibration [?].

Dans le cas des modes radiaux, le déplacement est calculé en utilisant les expressions 3.7 et 3.9 puis en posant $l = 0$. L'équation 3.4 permet ensuite de déduire l'expression explicite

de la contrainte. Le déplacement et la contrainte sont donnés par³ :

$$u_{0n}(r) = -\frac{A_0^n}{\sqrt{4\pi}} j_1(k_L r) , \quad (3.11)$$

$$\sigma_{rr} = \frac{\mu}{r} \frac{A_0^n}{\sqrt{4\pi}} \left[4j_1(k_L r) - \left(\frac{k_T}{k_L} \right) k_{Tr} j_0(k_L r) \right] . \quad (3.12)$$

Le calcul des pulsations des modes de vibration peut être réalisé dans plusieurs cas différents suivant les conditions à l'interface et aux limites. Dans un premier temps, nous étudierons le cas d'une sphère libre, i.e, dans le vide. Ensuite, nous considérerons le cas général d'une particule sphérique dans une matrice infinie. Cette théorie peut être généralisée au cas d'une particule de type cœur-couronne entourée d'une matrice [?] ou avec plusieurs couches intermédiaires.

a) Sphère libre

Ce problème a été résolu pour la première fois par Lamb en 1882 [?]. Pour une sphère libre (de rayon R), il n'y a pas de contrainte à l'interface. Les modes radiaux suivent la condition limite $\sigma_{rr}(R) = 0$. Cette condition, associée avec l'expression 3.12, conduit à l'équation suivante pour la pulsation réduite $x_R = \omega_{0n}R/v_L^s$:

$$\tan(x_R) = \frac{4x_R}{4 - \frac{x_R^2}{\zeta^2}} , \quad (3.13)$$

avec $\zeta = \frac{v_T^s}{v_L^s}$ et où l'exposant s désigne la sphère.

Les pulsations ω_{0n} sont alors réelles. Cela traduit l'établissement de modes propres sans amortissement, l'énergie mécanique présente dans la sphère ne pouvant être évacuée vers l'extérieur. Ils sont caractérisés par le nombre n , $n = 0$ étant le mode fondamental.

b) Sphère dans une matrice infinie

Dans ce cas, les conditions à l'interface (en $r = R$), continuité du déplacement et de la contrainte, sont données par :

$$\begin{cases} \vec{u}^s(R) = \vec{u}^m(R) , \\ \sigma_{rr}^s(R) = \sigma_{rr}^m(R) , \end{cases} \quad (3.14)$$

où l'exposant s (m) désigne la sphère (matrice).

L'utilisation de ces conditions à l'interface et l'imposition d'une onde divergente dans la

3. $j_0(z) = \frac{\sin z}{z}$ et $j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z}$

matrice mènent à l'expression de la pulsation complexe de vibration pour les modes radiaux avec $\tilde{\omega}_{0n} = \omega_{0n} + i\Gamma_{0n}$ [?] :

$$\frac{x_R}{\tan(x_R)} = 1 - \frac{x_R^2}{\eta} \frac{1 + i\frac{x_R}{\alpha}}{x_R^2 + 4(\alpha\gamma)^2 \left(\frac{1}{\eta\beta^2} - 1 \right) \left(1 + i\frac{x_R}{\alpha} \right)}, \quad (3.15)$$

où x_R est la pulsation réduite exprimée par $x_R = \tilde{\omega}_{0n}R/v_L^s$. Les constantes α , β , γ et η sont liées aux propriétés élastiques de la sphère (exposant s) et de la matrice (exposant m) par $\alpha = v_L^m/v_L^s$, $\beta = v_T^m/v_T^s$, $\gamma = v_T^m/v_L^m$ et $\eta = \rho^m/\rho^s$.

La pulsation réduite est ici complexe : la partie réelle (ω_{0n}) est liée à la fréquence de l'oscillation tandis que la partie complexe traduit son amortissement. Le taux d'amortissement, Γ_{0n} , est relié aux propriétés élastiques (vitesses du son, densité) des deux matériaux.

Il est à noter que $\eta\beta^2$ est égal au rapport entre le module de cisaillement de la matrice et celui de la sphère métallique μ_m/μ_s . Lorsque ce rapport tend vers zéro, cela revient à considérer une sphère très rigide dans un milieu « mou ». On peut montrer que l'équation 3.15 se réduit alors à l'équation 3.13, qui rend compte des oscillations de sphères libres [?].

c) Étude des modes radiaux

La figure 3.2 montre la comparaison entre les pulsations complexes des dix premiers modes radiaux dans deux différents cas : sphères de platine libres (modes calculés avec l'équation 3.13) et sphères dans différentes matrices (équation 3.15). Les propriétés mécaniques des matériaux considérés sont résumées dans le tableau 3.1.

Cette figure montre que la présence d'une matrice ne modifie que très peu la partie réelle des pulsations réduites (pour des couplages sphère-matrice faibles) et qu'elles sont, en bonne approximation, proportionnelles à π . La période peut donc être exprimée sous la forme :

$$T_{0n} = \frac{2\pi R}{\text{Re}\{x_R^{0n}\}v_L^s} \approx \frac{2R}{(n+1)v_L^s}. \quad (3.16)$$

À la différence de la partie réelle des pulsations réduites, la partie imaginaire est presque indépendante du numéro du mode n . Pour un faible amortissement des modes on peut montrer que [?] :

$$\text{Im}\{x_R^{0n}\} \approx \eta\alpha = Z^m/Z^s, \quad (3.17)$$

où Z^s (Z^m) est l'impédance acoustique de la sphère (matrice) défini par $Z^{s,m} = \rho^{s,m}v_L^{s,m}$. Le taux d'amortissement peut être exprimé sous la forme :

$$\Gamma_{0n} = 1/\tau_{0n} = \text{Im}\{x_R^{0n}\} \frac{v_L^s}{R} \approx \frac{\rho^m v_L^m}{\rho^s R}. \quad (3.18)$$

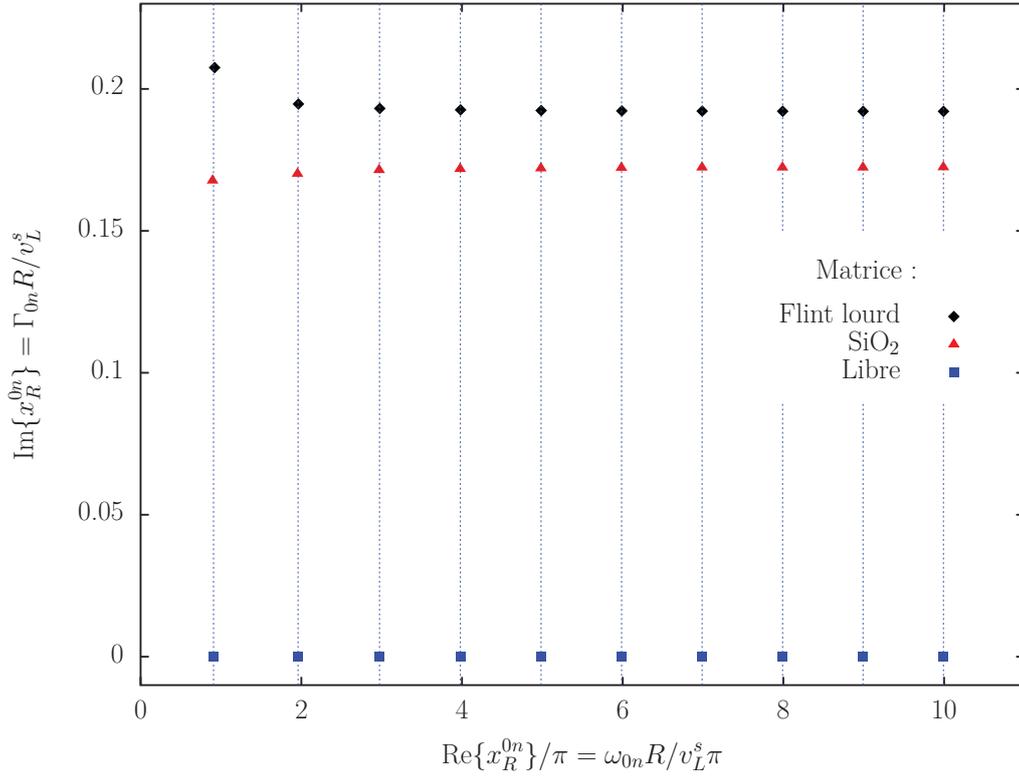


Figure 3.2 – Calcul des pulsations complexes réduites x_R^{0n} dans le cas d'une sphère libre de platine (équation 3.13) ou dans dans différentes matrices (équation 3.15). La partie réelle est représentée dans l'axe des abscisses alors que la partie imaginaire est représentée dans l'axe des ordonnées. ω_{0n} et Γ_{0n} sont la pulsation et le taux d'amortissement des modes (voir texte).

Le changement de matrice modifie la valeur de l'amortissement, qui est nulle dans le cadre d'une sphère libre. Ceci est une conséquence directe du mécanisme d'amortissement intrinsèque des modes radiaux qui est dû au transfert d'énergie à l'interface sphère-matrice et à la propagation des ondes acoustiques sphériques divergentes dans la matrice. En plus de la relaxation intrinsèque, dû au désaccord des impédances acoustiques, l'amortissement peut être aussi affecté par la qualité du contact entre les deux matériaux (non pris en compte dans ces calculs). En ce sens, l'étude de l'amortissement des oscillations des modes radiaux peut s'avérer être un moyen très sensible pour l'investigation de la qualité de l'interface sphère-matrice et donc du contact entre les deux matériaux.

Une fois que les pulsations des modes ont été déterminées, on peut utiliser l'équation 3.19 afin de calculer le déplacement à l'intérieur de la sphère :

$$u_{0n}(r) = \frac{A_0^n}{x_n^2} (x_n \cos(x_n) - \sin(x_n)) , \quad (3.19)$$

où $x_n = \omega_{0n} r / v_L$.

Un exemple de calcul est présenté sur la figure 3.3 pour les quatre premiers modes radiaux. Le mode fondamental correspond à un mouvement de type respiration, « breathing mode », où tous les points de la sphère s'écartent ou se rapprochent de son centre simultanément (cycles de dilatation et contraction). L'amplitude maximale de ce mode de vibration est obtenue au voisinage proche de la surface. Pour les ordres supérieurs, le déplacement fait apparaître des nœuds de vibration (n nombre de nœuds pour le $n^{\text{ième}}$ mode).

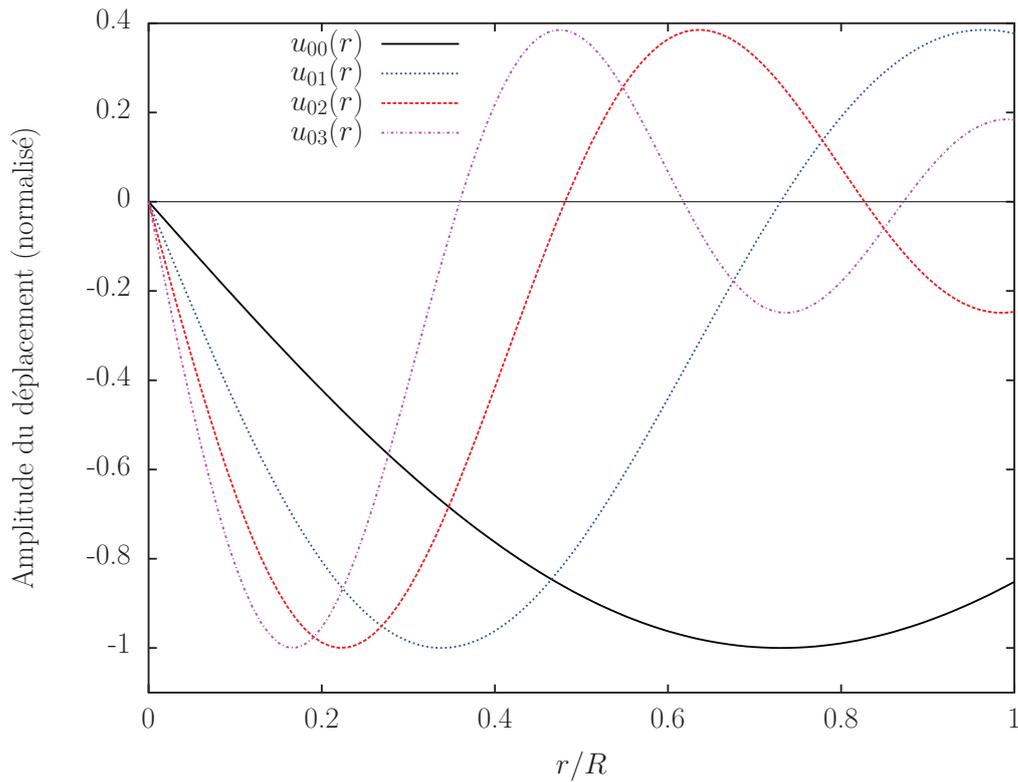


Figure 3.3 – Représentation de la partie radiale des quatre premiers modes radiaux de vibration dans une sphère de platine de rayon R .

Matériau	ρ [kg.m ⁻³]	λ [GPa]	μ [GPa]	v_L [m.s ⁻¹]	v_T [m.s ⁻¹]	Z [kg.m ⁻² .s ⁻¹]
Argent	10 490	82	29	3 650	1 660	38×10 ⁶
Or	19 320	147	28	3 240	1 200	63×10 ⁶
Platine	21 490	187	61	3 831	1 686	83×10 ⁶
Silice fondue	2 200	16	32	5 968	3 764	14×10 ⁶
Flint lourd	3 880	61	22	3 980	2 380	15×10 ⁶

Table 3.1 – Propriétés élastiques de différents matériaux. ρ : la masse volumique. λ et μ : le 1^{er} et le 2nd coefficient de Lamé. v_L et v_T : vitesses du son longitudinale et transverse. Z : impédance acoustique.

3.2 Expériences

Dans le régime des petites tailles, une large fraction des atomes qui forment la nanoparticule se trouve en surface : environ 45% pour une particule de platine de 3 nm de diamètre par exemple. Il est donc important de contrôler l'état de surface. L'étude expérimentale du mode radial fondamental pour de très petites nanoparticules nous a conduit au choix du platine pour éviter les effets d'oxydation, et dont la synthèse peut être effectuée par voie physique au sein de la Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats (PLYRA) dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe *Agrégats et Nanostructures*. Les particules obtenues déposées sur un substrat ou dans une matrice ne présentent pas de tensioactif à leur surfaces, ce qui pourrait influencer les modes de vibration. Dans un premier temps, nous présenterons la méthode de synthèse des nanoparticules de platine puis l'étude de leurs vibrations par spectroscopie optique ultra-rapide.

3.2.1 Synthèse des échantillons de platine

La synthèse de nanoparticules quasi-sphériques de platine a été effectuée par la déposition d'un faisceau d'agrégats de basse énergie ou Low Energy Cluster Beam Deposition (LECBD), associée à une sélection en masse des agrégats au moyen d'un quadripôle électrostatique [?]. La figure 3.4 montre le système expérimental utilisé pour effectuer cette synthèse. Ce système est basé sur une source de vaporisation laser utilisant un laser pulsé nanoseconde, de type Nd³⁺:YAG, doublé en fréquence à une longueur d'onde de 532 nm. Un plasma métallique est créé par évaporation en focalisant le faisceau laser sur une cible de platine pur à 99,9%. Il est ensuite rapidement refroidi par collisions avec un gaz inerte (Hélium) en circulation dans la chambre de croissance. Ce processus induit une nucléation puis une croissance de petits agrégats dont la taille moyenne est de l'ordre de 1 à 8 nm. Elle peut être modifiée en ajustant la pression du gaz modérateur. Les agrégats monochargés positivement (environ 5%

des agrégats synthétisés), possédant une énergie cinétique donnée, sont sélectionnés à l'aide d'un quadripôle électrostatique par une déviation à angle droit. Comme la dispersion des vitesses est faible, cette sélection en énergie cinétique se traduit par une sélection en masse et donc en taille. La vitesse des agrégats est mesurée par une technique de spectrométrie à temps de vol, ce qui permet de déduire leur masse. La dispersion en masse est de l'ordre de $\pm 15\%$, ce qui correspond à une dispersion en taille de $\pm 5\%$, très inférieure aux dispersions de $\pm 25\%$ à $\pm 40\%$ constatées pour les agrégats non triés [?]. Cette faible dispersion en taille est nécessaire à l'étude des modes de vibration dans le domaine temporel.

Les caractéristiques des nanoparticules sont observées en Microscopie Électronique à Transmission (MET) après déposition sur une grille. Les échantillons utilisés lors des expériences pompe-sonde sont formés par des nanoparticules déposées sur un substrat en Suprasil d'un millimètre d'épaisseur ou co-déposées avec des agrégats de silice (SiO_2), ce qui permet d'obtenir des nanoparticules dans une matrice de silice. Les agrégats métalliques déposés sont alors neutralisés avec un faisceau d'électrons. Au moment du dépôt, l'énergie cinétique par

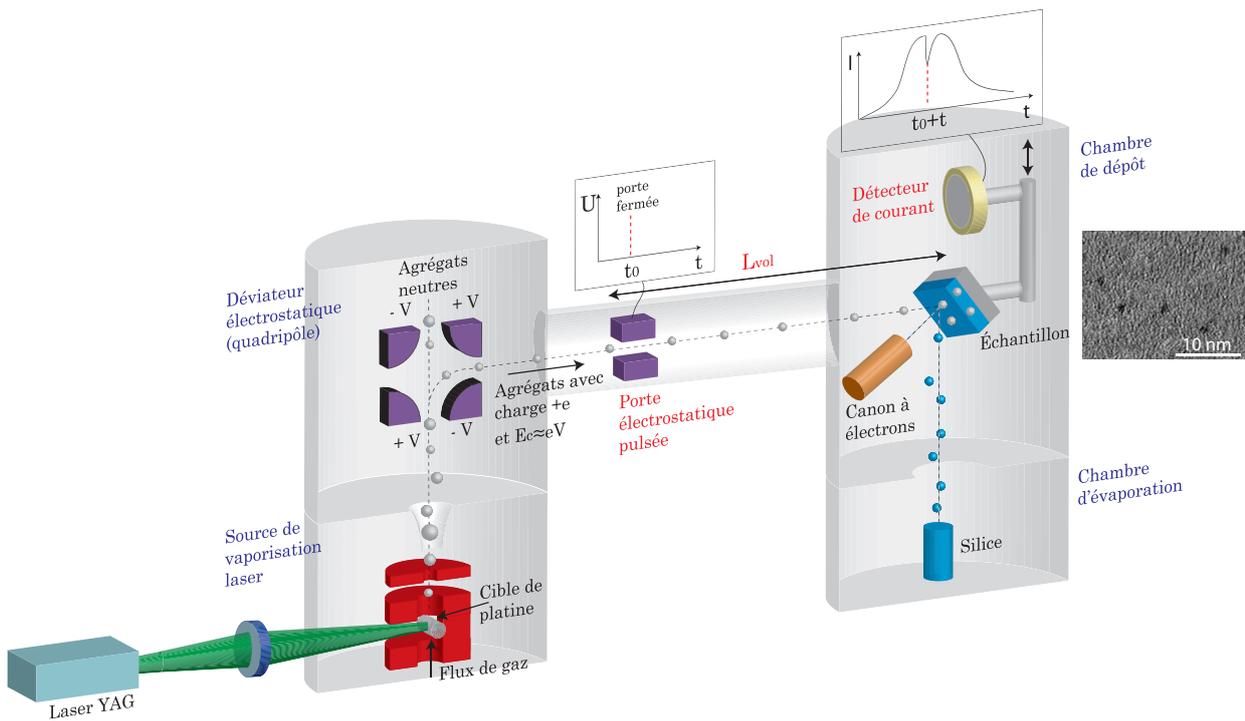


Figure 3.4 – Schéma expérimental de la synthèse et le dépôt de nanoparticules de platine. Les agrégats sont créés à la suite d'une vaporisation laser d'un barreau de platine et de collisions avec le gaz inerte (Hélium). Le quadripôle électrostatique dévie à angle les agrégats monochargés positivement puis sont déposés sur un substrat en Suprasil. Un spectromètre à temps de vol permet de mesurer la vitesse des agrégats et donc leur masse. Ce dispositif permet d'obtenir une dispersion de $\pm 5\%$ dans une gamme de taille allant de $\sim 1,2$ nm à ~ 8 nm de diamètre [?].

atome est suffisamment faible pour éviter toute fragmentation lors de l'impact sur la surface du substrat. La fraction volumique du métal est de l'ordre de 5×10^{-4} à 2×10^{-2} pour les échantillons de 1,3 nm à 3 nm, ce qui correspond à une épaisseur équivalente de métal de 0,5 à 1 nm. Ces faibles fractions volumiques évitent la coalescence des nanoparticules déposées ainsi que leur interaction optique.

Par rapport aux méthodes de synthèse chimique par solutions colloïdales, le principal avantage de cette synthèse est l'absence de stabilisants chimiques pouvant altérer l'état de surface des nanoparticules. L'étude de ces échantillons par une méthode de type non-contact (spectroscopie ultra-rapide pompe-sonde), permet l'investigation des propriétés mécaniques de nano-objets sans effets extrinsèques. Le tableau 3.2 donne les caractéristiques telles que la taille, le nombre d'atomes, le pourcentage d'atomes en surface ainsi que la fraction volumique des échantillons synthétisés.

Diamètre [nm]	Nombre d'atomes	Atomes en surface	Fraction volumique (estimation)
3	940	45%	2×10^{-2}
2,4	490	53%	5×10^{-3}
1,5	120	74%	1×10^{-3}
1,3	78	80%	5×10^{-4}

Table 3.2 – Liste des échantillons de platine étudiés.

L'intérêt du platine par rapport aux autres métaux nobles étudiés plus communément est double. Tout d'abord, les nanoparticules de platine sont plus stables et résistantes à l'oxydation, au contraire des nanoparticules d'argent, ce qui rend leur caractérisation étude plus simple puisqu'elles ne nécessitent pas d'enceinte à vide. De plus, le transfert d'énergie électrons-réseau est beaucoup plus rapide que dans les nanoparticules de métaux nobles, ce qui rend plus efficace l'excitation des modes de vibration par méthode optique.

3.2.2 Mesure des propriétés mécaniques par méthodes optiques

Nous avons utilisé la spectroscopie pompe-sonde décrite dans le chapitre 2 pour caractériser les vibrations acoustiques des particules de platine. Un exemple de signal pompe-sonde obtenu sur des nanoparticules de platine de 1,5 nm dans une matrice de silice est présenté sur la figure 3.5.

Aux temps courts, cette courbe montre une croissance puis une décroissance du changement de transmission relatif sur une échelle de temps d'une centaine de femtosecondes. Cette réponse aux temps courts traduit un recouvrement entre la réponse non linéaire de la matrice de silice (couplage entre l'impulsion de pompe et de sonde dans la matrice) [?] et celle des

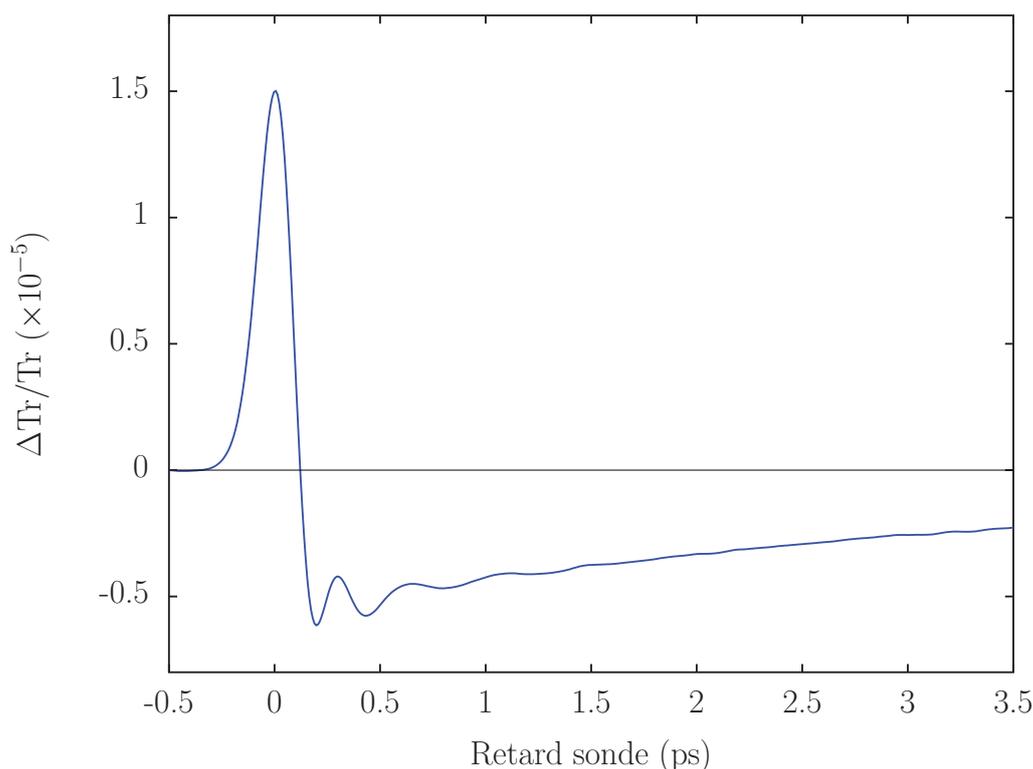


Figure 3.5 – *Signal pompe-sonde obtenu sur des nanoparticules sphériques de platine de diamètre 1,5 nm. La longueur d’onde de pompe est de 840 nm et la longueur d’onde de sonde est de 420 nm.*

nanoparticules métalliques, soit l’absorption de l’énergie laser par les électrons puis la redistribution de cette énergie aux phonons du réseau (voir chapitre 1). Ce temps est beaucoup plus court que pour les métaux nobles (quelques centaines de femtosecondes, dépendant de leur taille [?]). Cette différence s’explique par la plus grande densité d’états électroniques dans le cas du platine, rendant plus probable les interactions électron-phonon.

Sur des temps plus longs, le changement relatif d’absorption montre une modulation périodique superposée à un fond qui revient lentement à zéro. Ces oscillations sont dues à la modulation des propriétés optiques par l’oscillation mécanique cohérente des nanoparticules. Le fond est dû au refroidissement thermique des nanoparticules, processus étudié en détail au chapitre 4 sur des métaux nobles.

a) Mécanismes d’excitation des vibrations mécaniques

L’injection ultra-rapide de l’énergie par impulsions laser ultra-courtes dans le gaz d’électrons conduit à considérer deux mécanismes possibles pour le déclenchement d’oscillations mécaniques. Le mécanisme dit « direct » indique l’excitation directe des modes de vibration mécanique par la pression électronique, c’est-à-dire la force exercée par les électrons excités

qui provoque une dilatation des nano-sphères [? ?]. Par analogie avec un pendule, l'excitation directe correspond à un coup de marteau donné au pendule traduisant l'échauffement très rapide des électrons en un temps beaucoup plus court que la période d'oscillation du pendule. Celui-ci oscille alors autour de sa position d'équilibre, avec un comportement de type « sinus ».

Le mécanisme dit « indirect » correspond à l'échauffement de la nanoparticule suite à l'absorption de l'impulsion laser par les électrons et au transfert de l'énergie au réseau, conduisant à une expansion thermique de la nanoparticule. Cette contrainte thermique, due cette fois à l'échauffement du réseau, engendre une nouvelle position d'équilibre autour de laquelle les ions du réseau vont osciller [? ?]. Il est à noter que dans le cas du mécanisme indirect, le temps caractéristique de l'excitation est le temps caractéristique d'échange de l'énergie entre les électrons et les phonons (temps de couplage électrons-réseau τ_{e-ph} , voir chapitre 1). Par analogie avec le pendule, cela correspond à déplacer son point d'oscillation vers une nouvelle position, induisant des oscillations autour de ce nouveau point d'équilibre. L'oscillation sera alors de type « cosinus ».

Dans le cadre des études des oscillations mécaniques de nanoparticules de métaux nobles, le processus indirect contribue de manière dominante pour des tailles supérieures à 10 nm [? ? ?]. Son efficacité requiert que le temps caractéristique d'échange d'énergie entre les électrons et les phonons du réseau soit plus faible que la période temporelle des modes de vibration. À plus petite taille, le temps de couplage électrons-réseau des nanoparticules de métaux nobles devient du même ordre de grandeur ou supérieur à la période temporelle des modes de vibration (que l'on peut estimer avec l'équation 3.16) [?], ce qui se traduit par une baisse de la contribution de ce processus au profit du processus direct [?]. En revanche, dans le cas des nanoparticules de platine, le temps caractéristique du transfert d'énergie entre les électrons et le réseau est beaucoup plus rapide (environ 100 fs) et est très inférieur à la période temporelle attendue pour le mode fondamental de vibration (~ 400 fs pour 1,5 nm de diamètre, dans le cadre du modèle macroscopique). Les deux processus restent donc efficaces et peuvent contribuer à l'excitation des oscillations mécaniques.

Tous les modes de vibration radiaux, ayant un déplacement isotrope dans l'espace, seront excités par ces mécanismes. Leur amplitude est déterminée par le déplacement $u(r)$ imposé par la dilatation de la particule. Elle est estimée en projetant ce déplacement sur la base formée par les modes propres. Cette projection est maximale pour le mode fondamental dont le déplacement associé est proche d'une dilatation sans nœud de déplacement (figure 3.3). Il concentre $\sim 95\%$ de la contribution à $u(r)$ [?].

b) Mécanismes permettant la détection des oscillations mécaniques

La modulation du changement relatif de transmission (figure 3.5) est due à l'excitation cohérente du mode radial fondamental de l'ensemble des nanoparticules excitées par le faisceau

de pompe.

Les caractéristiques temporelles de la modulation détectée (période et amortissement) sont indépendantes de la longueur d'onde de sonde. Toutefois, le processus de détection des oscillations mécaniques est basé sur la détection de l'évolution des propriétés optiques induites par le changement des propriétés structurales. Celle-ci traduit la modulation de la constante diélectrique du métal consécutive à celle de la structure de bandes induite par le déplacement des ions. Dans le cas des métaux nobles, cette modulation temporelle du spectre optique est exaltée par la présence de la résonance plasmon de surface [? ?]. Les nanoparticules de platine ne présentent pas de résonance plasmon de surface marquée. En revanche, leur spectre d'absorption montre une augmentation continue de l'absorption avec la réduction de la longueur d'onde [1 ?] (figure 3.6). Un décalage de ce spectre dû au mouvement ionique permet donc d'observer les vibrations mécaniques à condition qu'elles induisent une modulation assez importante. Ce mécanisme, lié au potentiel de déformation est généralement dominant, une contribution due à la modulation de la densité électronique pouvant également être observée. Ces effets peuvent être décrit par l'intermédiaire des coefficients photo-élastiques. Ces coefficients permettent de connecter les propriétés optiques (la fonction diélectrique) aux contraintes mécaniques σ et sont reliés à la variation des propriétés optiques en fonction de la contrainte mécanique $\partial\varepsilon(\lambda)/\partial\sigma$ [? ?].

3.2.3 Résultats

a) Extraction de la partie oscillante

La partie oscillante du signal expérimental, $\Delta\text{Tr}_{osc}/\text{Tr}$, a été extraite de la courbe de la figure 3.5 après soustraction du signal aux temps courts, modélisé par une exponentielle décroissante ($\tau \approx 100$ fs) et du fond thermique modélisé également par une exponentielle décroissante mais avec un temps caractéristique beaucoup plus long ($\tau \approx 3$ ps). Elle est présentée sur la figure 3.7 dans le domaine temporel (figure 3.7(a)) et dans le domaine fréquentiel (figure 3.7(b)). Cette partie oscillante est bien reproduite par une sinusoïde amortie du type :

$$f_{exp}(t) = Ce^{-t/\tau_{eff}} \sin(2\pi t/T_{00} + \varphi) , \quad (3.20)$$

où C est une constante.

Cette fonction permet d'extraire la période expérimentale T_{00} du mode radial fondamental, τ_{eff} son temps caractéristique d'amortissement expérimental ainsi que sa phase φ . Dans l'exemple de l'échantillon contenant des nanoparticules de diamètre 1,5 nm, la période extraite est égale à 430 ± 20 fs. De plus, l'extraction de la phase, qui est ici proche de $\pi/2$, permet de confirmer que le processus d'excitation dominant des oscillations est le mécanisme dû à l'échauffement du réseau (mécanisme indirect) [? ?]. Une transformée de Fourier du

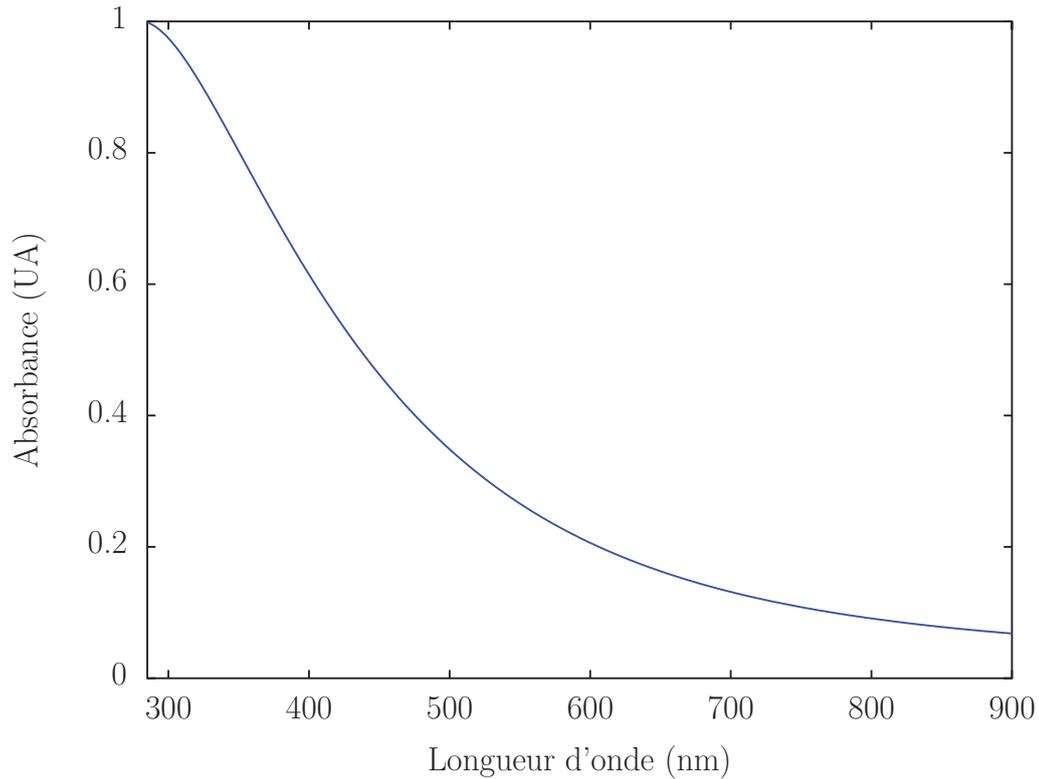


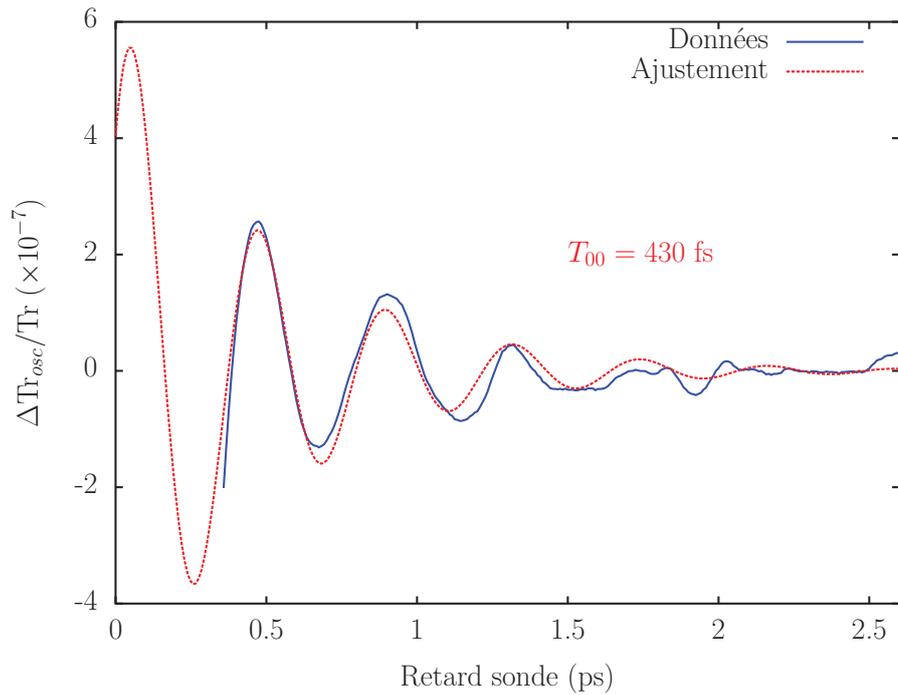
Figure 3.6 – Absorbance calculée normalisée pour une solution de nanoparticules de platine de 10 nm de diamètre dans une matrice de constante diélectrique $\epsilon_m = 3$ [1].

signal $\Delta Tr_{osc}/Tr$ permet d'extraire la fréquence, égale à 2,35 THz. Cette fréquence est bien sûr compatible avec la période des oscillations obtenue par l'ajustement direct du signal temporel ($T_{00} = 1/f_{00} = 425$ fs).

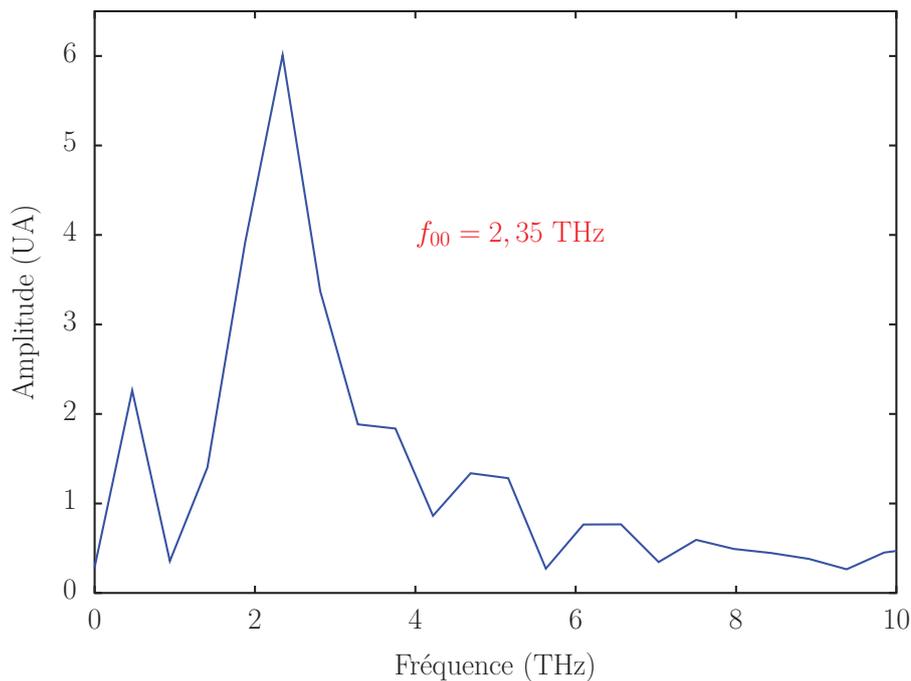
Des mesures similaires ont été réalisées sur les différents échantillons de taille variable comprises entre 1,3 et 3 nm de diamètre (voir tableau 3.2). Les études expérimentales menées sur les nanoparticules déposées sur le substrat ont montré que les fréquences extraites ne dépendaient pas de l'environnement. Un autre exemple est présenté sur la figure 3.8. L'échantillon est composé de nanoparticules de platine de 2,4 nm de diamètre dans une matrice de silice. L'ajustement de la courbe (figure 3.8) permet de mesurer une période d'environ 700 ± 20 fs et une fréquence de 1,4 THz.

b) Étude de l'amortissement

Le signal oscillant, $\Delta Tr_{osc}/Tr$, est la somme des réponses individuelles de chacune des nanoparticules présentes dans la partie de l'échantillon illuminée par les faisceaux de pompe et de sonde. Une distribution en taille des nanoparticules induit un amortissement inhomogène. En effet, des particules de tailles et de formes légèrement différentes ont des fréquences de vibrations distinctes (voir équation 3.16). Leur oscillation est déclenchée en phase, par

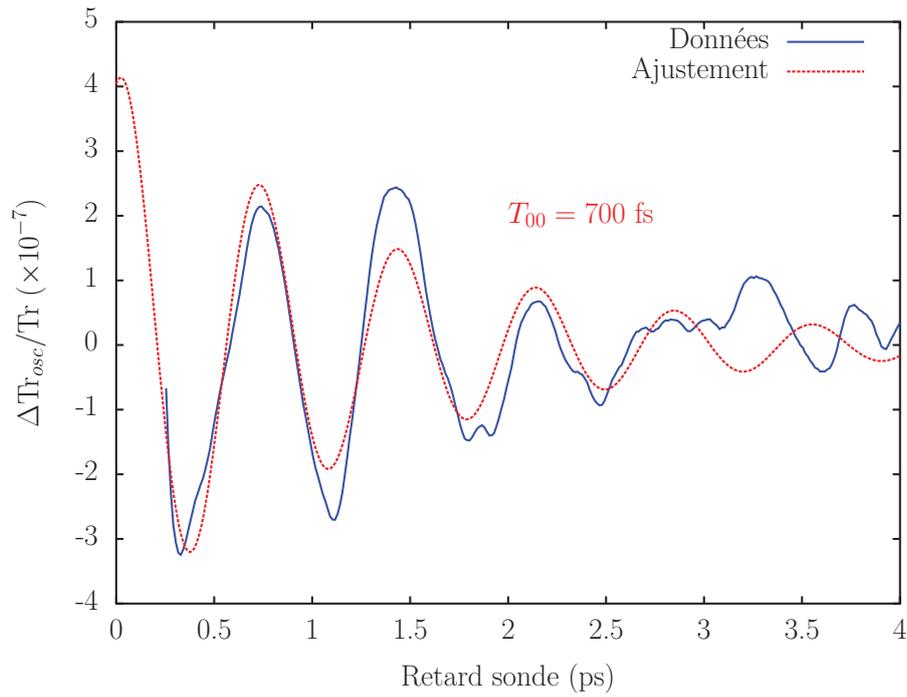


(a) *Partie oscillante. Ajustement à l'aide d'une fonction sinusoidale amortie.*

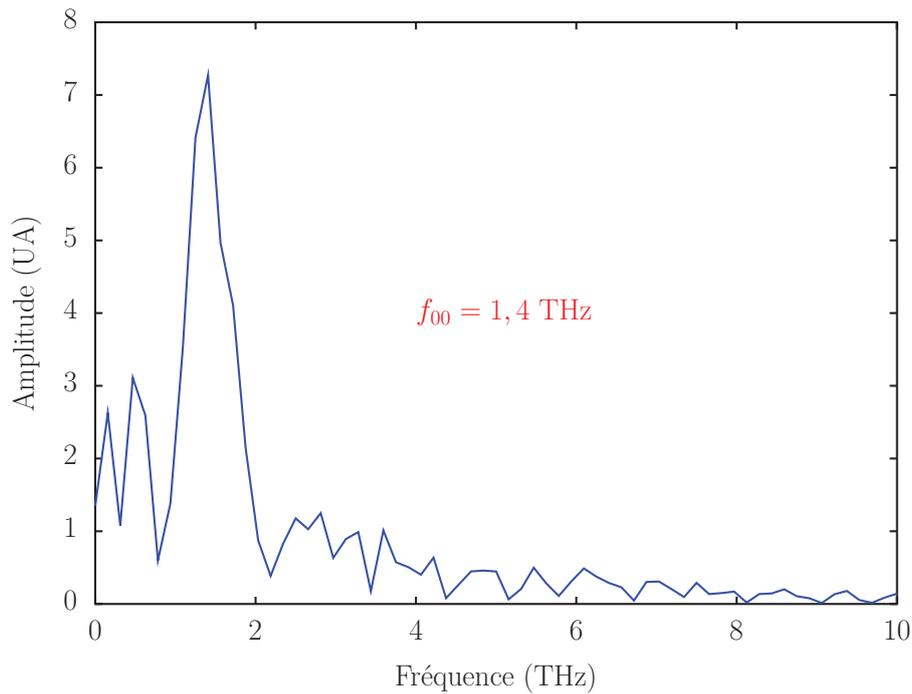


(b) *Transformée de Fourier de la partie oscillante.*

Figure 3.7 – *Signal expérimental pour l'échantillon de taille 1,5 nm. Figure 3.7(a) : partie oscillante extraite du signal pompe-sonde de la figure 3.5. Figure 3.7(b) : transformée de Fourier du signal oscillant.*



(a) Partie oscillante. Ajustement à l'aide d'une fonction sinusoïdale amortie.



(b) Transformée de Fourier de la partie oscillante.

Figure 3.8 – Signal expérimental de l'échantillon contenant des nanoparticules de platine de 2,4 nm de diamètre. Figure 3.8(a) : partie oscillante extraite du signal pompe-sonde. Figure 3.8(b) : transformée de Fourier du signal oscillant. Longueur d'onde de pompe 840 nm et longueur d'onde de sonde 420 nm.

l'intermédiaire de l'impulsion de pompe, mais un déphasage entre les différentes particule apparaît lors de leur oscillation. Cela conduit à une diminution du signal expérimental [?].

Une seconde contribution à l'amortissement provient de la présence de la matrice. Ce type d'amortissement est dû au transfert d'énergie acoustique vers l'environnement. Cette contribution, dite homogène, peut être calculée grâce à l'équation 3.15 (partie imaginaire de x_R^{0n}) dans l'hypothèse d'un contact parfait entre les nanoparticules et la matrice. L'efficacité de ce mécanisme dépend de la qualité du contact et donc du couplage entre la particule et la matrice. Cela se traduit par un temps d'amortissement homogène plus long que le temps calculé, comme cela a été mis en évidence expérimentalement lors d'études pompe-sonde sur des nanoparticules d'argent dans un verre [?].

Pour nos échantillons, synthétisés de manière physique et avec un tri en masse (voir § 3.2.1), la dispersion est de l'ordre de $\pm 5\%$. La simulation du signal expérimental $\Delta \text{Tr}_{osc}/\text{Tr}$ en prenant en compte cette dispersion et la présence de la matrice ne permet pas d'expliquer l'amortissement trop rapide du signal expérimental : le temps d'amortissement expérimental est plus rapide de 50 % par rapport à celui simulé avec une faible différence pour des particules déposées ou dans la silice. Ceci pourrait être dû à une forte interaction avec le substrat, les effets de forme et de cristallinité semblant être négligeable (voir § 3.2.3c). D'une manière générale, de plus amples études sur l'amortissement des oscillations mécaniques pour des très petites tailles restent nécessaires pour mieux comprendre leur amortissement mécanique.

c) Période du mode radial fondamental en fonction de la taille

Les expériences pompe-sonde ont été menées sur les quatre échantillons pour les nanoparticules en absence ou en présence d'une matrice de silice (tableau 3.2). L'extraction de la période a été effectuée selon la méthode décrite au paragraphe 3.2.3. La figure 3.9 donne les résultats obtenus.

Cette courbe montre une augmentation linéaire de la période avec le diamètre des nanoparticules. Ce comportement est en parfait accord avec les calculs effectués avec le modèle macroscopique utilisant la mécanique des milieux continus avec les constantes élastiques des matériaux massifs (cas de la sphère libre, voir l'équation 3.13; cas de la sphère dans une matrice infinie, voir l'équation 3.15). L'approche macroscopique qui permet de calculer la fréquence du mode radial fondamental est donc applicable même pour des sphères de platine composées de quelques dizaines d'atomes.

Les résultats expérimentaux pourraient cependant être influencés par des effets plus difficiles à estimer, notamment une déviation de forme (légère ellipticité des nanoparticules observée avec ce type de synthèse [?]) ou de structure (la cristallinité des nanoparticules n'a pas été caractérisée). Pour tester l'impact de la déviation de forme, nous avons effectué des

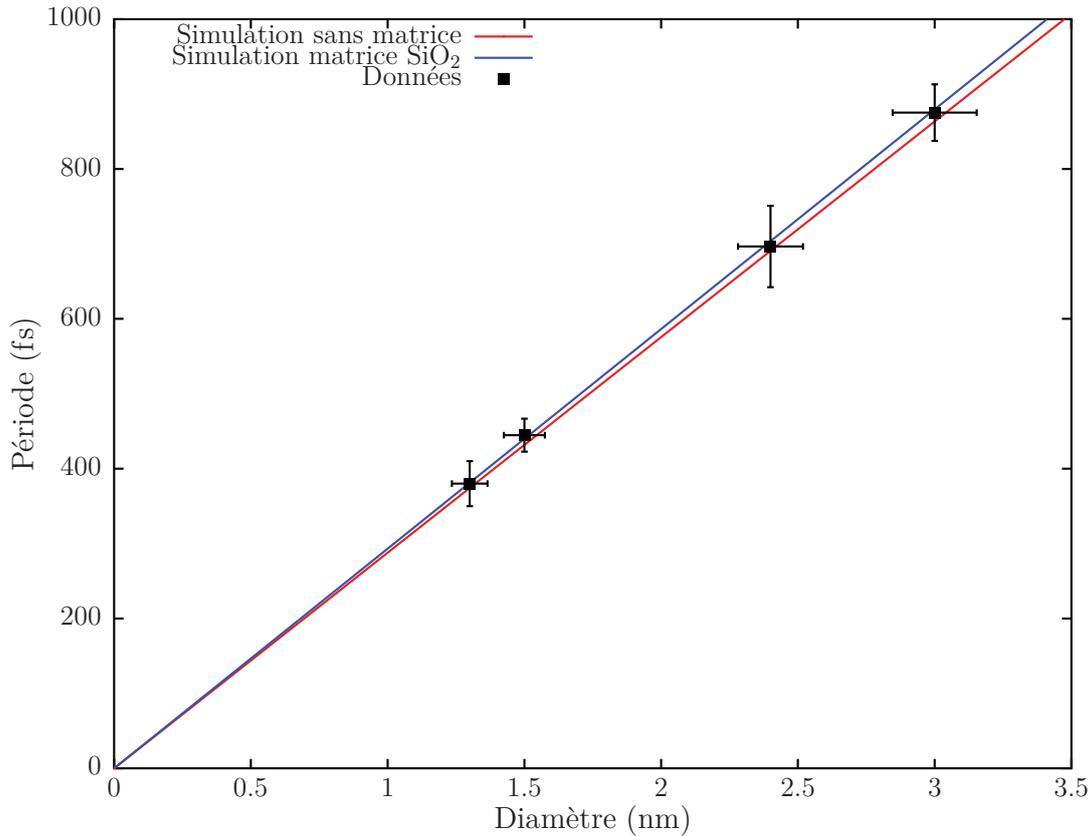


Figure 3.9 – Période du mode radial fondamental en fonction du diamètre pour les différents échantillons composés de nano-sphères de platine de taille allant de 3 à 1,3 nm dans une matrice de silice ou déposées.

simulations à l'aide de la méthode par éléments finis⁴ [?] pour calculer la période du mode radial fondamental de particules de platine elliptiques. En augmentant le rapport d'aspect ($\eta = a/b$) à volume constant de 1 pour une sphère, à 2 pour un ellipsoïde prolate, la période du mode fondamental n'est réduite que de 4% environ (voir figure 3.10). La déviation de forme utilisée pour ces simulations est plus grande que celle observée sur les échantillons synthétisés. On peut donc penser que cet effet de forme est négligeable dans le cas des nanoparticules de platine étudiées.

Avec la même approche numérique, l'impact des effets de cristallinité a été estimé en calculant la période du mode radial fondamental pour une nanoparticule soit polycristalline soit monocristalline. Dans le premier cas, les constantes élastiques du tableau 3.1 ont été utilisées, tandis que les constantes élastiques d'un cristal cubique ont été utilisées dans le second cas [?]. Le résultat de ces simulations montre que, malgré une modification significatif des profils spatiaux des modes radiaux, l'écart de la période du mode radial fondamental n'est que de

4. Avec le logiciel COMSOL Multiphysics.

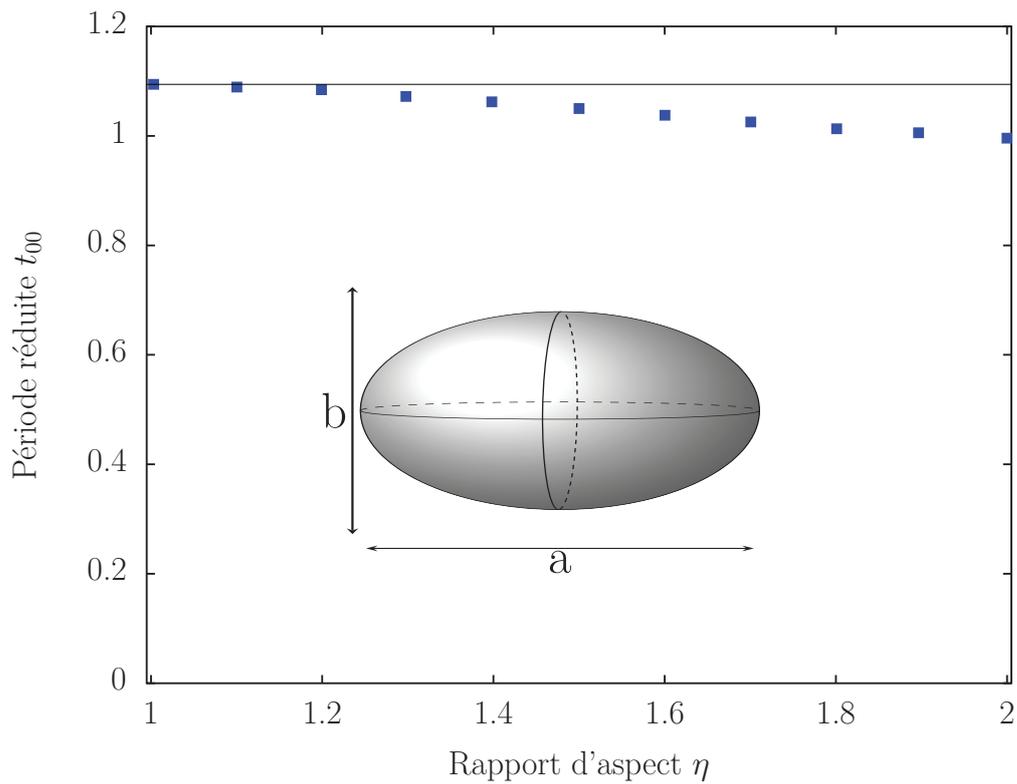


Figure 3.10 – Période réduite $t_{00} = T_{00}v_L^s/D_{eq}$ simulée (en carrés bleus) du mode radial fondamental en fonction du rapport d'aspect $\eta = a/b$ à volume constant. Le diamètre équivalent est définie par $D_{eq} = (ab^2)^{1/3}$.

0,2% entre une nanoparticule polycristalline et monocristalline, ce qui permet de négliger également cet effet.

3.3 Conclusions et perspectives

En utilisant une technique de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps sans contact, nous avons étudié les vibrations acoustiques de nanoparticules de platine synthétisées à l'aide d'une méthode physique permettant d'obtenir des échantillons peu dispersés dont l'état de surface est bien contrôlé. Les résultats montrent clairement que, contrairement à certains résultats publiés dans la littérature, la vibration mécanique d'un nano-objet métallique est très bien décrite par une approche macroscopique même pour des tailles de l'ordre de 1 nm de diamètre, ce qui correspond à des nanoparticules constituées de moins de 100 atomes. En conséquence, ce résultat indique que les lois de la mécanique des milieux continus et les constantes élastiques du platine ne sont pas modifiées par la réduction de la taille du matériau jusqu'à environ 78 atomes. Il existe donc une loi d'échelle pour la période du mode radial fondamental d'une sphère macroscopique et d'une nano-sphère de platine constituée d'un nombre d'atomes inférieur à 100. Ce résultat, *a priori* surprenant, est en fait en bon accord avec les simulations de dynamique moléculaire réalisées pour l'or et l'argent [?], et avec celles réalisées récemment sur le platine [?].

Ces premiers résultats expérimentaux dans le domaine des très petites tailles constituent une importante avancée pour la modélisation des propriétés mécaniques des métaux à l'échelle nanométrique. De plus, nous avons montré qu'il est possible d'exciter puis de détecter des vibrations acoustiques pour des tailles de l'ordre de 1 nm, soit l'excitation et la détection de fréquences dans le régime Terahertz. Ce dernier point ouvre des perspectives quant à la possibilité de créer des résonateurs contrôlés optiquement ou des générateurs d'ondes acoustiques Terahertz.

L'utilisation technologique de résonateurs requiert un facteur de qualité élevé et donc, au niveau fondamental, une compréhension plus détaillée de l'amortissement des oscillations mécaniques. Il serait intéressant d'étudier spécifiquement l'amortissement des oscillations en connaissant plus précisément du substrat et les effets inhomogène pour mieux découpler les deux contributions, homogène (due au transfert d'énergie acoustique de la sphère à la matrice) et inhomogène (due au déphasage entre les nano-sphères). Ce problème est complexe et peut être en partie résolu en travaillant avec des nanoparticules individuelles aux prix d'efforts expérimentaux supplémentaires (mais dans un domaine de taille plus élevé, supérieur à environ 20 nm). Dans ce cas, la distribution en taille est absente et l'amortissement expérimental ne serait alors sensible qu'à la qualité du contact entre la nanoparticule et la matrice.

Les résultats obtenus sur des nanoparticules métalliques soulèvent des questions concernant l'influence de la nature de la liaison chimique atomique (métallique, ionique etc.) sur les propriétés acoustiques des petites particules. Il serait intéressant de comparer différents types de matériaux afin d'étudier l'influence de la réduction de la taille sur celles-ci. Par exemple,

les études résolues en temps sont aussi applicables à l'étude de la réponse acoustique des semi-conducteurs [?], qui ont des liaisons entre atomes différentes par rapport aux métaux tel que le platine étudié ici. Des calculs de dynamique moléculaire ont prédit une déviation significative de la réponse acoustique de nano-objets dans le cas de liaison covalente : particule de Si ou Ge formés par moins de 500 atomes (ce qui correspond à des diamètres d'environ 2,7 nm) [?] tandis qu'une déviation plus modeste est attendue pour des nano-sphères de type ionocovalentes (ZnO) [? ?].

Chapitre 4

Nanothermie : transfert de la chaleur à l'échelle nanométrique

Avec le développement de dispositifs de taille nanométrique, la compréhension fondamentale et la modélisation du transport thermique à l'échelle nanométrique a pris une importance technologique essentielle. Par exemple, une évacuation efficace de la chaleur produite constitue une condition importante au bon fonctionnement de nombreux dispositifs nano-électroniques. D'un point de vue fondamental, la différence majeure entre le transport thermique aux échelles macroscopique et nanométrique est la non-applicabilité du modèle diffusif, valable pour des longueurs supérieures au libre parcours moyen de chaleur (électrons ou phonons). Non seulement les effets balistiques doivent *a priori* être pris en compte mais également l'augmentation des effets contrôlés par les interfaces. Ce dernier point est particulièrement important dans le contexte de la dissipation thermique, augmentant le rôle des résistances thermiques aux interfaces avec la réduction de la taille [?].

Motivées par ces intérêts fondamentaux et technologiques, des méthodes expérimentales pour étudier les propriétés thermiques des nano-objets et des nanomatériaux ont été développées. Ces approches font appel à des techniques telles que la microscopie thermique à balayage ou encore à la spectroscopie résolue en temps de type pompe-sonde. La première technique utilise une pointe faisant office de capteur de température pour sonder la distribution spatiale de température dans un échantillon [?] tandis que la seconde est basée sur le suivi du refroidissement d'un échantillon formé par un grand nombre de nano-objets dans une matrice solide ou liquide après un échauffement impulsif.

Cette dernière approche a été utilisée dans le cadre de plusieurs travaux qui ont pour la plupart analysé des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques. Ces expériences ont mis en évidence l'impact de la taille des nanoparticules [?], de la composition du solvant [?] ou encore le rôle d'une interface interne dans le cas de nanoparticules de type cœur-couronne [?]. En revanche, en dépit de leur intérêt technologique, une seule expérience a été effectuée dans une matrice solide diélectrique [?]. De plus, les incertitudes expérimentales affectant

cette étude, réalisée par diffraction de rayons X résolue en temps, n'a pas permis de séparer la contribution des différents processus mis en jeu (effets de la résistance thermique à l'interface et du transport thermique).

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la technique optique pompe-sonde résolue en temps pour étudier la dissipation de la chaleur dans un système modèle composé de nanoparticules métalliques (Au ou Ag) dans une matrice de verre. Dans une première partie, nous décrivons le modèle de refroidissement utilisé et nous étudions la relation entre l'évolution des propriétés optiques et de la température d'une sphère au cours du temps. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux résultats obtenus sur différents échantillons initialement à température ambiante. Enfin, la dernière partie est focalisée sur l'effet de la température initiale du milieu sur la dynamique du refroidissement.

4.1 Modélisation thermique

4.1.1 Échauffement d'une nanoparticule par absorption d'une impulsion laser

La densité d'énergie volumique absorbée par chaque nanoparticule suite à une excitation optique par une impulsion de pompe peut être exprimée sous la forme :

$$u_{abs} = \frac{A}{Lp} \frac{4E}{\pi\phi_p^2}, \quad (4.1)$$

où p est la fraction volumique du métal, E l'énergie par impulsion, L l'épaisseur de l'échantillon, ϕ_p le diamètre de la tache focale du faisceau de pompe et A la fraction de l'énergie absorbée par l'échantillon.

Sur une échelle de quelques picosecondes, l'énergie initialement absorbée par les électrons est transférée vers les phonons. À température ambiante, la capacité thermique volumique du réseau est constante et très grande devant celle des électrons ($c_L \gg c_e$). L'énergie est donc essentiellement stockée par les phonons et l'élévation de température de la nanoparticule (système composé des électrons et des phonons thermalisés) est donnée par :

$$\Delta T_L \approx \frac{u_{abs}}{c_L}. \quad (4.2)$$

Dans le cas où la capacité thermique n'est pas constante, l'énergie absorbée est reliée à la température finale T_L par :

$$u_{abs} \simeq \int_{T_0}^{T_L} c_L(T) dT. \quad (4.3)$$

4.1.2 Refroidissement d'une nanoparticule métallique

Après thermalisation interne de la nanoparticule à la température T_L , la chaleur est évacuée dans la matrice environnante. Les échelles de temps étant très différentes (une ou quelques centaines picosecondes pour le transfert d'énergie entre la particule et la matrice), ces processus peuvent être traités séquentiellement.

En partant d'une sphère initialement chauffée de manière uniforme, le refroidissement est gouverné par trois processus : la résistance thermique à l'interface, la diffusion de la chaleur à l'intérieur de la nanoparticule et la diffusion de la chaleur dans la matrice. Le premier processus est régi par la résistance thermique à l'interface R_K , la résistance de Kapitza (exprimée en $\text{GW}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}$), qui rend compte de la « difficulté » pour la chaleur à traverser l'interface entre la nanoparticule et la matrice. On peut définir la conductance thermique à l'interface G , qui est l'inverse de la résistance thermique à l'interface R_K [?].

Les deuxième et le troisième processus, la diffusion de la chaleur dans la nanoparticule et dans la matrice, sont *a priori* gouvernés par la conductivité thermique des matériaux. La conductivité thermique Λ ainsi que d'autres paramètres, la masse volumique ρ , la capacité thermique, massique C ou volumique c des différents matériaux utilisés dans cette étude sont reportés dans le tableau 4.1 à température ambiante (~ 300 K).

Matériau	ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	C [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	c [$\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$]	Λ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
Argent	10490	236	$2,48 \times 10^6$	418
Or	19320	129	$2,5 \times 10^6$	317
Silice fondue	2200	703	$1,5 \times 10^6$	1,38

Table 4.1 – Paramètres thermiques des matériaux utilisés. ρ : masse volumique. C : capacité thermique massique. c : capacité thermique volumique. Λ : conductivité thermique.

De façon générale, le transport de chaleur des métaux est assuré par les électrons et est donc beaucoup plus efficace que dans les matériaux diélectriques où le transport thermique est dû aux modes de vibration [?] ($\Lambda_{\text{métaux}} \gg \Lambda_{\text{verres}}$). Pour des tailles D de nanoparticules utilisées ici, plus petite que le libre parcours moyen électronique pour l'or ou l'argent, le transport par les électrons est essentiellement balistique et est donc très rapide, de l'ordre de la dizaine de femtosecondes. Dans le cadre de l'étude du refroidissement de nanoparticules métalliques dans une matrice vitreuse, on peut donc faire l'approximation d'une température uniforme dans une particule, du fait de la diffusion rapide de la chaleur. Le refroidissement se fait donc par l'intermédiaire de deux processus : le transfert à l'interface et la diffusion de la chaleur dans la matrice, qui sont illustrés sur la figure 4.1. Le refroidissement des nanoparticules nécessitant l'évacuation de l'énergie dans la matrice sur une échelle spatiale beaucoup plus grande que la particule, nous utilisons le modèle diffusif pour

le transport dans la matrice.

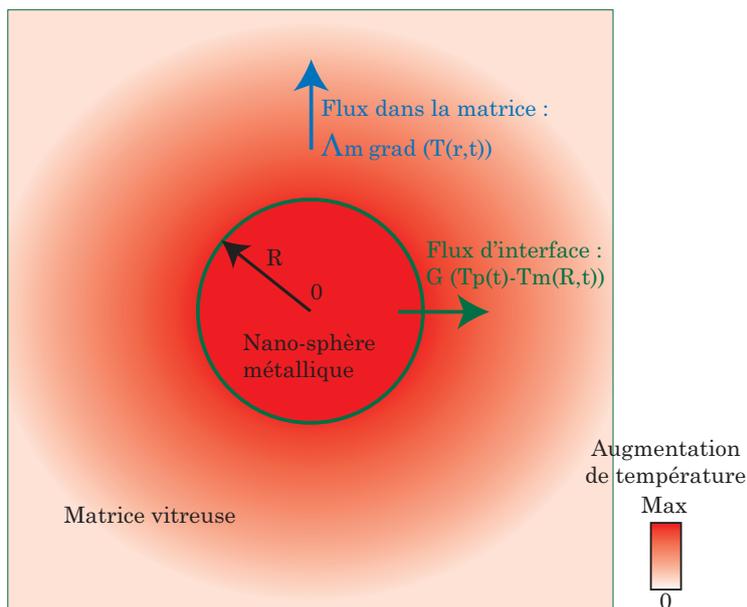


Figure 4.1 – *Système modèle. Refroidissement d’une nano-sphère métallique via la conductance thermique à l’interface et la diffusion de la chaleur dans la matrice.*

a) Équations du refroidissement thermique

Dans le cas d’une symétrie sphérique, les deux équations suivantes régissent la dynamique de refroidissement d’une nanoparticule de rayon R :

$$\frac{\partial T_p(t)}{\partial t} = -\frac{3G}{Rc_p} [T_p(t) - T_m(R, t)] , \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial T_m(r, t)}{\partial t} = \frac{\Lambda_m}{c_m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rT_m(r, t)] , \quad (4.5)$$

où $T_p(t)$ est la température de la particule au cours du temps, $T_m(r, t)$ celle de la matrice à une position r , Λ_m la conductivité thermique de la matrice et c_p et c_m les capacités thermiques volumiques de la particule (indice p) et de la matrice (indice m).

L’équation 4.4 rend compte de la résistance thermique à l’interface qui crée une discontinuité de la température entre la sphère et la matrice. L’équation 4.5 est simplement l’équation de la diffusion de la chaleur dans la matrice.

Grâce au changement de variable défini par :

$$F_m(r, t) = r(T_m(r, t) - T_{m,i}) , \quad (4.6)$$

où $T_{m,i}$ est la température initiale avant échauffement de la matrice, l'équation 4.5 devient :

$$\frac{\partial F_m(r, t)}{\partial t} = \frac{\Lambda_m}{c_m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [F_m(r, t)] . \quad (4.7)$$

Ces équations peuvent être résolues en utilisant la transformation de Laplace définie par :

$$\tilde{h}(r, s) = \int_0^{+\infty} e^{-st} h(r, t) dt . \quad (4.8)$$

L'équation 4.7 devient alors :

$$s\tilde{F}_m(r, s) = \frac{\Lambda_m}{c_m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [\tilde{F}_m(r, s)] . \quad (4.9)$$

La conservation du flux à travers l'interface :

$$J = -\Lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \Big|_{r=R} = G(T_p(t) - T_m(R, t)) , \quad (4.10)$$

permet alors de déduire l'expression de $\tilde{F}_m(R, s)$.

En effectuant la transformée de Laplace de l'équation 4.4 et en utilisant $\tilde{F}_m(R, s)$, on en déduit l'expression de la température de la nanoparticule :

$$\tilde{T}_p(s) = \frac{\alpha_p \left(1 - \frac{Rg}{1 + R(q + g)} \right)}{\left[s + \alpha_p \left(1 - \frac{Rg}{1 + R(q + g)} \right) \right]} T_{m,i} , \quad (4.11)$$

avec $\alpha_p = 3G/(Rc_p)$, $q = \sqrt{s/\kappa}$. $\kappa = \Lambda_m/c_m$ est la diffusivité thermique de la matrice et $g = G/\Lambda_m$ est l'inverse de la longueur de Kapitza l_K [?]. L'évolution de la température de la nanoparticule dans le temps est obtenue en effectuant la transformée de Laplace inverse de l'expression 4.11 [?]:

$$\Delta T_p(t) = \frac{2kR^2g^2\Delta T_L}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{u^2 \exp(-\kappa u^2 t/R^2) du}{[u^2(1 + Rg) - kRg]^2 + (u^3 - kRgu)^2} , \quad (4.12)$$

avec $k = 3c_m/c_p$ et où ΔT_L est l'élévation de température initiale de la nanoparticule supposée thermalisée (après environ 6 ps).

De la même manière, on peut obtenir l'évolution temporelle de la température de la matrice à l'interface :

$$\Delta T_m(R, t) = \frac{2kR^2g^2\Delta T_L}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{(1 - u^2/(kgR))u^2 \exp(-\kappa u^2 t/R^2) du}{[u^2(1 + Rg) - kRg]^2 + (u^3 - kRgu)^2} . \quad (4.13)$$

Les évolutions temporelles des changements de température de la particule et de la matrice (équations 4.12 et 4.13) sont présentées sur la figure 4.2 dans le cas d'une nanoparticule d'argent dans une matrice de silice. Les propriétés thermiques utilisées sont données dans le tableau 4.1. La conductance thermique à l'interface est prise égale à $G = 200 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

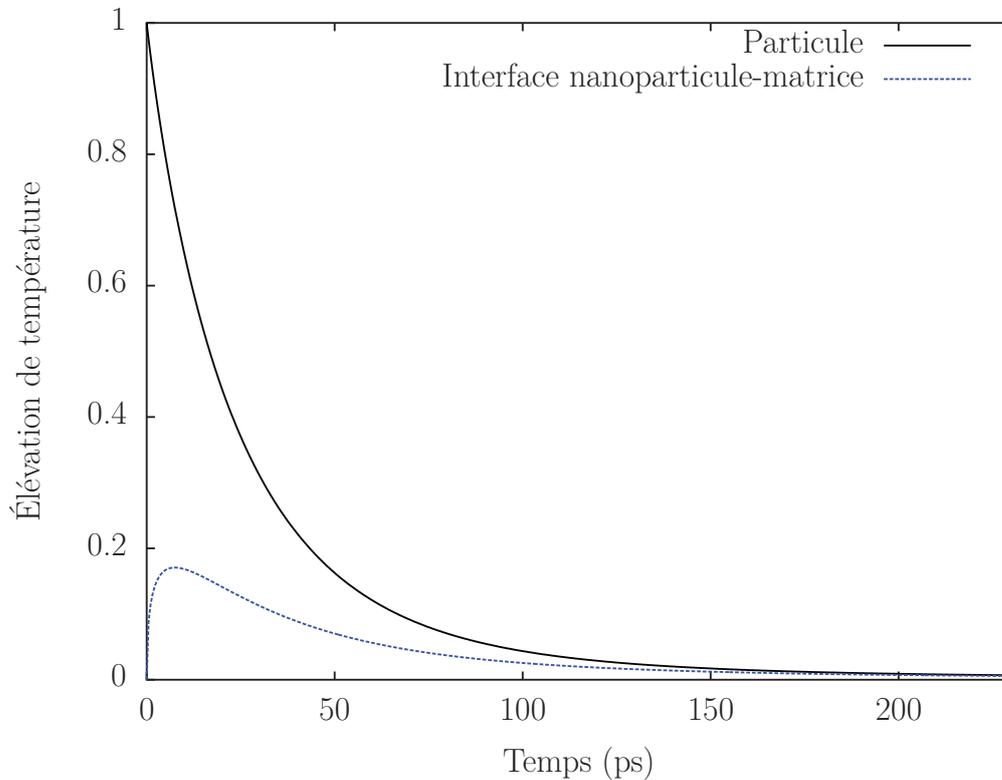


Figure 4.2 – Évolution temporelle de la température d'une nanoparticule d'argent de 9 nm de diamètre et de celle de la matrice (SiO_2) à son interface. Simulations réalisées avec les équations 4.12 et 4.13 pour une conductance thermique à l'interface de $200 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

b) Cas limites du modèle thermique

Deux cas limites peuvent être discutés suivant la valeur de la longueur de Kapitza, l_K , égale à Λ_m/G . En effet, si $l_K \rightarrow 0$, la conductivité thermique de la matrice limite le refroidissement de la nanoparticule. Au contraire, si $l_K \rightarrow \infty$, alors la conductance thermique à l'interface limite le refroidissement de la nanoparticule.

Le premier cas ($l_K \rightarrow 0$) revient à considérer la nanoparticule comme un point chaud n'ayant pas de résistance thermique d'interface avec la matrice environnante. La résolution de ce problème effectué par Cooper [?], montre que le refroidissement ne suit pas une décroissance exponentielle avec le temps. Un temps caractéristique de diffusion, τ_d , peut être toutefois estimé en égalant la capacité thermique de la nanoparticule avec la capacité

thermique d'une couche de matrice autour de la nanoparticule d'épaisseur égale la longueur de diffusion l_d . Celle-ci est reliée à la diffusivité de la matrice et au temps caractéristique par $l_d = \sqrt{\kappa\tau_d}$. On obtient alors $\tau_d = \frac{R^2 c_p^2}{9c_m \Lambda_m}$.

Le second cas limite ($l_K \rightarrow \infty$) revient à considérer que la chaleur est diffusée très rapidement dans la matrice. Dans cette limite, la dynamique de refroidissement est régie uniquement par la résistance d'interface (équation 4.4). La solution dans ce cas est exponentielle :

$$\Delta T_p(t) = \Delta T_L \exp[-3Gt/Rc_p] , \quad (4.14)$$

avec un temps caractéristique de décroissance $\tau_i = Rc_p/3G$.

Les expressions de τ_d et τ_i nous renseignent sur les gammes de tailles où ces deux simplifications sont valides. En effet, τ_d varie de manière quadratique avec le rayon de la nanoparticule alors que τ_i varie linéairement avec le rayon. Aux grandes tailles, le processus diffusif va dominer (équation de Cooper [?]), ceci étant simplement dû au fait que pour refroidir une particule, il faut chauffer un volume de matrice proportionnellement à son volume et donc s'éloigner d'autant plus de celle-ci qu'elle est grosse. Aux petites tailles le refroidissement sera contrôlé par la conductance thermique à l'interface (équation 4.14) une petite zone autour de la particule étant alors un réservoir thermique suffisant. Dans une zone de tailles intermédiaires, on s'attend en revanche à des contributions de ces deux processus.

c) Origine physique de la résistance thermique à l'interface

Du point de vu microscopique, les transferts thermiques entre deux matériaux cristallins (notés 1 et 2) sont gouvernés par leurs phonons et dépend donc de l'adaptation de leur densité d'état phonique. Dans le cas d'interfaces planes, une relation explicite a été donnée par Young et Maris [?] :

$$G(T) = \int d\omega C_1(\omega, T) \langle v_z^1(\omega) \rangle \langle t_{1 \rightarrow 2}(\omega) \rangle , \quad (4.15)$$

où $C_1(\omega, T)$ est la capacité thermique des phonons de pulsation ω , qui peut être déterminée à partir de la densité d'états des phonons et de leur distribution de Bose-Einstein. $v_z^1(\omega)$ est la composante de la vitesse des phonons normale à l'interface et $t_{1 \rightarrow 2}(\omega)$ leur coefficient de transmission. La notation $\langle \rangle$ correspond à une moyenne statistique sur toutes les bandes et sur tous les vecteurs \vec{k} . La capacité thermique et la vitesse peuvent être déterminées par l'intermédiaire des relations de dispersions des phonons. En revanche, le coefficient de transmission des phonons est plus délicat à obtenir et nécessite de procéder à une étude détaillée de l'interface.

Young et Maris [?] ont évalué théoriquement le coefficient de transmission des phonons à une interface solide-solide, en faisant l'approximation d'une interface entre deux réseaux cubiques faces centrées, à l'aide d'un modèle de ressorts. Cette approche a été étendue à

plusieurs types de matériaux mais aucune étude n'a abordé le cas d'une interface solide-matrice amorphe. Historiquement, deux modèles simplifiés ont été développés pour le calcul du coefficient de transmission [?] : le modèle de désaccord acoustique, « Acoustic-Mismatch Model » (AMM), et le modèle de désaccord diffusif, « Diffuse Mismatch Model » (DMM).

Dans le modèle AMM, on considère que les phonons du réseau sont gouvernés par l'acoustique des milieux continus. Le coefficient de transmission peut alors être déterminé par l'analogie acoustique des coefficients de Fresnel en considérant qu'il n'y a pas de diffusion des phonons à l'interface et qu'il est indépendant de la pulsation du phonon incident [?]. Cela revient à considérer le coefficient de transmission d'une onde mécanique entre deux milieux aux propriétés mécaniques différentes. L'interface n'a donc pas de propriétés intrinsèques et le transfert d'énergie est indépendant de sa structure. Dans le cas d'une interface plane, le coefficient de transmission est donné par [?] :

$$t_{1 \rightarrow 2} = \frac{4Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}, \quad (4.16)$$

où Z_1 et Z_2 sont les impédances acoustiques des milieux 1 et 2 ($Z = \rho v_L$, ρ étant la masse volumique et v_L la vitesse longitudinale du son dans le matériaux).

Dans le cadre du modèle DMM, à l'opposé du AMM, on suppose que tous les phonons sont diffusés élastiquement à l'interface et qu'ils perdent la mémoire de leur origine. Dans ce cas le coefficient de transmission dépend uniquement des densités d'états des phonons des deux milieux [? ?].

Une fois le coefficient de transmission déterminé (soit en faisant des simplifications avec les modèles AMM et DMM soit en faisant un calcul direct), l'équation 4.15 permet de calculer la conductance à l'interface [?]. Les deux modèles simplifiés sont en accord avec des expériences menées avec une interface plane entre deux milieux à basse température (en dessous de 30 K) [?]. En revanche, à haute température, ces deux modèles sous estiment les valeurs des résistances mesurées. De plus, aucune étude théorique n'a été effectuée sur des systèmes composés de nano-sphères dans une matrice amorphe.

4.2 Refroidissement de nano-sphères à température ambiante

Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences à température ambiante pour mesurer les paramètres thermiques tels que la résistance thermique à l'interface et la conductivité thermique de la matrice de nanoparticules de métaux nobles dans différentes matrice vitreuse.

4.2.1 Échantillons étudiés

Les expériences ont été menées sur deux ensembles d'échantillons (tableau 4.2) formés par des nanoparticules sphériques d'argent, d'or ou d'un alliage or-argent dans deux verres différents (tableau 4.3). Cela nous permet d'estimer l'impact de la composition des verres et des nanoparticules sur les propriétés thermiques. Tous les échantillons ont été synthétisés à l'aide d'une technique de fusion et de recuit thermique qui assure une très bonne dispersion en taille des particules ($\lesssim 10\%$) et un bon contact avec la matrice.

Le premier ensemble d'échantillons est composé de nanoparticules d'argent dans un verre composé de BaO-P₂O₅ (verre #1). Leurs tailles moyennes ont été déterminées par microscopie électronique à transmission [?] et confirmées par l'analyse du mode fondamental de vibration mécanique (par méthode pompe-sonde [?] ou par diffusion Raman [?]).

Le second ensemble d'échantillons est formé par des nanoparticules d'or ou bimétalliques or-

Diamètre [nm]	Matériau	Verre	Échantillon
26	Ag	#1	#1
24,2	Ag	#1	#2
9,8	Ag	#1	#3
9	Ag	#1	#4
4,2	Ag	#1	#5
22,6	AuAg(70%)	#2	#6
22	AuAg(65%)	#2	#7
21,2	AuAg(83%)	#2	#8
17,8	AuAg(77%)	#2	#9
9	Au	#2	#10

Table 4.2 – *Échantillons utilisés pour les expériences pompe-sonde à température ambiante. Dans le cas des alliages, les pourcentages indiquent la fraction massique d'argent.*

argent dont les tailles moyennes ont été estimées par diffusion Raman [?]. Ces nanoparticules sont dans un verre de type « cristal » (verre #2, en provenance du LPCML à Lyon).

Les deux types d'échantillons monométalliques, argent ou or, possèdent une résonance plasmon de surface (RPS) aux alentours de 420 nm pour l'argent et de 530 nm pour l'or. Les échantillons bimétalliques possèdent aussi une résonance plasmon de surface bien définie dont la position permet de déduire la teneur en argent [? ?].

La conductivité thermique et la capacité thermique des verres #1 et #2 (tableau 4.4) ont

Verre #1	Verre #2
50% BaO	53% SiO ₂
50% P ₂ O ₅	30% PbO
	12% K ₂ O
	2% Na ₂ O
	2% Sb ₂ O ₅
	1% As ₂ O ₃

Table 4.3 – Composition des verres.

Matériau	ρ [kg.m ⁻³]	C [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	c [J.m ⁻³ .K ⁻¹]	Λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
Verre #1	3600	540	$1,9 \times 10^6$	0,2-0,4
Verre #2	2970	550	$1,6 \times 10^6$	0,8-0,9

Table 4.4 – Paramètres thermiques des verres #1 et #2. ρ : masse volumique. C : capacité thermique massique. c : capacité thermique volumique. Λ : conductivité thermique.

été calculées à partir des données de la base SciGlass¹ grâce aux algorithmes développés par Khalimovskaya-Churkina *et al* [?] ou par Priven [?]. Cette base, qui recueille différents paramètres concernant des verres de référence, permet d'estimer les paramètres associés à des verres de compositions diverses.

4.2.2 Mesure de l'évolution de la température d'une nanoparticule par méthode optique

a) Choix de la longueur d'onde de sonde

La technique pompe-sonde permet de suivre l'évolution des propriétés optiques d'un échantillon au cours du temps suite à l'absorption d'une impulsion laser. Pour relier celle-ci aux propriétés du matériau, telle que sa température, il est nécessaire d'analyser son origine et de choisir une longueur d'onde de sonde appropriée. Rappelons que le coefficient d'absorption linéaire d'un échantillon composé de nanoparticules métalliques (de constantes diélectriques $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) dans une matrice diélectrique (de constante diélectrique réelle ε_m) est donné par l'équation 4.17 (voir chapitre 1) :

$$\alpha(\lambda) = \frac{18\pi p}{\lambda} \frac{\varepsilon_m(\lambda)^{3/2} \varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m(\lambda))^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2}, \quad (4.17)$$

1. <http://www.sciglass.info>

où p est la fraction volumique de métal.

La transmission de l'échantillon étant définie par $\text{Tr} = (1 - \text{Re})e^{-\alpha L}(1 + \text{Re})$, l'évolution du changement relatif de transmission de l'échantillon au cours du temps peut être exprimée (le changement relatif de réflectivité Re étant négligeable) par :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \text{Tr}}{\text{Tr}}(\lambda, t) &= -L \Delta \alpha(\lambda, t) \\ &= -L \left(\left. \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_1} \right|_{\lambda} \Delta \varepsilon_1(\lambda, t) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_2} \right|_{\lambda} \Delta \varepsilon_2(\lambda, t) \right), \end{aligned} \quad (4.18)$$

en fonction des variations temporelles des parties réelle, $\Delta \varepsilon_1(\lambda, t)$, et imaginaires, $\Delta \varepsilon_2(\lambda, t)$ de la constante diélectrique du métal. La constante diélectrique d'un métal noble étant la somme de deux contributions, l'une intrabande due aux électrons de conduction (modèle de Drude), l'autre interbande (chapitre 1), on peut exprimer leurs variations temporelles comme suit :

$$\begin{cases} \Delta \varepsilon_1(\lambda, t) = \Delta \varepsilon_1^{\text{D}}(\lambda, t) + \Delta \varepsilon_1^{\text{IB}}(\lambda, t), \\ \Delta \varepsilon_2(\lambda, t) = \Delta \varepsilon_2^{\text{D}}(\lambda, t) + \Delta \varepsilon_2^{\text{IB}}(\lambda, t). \end{cases} \quad (4.19)$$

Pour une longueur d'onde de sonde loin des transitions interbandes et après quelques centaines de femtosecondes, seules les contributions $\Delta \varepsilon_1^{\text{IB}}$ et $\Delta \varepsilon_2^{\text{D}}$ sont non négligeables [?]. L'équation 4.18 devient :

$$\frac{\Delta \text{Tr}}{\text{Tr}}(\lambda, t) = -L \left(\left. \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_1} \right|_{\lambda} \Delta \varepsilon_1^{\text{IB}}(\lambda, t) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_2} \right|_{\lambda} \Delta \varepsilon_2^{\text{D}}(\lambda, t) \right). \quad (4.20)$$

L'analyse du transfert thermique est faite dans une gamme de temps située au delà du temps de thermalisation des électrons avec les phonons (après quelques picosecondes). Dans ce cas, la variation de la partie réelle de la constante diélectrique interbande devient négligeable, très peu d'énergie étant stockée dans le gaz d'électrons [?]. Le changement relatif de transmission est alors dominé par le terme intrabande $\Delta \varepsilon_2^{\text{D}}(\lambda, t)$. Or $\varepsilon_2^{\text{D}}(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma(\omega)$ (voir le chapitre 1), ce qui implique que pour une longueur d'onde de sonde fixée, $\Delta \varepsilon_2^{\text{D}}(\lambda, t)$ devient proportionnel au changement du taux de collisions électroniques dans la nanoparticule $\Delta \gamma(\omega)$. De plus, le changement du taux de collision est proportionnel à l'élévation de la température de la nanoparticule [?].

Sonder l'échantillon à une longueur d'onde éloignée des transitions interbandes permet donc d'obtenir un changement relatif de transmission directement proportionnel à la variation de la température des nanoparticules après quelques picosecondes ($\Delta \text{Tr}/\text{Tr}(\lambda, t) \propto \Delta T_L(t)$)

[?]. L'équation 4.18 peut alors se mettre sous la forme :

$$\frac{\Delta \text{Tr}}{\text{Tr}}(\lambda, t) \approx -L \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_2} \Big|_{\lambda} \frac{d\varepsilon_2^D}{dT_L} \right) \Delta T_L(t) . \quad (4.21)$$

b) Contribution de la matrice au signal expérimental

L'ajustement des données expérimentales avec le modèle thermique complet grâce à l'équation 4.12 requiert la proportionnalité entre le signal mesuré et la température de la nanoparticule (équation 4.21). Cette équation n'est cependant *a priori* applicable que si la particule est isolée. Dans le cas d'une nanoparticule dans une matrice, il faut prendre en compte la possible contribution due à l'échauffement de la matrice et l'équation 4.21 devient :

$$\frac{\Delta \text{Tr}}{\text{Tr}}(\lambda, t) \approx -L \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_2} \Big|_{\lambda} \frac{d\varepsilon_2^D}{dT_L} \Delta T_L(t) + \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_m} \Big|_{\lambda} \frac{d\varepsilon_m}{dT_m} \Delta T_m(t) \right) . \quad (4.22)$$

Le signal n'est donc plus uniquement proportionnel à la variation de température de la nanoparticule mais peut être affecté par les variations de température de la matrice environnante ce qui ne permet plus d'accéder au paramètre désiré. Le choix de la longueur d'onde de sonde est alors essentiel et est discuté ci-dessous.

c) Exploitation de la résonance plasmon de surface dans le cas de l'argent

Nous avons vu que la mesure du changement de transmission relatif grâce au dispositif pompe-sonde en sondant loin des transitions interbandes permet d'obtenir un signal proportionnel à la température de la nanoparticule. De plus, la RPS dans les nanoparticules de métaux nobles permet d'exalter le signal mesuré et ainsi augmenter le rapport signal sur bruit.

Dans le cas des nanoparticules d'or, la RPS est superposée aux transitions interbandes et ne peut donc pas être exploitée pour effectuer des mesures thermiques. En revanche, dans le cas des nanoparticules d'argent, la RPS est bien séparée des transitions interbandes (voir l'insert de la figure 4.4(c)). Il semble donc *a priori* judicieux d'accorder la longueur d'onde de sonde avec la RPS afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

Pour estimer la contribution de la matrice environnante au signal mesuré lors d'une expérience pompe-sonde, il faut avoir accès aux trois facteurs supplémentaires associés à la température de la matrice (voir équation 4.22). Le premier terme, $\partial \alpha / \partial \varepsilon_m$, peut être estimé à partir de l'ajustement du spectre d'absorption de l'échantillon. La figure 4.3 présente le spectre mesuré du coefficient d'absorption de l'échantillon contenant des nanoparticules de 24,2 nm de diamètre dans le verre #1. L'ajustement a été effectué en utilisant l'équation 4.17 avec les constantes diélectriques de l'argent massif [15] modifiées pour prendre en compte l'effet de la réduction de taille (voir le chapitre 1) [?]. Une fois l'ajustement effectué, on

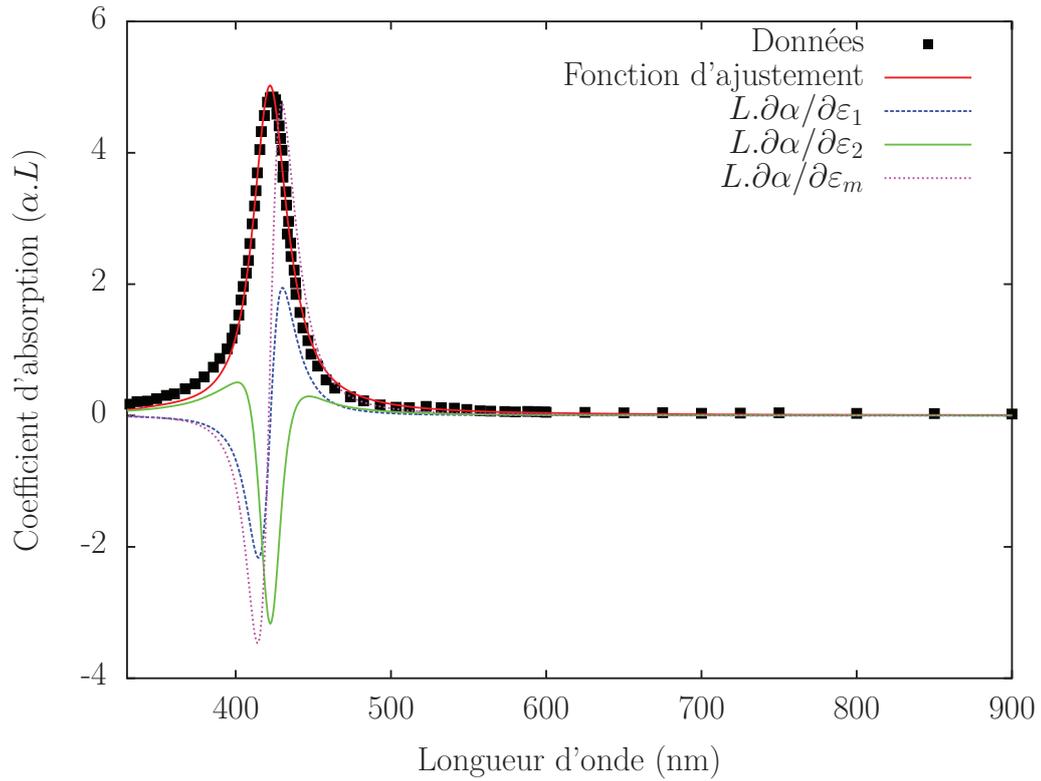


Figure 4.3 – Absorption linéaire (les ■ correspondent au spectre linéaire mesuré) de l'échantillon composé de nanoparticules d'argent de 12,1 nm de diamètre dans le verre #1. L'obtention de la courbe d'ajustement de l'absorption linéaire (courbe rouge) ainsi que les différentes estimations des dérivées des fonctions diélectriques sont expliquées dans le texte.

peut calculer la dérivée de la fonction $\alpha(\lambda)$ par rapport à ε_m .

Le second terme, la variation de la constante diélectrique en fonction de la température du verre #1, $d\varepsilon_m/dT_m$, a été mesuré par Lee *et al* [?] et trouvé égal à $-3,25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Le dernier terme, l'élévation (*a priori* inhomogène) de la température de la matrice $\Delta T_m(t)$ au voisinage de la nanoparticule, peut être estimé grossièrement en utilisant l'équation 4.13 valable à l'interface nanoparticule-matrice. Ces différents paramètres sont présentés dans le tableau 4.5.

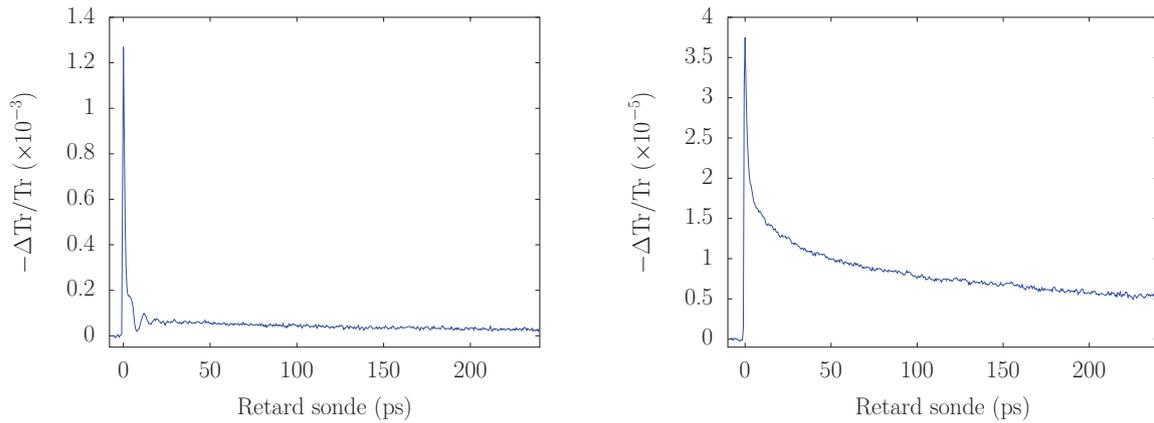
La figure 4.4 montre les mesures effectuées en sondant dans la zone spectrale de la résonance plasmon de surface (figure 4.4(a)) et dans l'infrarouge proche (figure 4.4(b)) sur l'échantillon composé de sphères d'argent de 24,2 nm de diamètre. À la RPS, non seulement l'amplitude maximale du signal est supérieure mais on note également l'apparition d'oscillations mécaniques (voir le chapitre 3). Les parties thermiques normalisées (après soustraction de la décroissance rapide aux temps courts et des oscillations) des signaux ont été extraites et tracées en échelle logarithmique sur la figure 4.4(c). Les amplitudes des parties thermiques qui en découlent ont été reportées dans le tableau 4.5.

	Sonde à 890 nm	Sonde à 430 nm
$L.\partial\alpha/\partial\varepsilon_m$	2×10^{-3}	4,8
ΔT_L	~ 8 K	~ 2 K
ΔT_m maximum	~ 2 K	$\sim < 1$ K
$\left (L.\partial\alpha/\partial\varepsilon_m).(d\varepsilon_m/dT_m).\Delta T_m^{max} \right $	$\sim 1,3\times 10^{-7}$	$\sim 8\times 10^{-5}$
Amplitude expérimentale du signal thermique	$1,5\times 10^{-5}$	$8,5\times 10^{-5}$

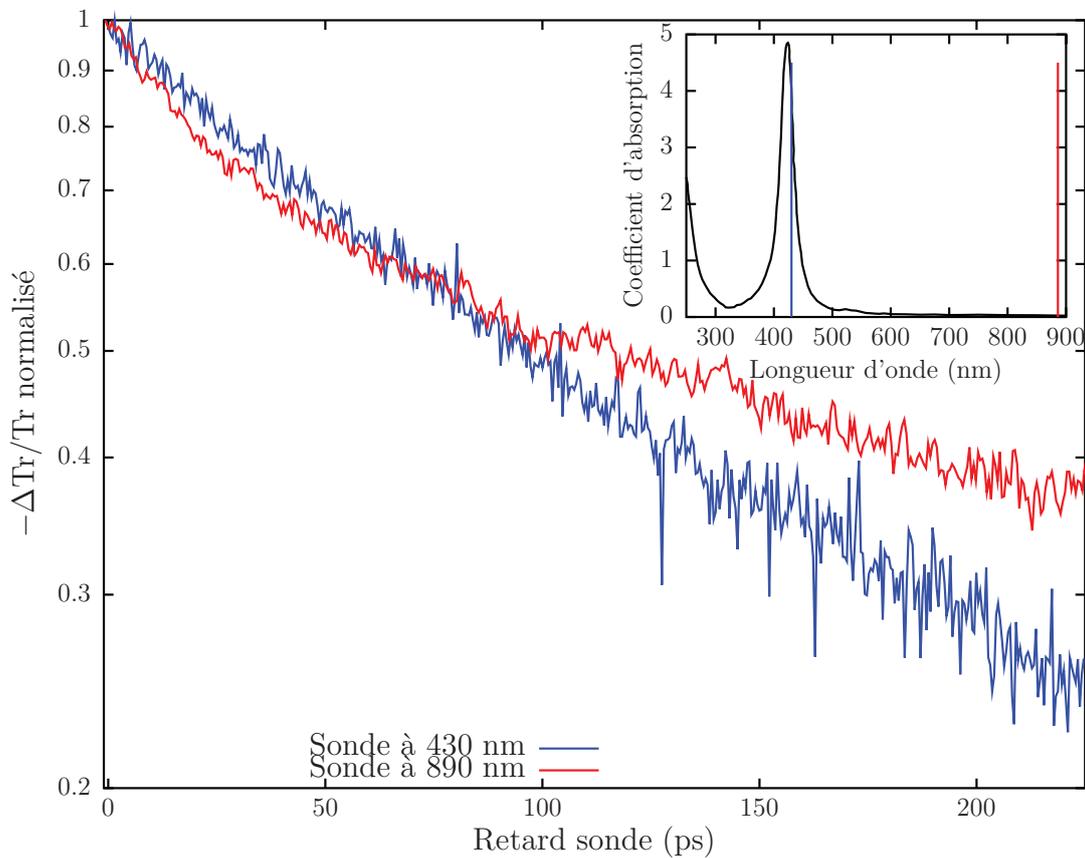
Table 4.5 – Différents paramètres pour l'estimation de la contribution de la matrice au signal thermique pour l'échantillon contenant des nanoparticules de 24,2 nm de diamètre dans le verre #1. L'estimation de l'élévation de la température de la nanoparticule (ΔT_L) a été effectuée à l'aide de l'équation 4.2.

Le signal mesuré en sondant à la RPS présente une cinétique différente de celui obtenu en sondant loin de toutes particularités spectrales (dans l'infrarouge proche, $\lambda_{sonde} \approx 890$ nm) : il décroît plus rapidement et de manière plus exponentielle indiquant une contribution additionnelle au changement de transmission de l'échantillon.

La comparaison de l'amplitude des signaux thermiques expérimentaux avec les estimations effectuées précédemment (tableau 4.5) montre que la contribution de la matrice au signal thermique, en sondant à la RPS, est du même ordre de grandeur que l'amplitude du signal thermique. Cette contribution affecte donc fortement la cinétique mesurée. Le changement relatif de transmission mesuré au voisinage de la RPS n'est donc pas proportionnel uniquement à la température de la nanoparticule. Il n'est pas exploitable pour suivre sélectivement le refroidissement des nanoparticules. Ceci est confirmé par le fait que son analyse en utilisant le modèle théorique présenté au § 4.1.2 conduit à une conductivité thermique du verre beaucoup trop élevé (facteur deux). Au contraire, lorsque l'on sonde dans l'infrarouge proche, la contribution du verre est négligeable et le signal est dominé par la réponse des nanoparticules métalliques et est proportionnel à la température de la nanoparticule. Toutes les mesures ont donc été, par la suite, effectuées dans cette configuration.



(a) Signal pompe-sonde obtenu à une longueur d'onde de sonde de 430 nm. (b) Signal pompe-sonde obtenu à une longueur d'onde de sonde de 890 nm.



(c) Parties thermiques extraites des signaux résolus en temps. Insert : coefficient d'absorption ($\alpha.L.$)

Figure 4.4 – Signaux pompe-sonde obtenus à différentes longueurs d'onde de sonde (430 nm figure 4.4(a) et 890 nm figure 4.4(b)) sur un échantillon de nanoparticules d'argent de 24,2 nm de diamètre dans le verre #1. Le spectre d'absorption linéaire de l'échantillon est présenté dans l'insert de la figure 4.4(c).

4.2.3 Relaxation thermique dans les différents échantillons

a) Effet de taille

Une analyse systématique des signaux pompe-sonde en fonction de la taille a été effectuée pour les nanoparticules d'argent dans le verre #1. Cette étude, présentée sur la figure 4.5 montre que plus la taille est petite, plus la décroissance du signal thermique est rapide. Pour effectuer une première analyse qualitative, les temps de décroissance $\tau(r)$ à $1/e$ ont été ajustés à l'aide d'une fonction de type $\tau(r) = A.r^\beta$. La dépendance obtenue, $\beta = 1,6$, est intermédiaire entre celle prédite par un refroidissement limité par la conductance thermique à l'interface ($\beta = 1$) et celle prédite par un refroidissement limité par la diffusion dans la matrice ($\beta = 2$). Cette dépendance du temps de décroissance avec le rayon des nanoparticules suggère que ces deux processus interviennent dans la dynamique du refroidissement des nanoparticules (voir § 4.1.1b)).

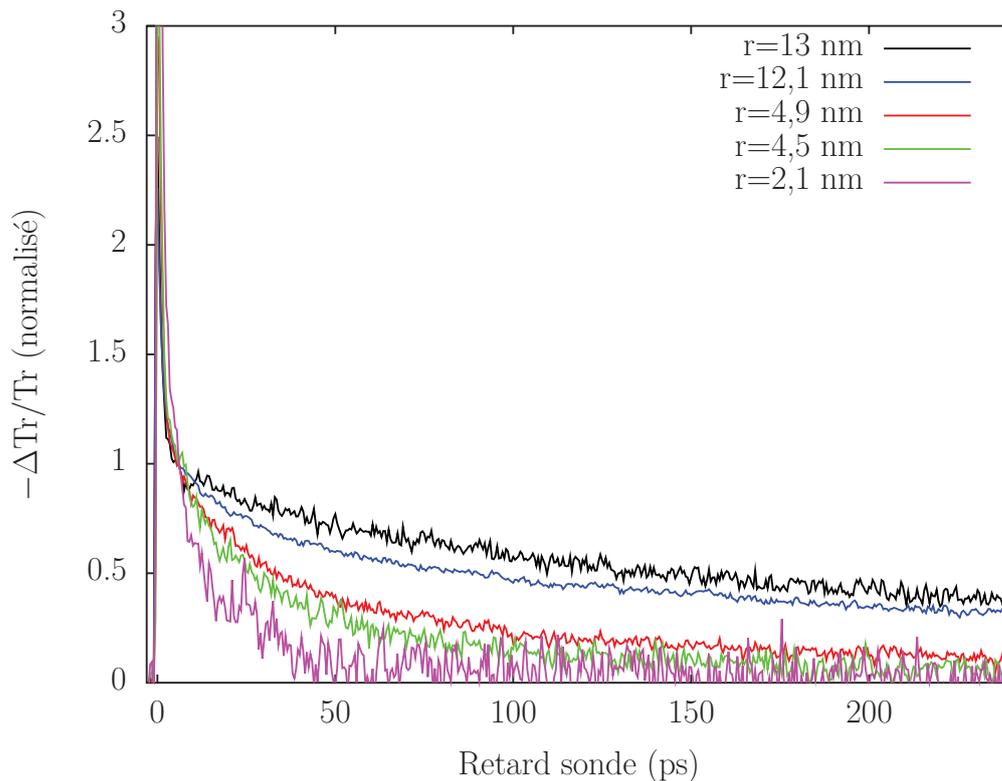


Figure 4.5 – Signaux pompe-sonde expérimentaux obtenus sur les échantillons de nanoparticules d'argent dans le verre #1. La normalisation a été effectuée à un temps de 8 ps après l'absorption lumineuse.

b) Dynamique de refroidissement d'une nanoparticule

La figure 4.6 montre les données expérimentales acquises sur l'échantillon d'or de 9 nm de diamètre à une longueur d'onde de sonde de 890 nm. L'ajustement a été effectué à l'aide de l'équation 4.12, avec G et Λ_m comme paramètres libres. Le temps initial pour le début de l'analyse des signaux thermiques a été choisi à 8 ps après l'absorption de l'impulsion lumineuse (considérée comme l'origine temporelle). Nous sommes ainsi sûr que la thermalisation interne à la nanoparticule est réalisée et que la vibration cohérente des particules donne une contribution faible. Le signal en amplitude a donc été normalisé à cet instant temporel.

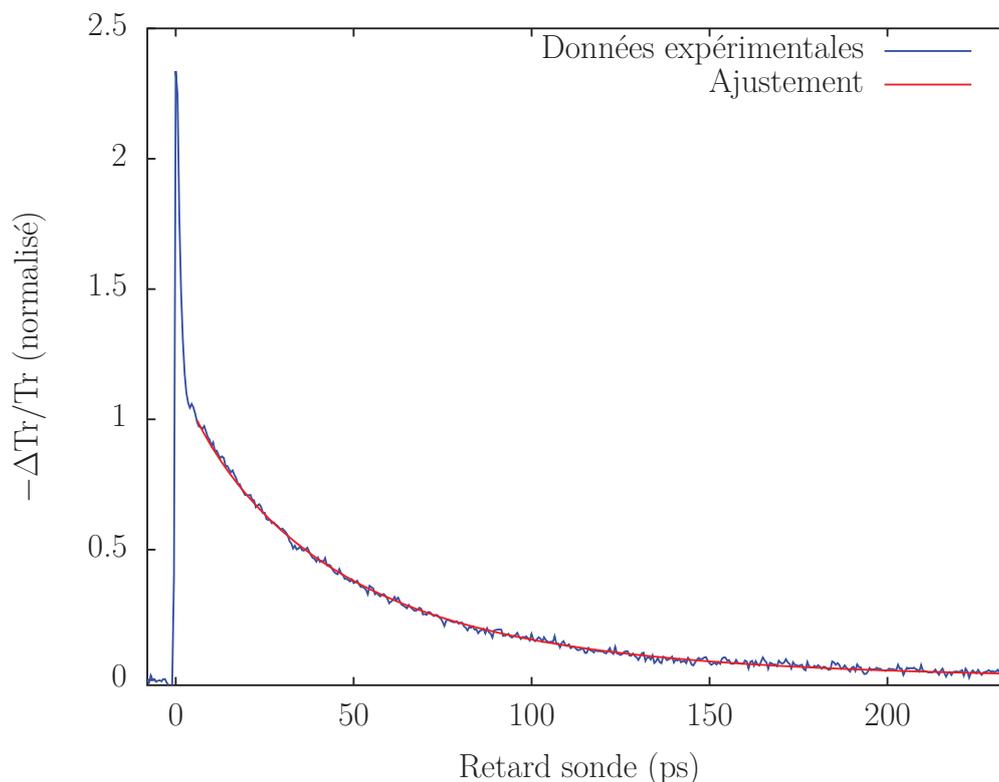


Figure 4.6 – Données expérimentales ajustées grâce à l'équation 4.12 pour un échantillon contenant des nanoparticules d'or de 9 nm de diamètre dans le verre #2. La longueur d'onde de sonde est de 890 nm et les paramètres d'ajustement sont $G=110 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et $\Lambda_m=0,71 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

L'extraction des paramètres thermiques a été effectuée tout d'abord à l'aide du modèle complet qui prend en compte les deux processus : la résistance thermique à l'interface et la diffusion de la chaleur dans la matrice (figure 4.6). La figure 4.7 montre le signal thermique extrait (après soustraction de la décroissance rapide aux temps courts) pour les mêmes nanoparticules mais cette fois-ci avec une tentative d'ajustement suivant les équations simplifiées (voir § 4.1.1b)) en ne considérant que la diffusion de la chaleur dans la matrice ou la résistance thermique à l'interface. Dans les deux cas, il est impossible de parvenir à un ajustement

correct du signal expérimental les profils temporels calculés et expérimentaux différant de façon importante. Il est donc nécessaire de tenir compte des deux processus pour expliquer le retour à l'équilibre thermique de la nanoparticule. Le modèle complet permet d'obtenir la conductance thermique à l'interface soit $G=110 \text{ MW.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et la conductivité thermique de la matrice soit $\Lambda_m=0,71 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le transfert d'énergie à l'interface domine la cinétique de refroidissement aux temps courts, alors que le second mécanisme devient dominant aux temps longs.

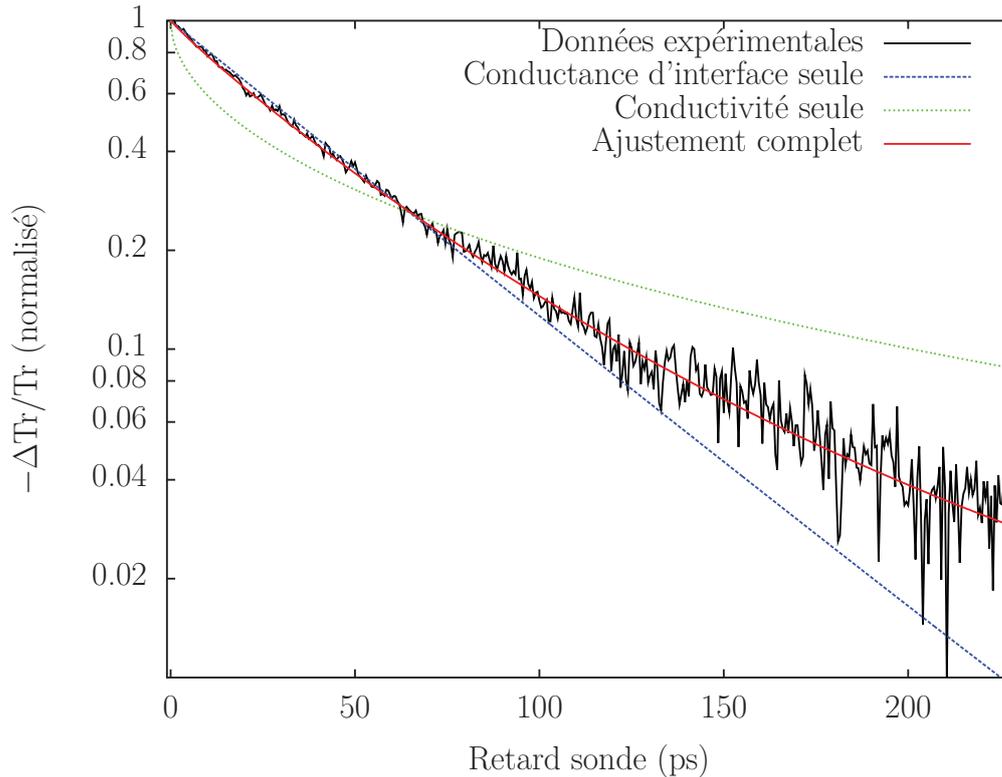


Figure 4.7 – *Dynamique de refroidissement : analyse avec les processus de conductance d'interface et/ou de diffusion dans la matrice. Pour obtenir un ajustement correct, il faut prendre en compte les deux processus. Un ajustement considérant soit la conductance d'interface soit la diffusion dans la matrice ne donne pas de résultat satisfaisant. Signal pompe-sonde obtenu sur un échantillon de nanoparticules d'or de 9 nm de diamètre dans le verre #2 à une longueur d'onde de sonde de 890 nm (échelle logarithmique).*

c) Extraction des paramètres thermiques G et Λ_m

Les expériences ont été menées en sondant tous les échantillons (tableau 4.2) loin du seuil des transitions interbandes et de la résonance plasmon de surface pour les nanoparticules d'argent, d'or et d'alliage. La prise en compte des deux processus de relaxation thermique s'est avérée nécessaire et a permis un ajustement correct pour l'ensemble des échantillons étudiés.

L'extraction des paramètres G , conductance thermique à l'interface et Λ_m conductivité du verre, a été effectuée en utilisant le modèle thermique (équation 4.12). Les résultats sont présentés sur la figure 4.8.

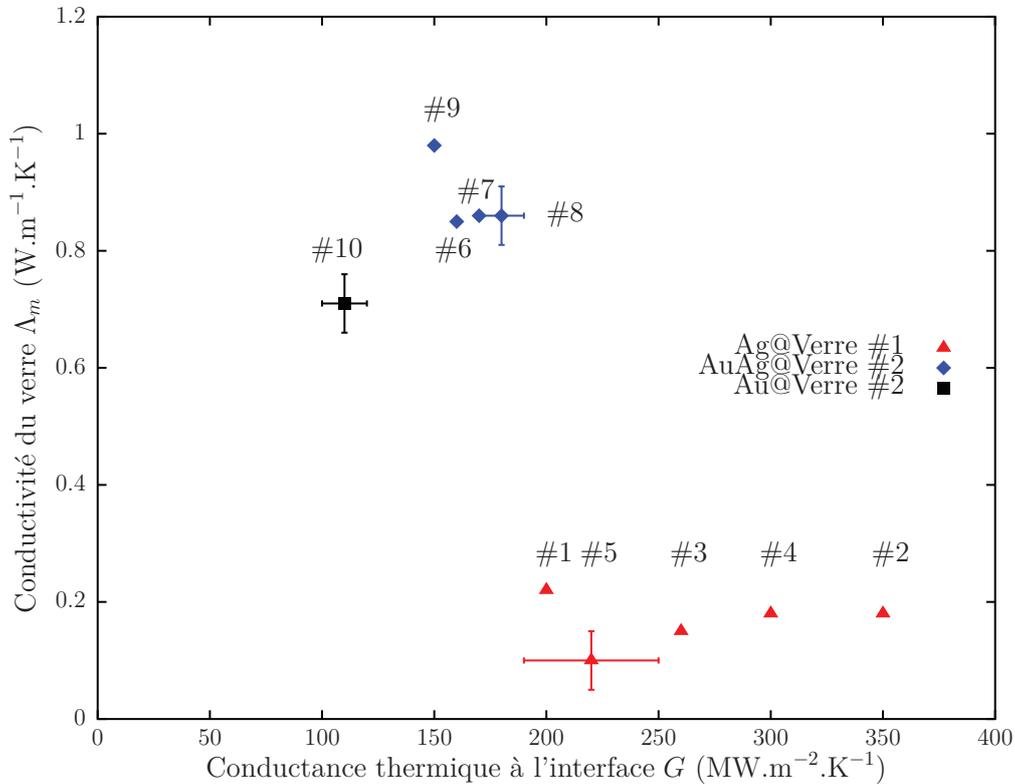


Figure 4.8 – Conductance d'interface et conductivité thermique des différents échantillons extraites à l'aide de l'équation 4.12. Les barres d'erreurs typiques sont montrées pour un échantillon de chaque série et proviennent de la procédure d'ajustement.

Ils montrent une dépendance systématique claire de ces paramètres vis-à-vis de la composition des échantillons. Les valeurs obtenues pour la conductivité de la matrice se répartissent en deux groupes distincts correspondant aux échantillons qui sont composés des verres #1 et #2. La conductivité thermique extraite pour le verre #1, environ 0,2 W.m⁻¹.K⁻¹, est en accord avec la conductivité attendue, entre 0,1 et 0,4 W.m⁻¹.K⁻¹, estimée à l'aide de la base de données SciGlass. Il en est de même avec la conductivité thermique du verre #2 : la valeur expérimentale, 0,8 W.m⁻¹.K⁻¹, étant en accord là aussi avec la valeur estimée de 0,8-0,9 W.m⁻¹.K⁻¹. Quelques échantillons présentent des valeurs inférieures ou supérieures qui peuvent être dues à leur condition de synthèse différentes (composition et bain différents).

L'extraction de la conductance thermique à l'interface permet de classer les trois types de matériaux : les nanoparticules d'argent (dans le verre #1), d'or (dans le verre #2) et d'alliage or-argent (dans le verre #2). Pour les nanoparticules d'alliage dans le verre #2, la dispersion

des valeurs de la conductance est inférieure à celle obtenue pour les nanoparticules d'argent dispersées dans le verre #1. Une partie de cette dispersion peut s'expliquer par des contacts différents entre les nanoparticules et la matrice pour la série des échantillons d'argent alors que le modèle thermique utilisé suppose un contact parfait entre la particule et la matrice.

La conductance thermique à l'interface dépend fortement de ce paramètre difficile à contrôler. Un contact imparfait a en effet été suggéré pour certains de ces échantillons par mesures résolues en temps à haute pression de l'amortissement de leur mode de respiration, un effet réduit lors de mesures à haute pression [?]. De plus, les échantillons d'argent n'ont pas tous été synthétisés au même moment ni avec des méthodes de synthèse identiques, ce qui peut entraîner une dispersion dans la qualité des contacts et par la suite dans les valeurs de la conductance thermique à l'interface obtenues.

d) Corrélation entre résistance thermique et impédances acoustiques

Pour quantifier la variation de la conductance thermique à l'interface en fonction des matériaux impliqués, nous avons reporté dans la figure 4.9 la résistance d'interface R_K , égale à $1/G$, des échantillons en fonction du rapport entre les impédances acoustiques des matériaux composant l'interface (le tableau 4.6 donne les paramètres des matériaux utilisés). Une relation de proportionnalité existe entre la résistance thermique à l'interface et le rapport des impédances acoustiques pour les trois familles d'échantillons étudiés (figure 4.9).

Matériau	ρ [kg.m ⁻³]	v_L [m.s ⁻¹]	Z [kg.m ⁻² .s ⁻¹]
Argent	10 490	3 650	38×10^6
Or	19 320	3 240	63×10^6
Alliage	12 000 - 13 580	3 580 - 3 507	$42,9 \times 10^6$ - $47,6 \times 10^6$
Verre #1	3 810	4 610	$17,6 \times 10^6$
Verre #2	2 970	5 020	$14,9 \times 10^6$

Table 4.6 – Paramètres intervenant dans le calcul de l'impédance acoustique $Z = \rho v_L$ pour différents matériaux. ρ : masse volumique. v_L : vitesse du son longitudinale.

Le modèle de désaccord acoustique (voir le § 4.1.2c)), implique que la résistance thermique à l'interface dépend du rapport entre les impédances acoustiques *via* le coefficient de transmission. De façon consistante, une dépendance similaire a déjà été prédite et observée pour le temps d'amortissement des oscillations mécaniques du mode fondamental des nanoparticules dans une matrice. Dans ce cas, il traduit le transfert de l'énergie mécanique du mode fondamental de vibration (phonons de plus basse énergie) [?]. Ces résultats suggèrent que le transfert d'énergie thermique (associé à l'ensemble des phonons) est gouverné par le

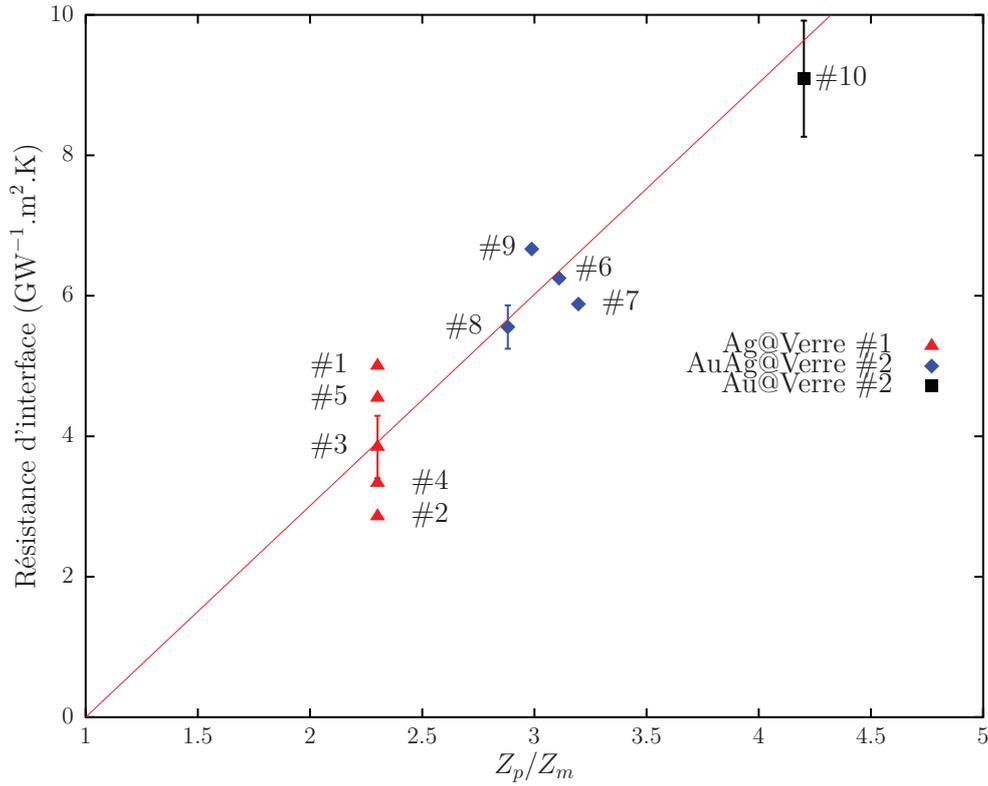


Figure 4.9 – Résistance thermique à l'interface en fonction du désaccord d'impédance acoustique entre les nanoparticules métalliques et la matrice environnante. Une tendance se dégage : une relation de proportionnalité entre R_K et Z_p/Z_m (ligne rouge).

même processus, ce qui serait en accord avec le modèle de désaccord acoustique (AMM). En revanche, le modèle DMM prédit une très faible dépendance dans la résistance thermique à l'interface entre les différents matériaux utilisés dans ces expériences [?].

Pour poursuivre l'investigation de l'évolution de la conductance thermique d'interface suivant les matériaux, il serait intéressant de modifier le désaccord des impédances acoustiques sur une gamme plus large en utilisant d'autre verre (alumine par exemple, où $Z_p/Z_m \approx 1$) ou en modifiant la nature de la matrice. Par exemple, pour des nanoparticules d'or dispersées dans de l'eau, le rapport des impédances acoustiques est de plusieurs dizaines. La dépendance de la conductance thermique d'interface avec la température initiale des échantillons peut également apporter des informations supplémentaires. Ce dernier point est discuté dans la section suivante.

4.3 Refroidissement à basse température

À basse température, la capacité thermique des matériaux dépend fortement de la température (voir la figure 4.10(a) et le chapitre 1 pour la capacité thermique des métaux [? ?] et la figure 4.10(b) pour la capacité thermique du verre #1). Les équations 4.4 et 4.5 s'écrivent alors sous une forme plus générale :

$$\frac{\partial T_p(t)}{\partial t} = -\frac{3G}{Rc_p(T_p(t))} [T_p(t) - T_m(R, t)] , \quad (4.23)$$

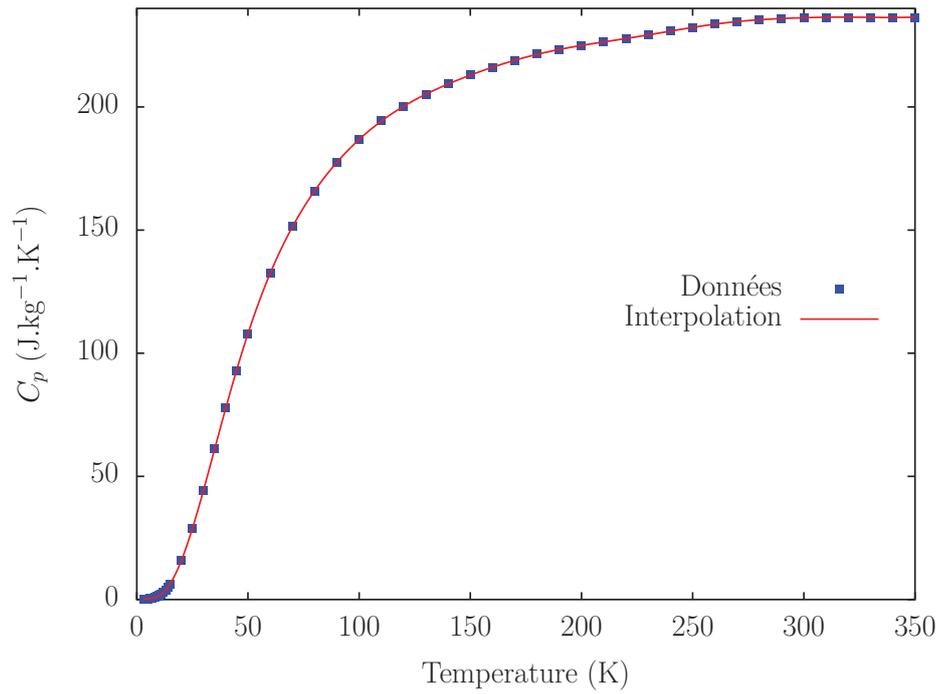
$$\frac{\partial T_m(r, t)}{\partial t} = \frac{\Lambda_m}{c_m(T_m(t))} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rT_m(r, t)] , \quad (4.24)$$

qui fait apparaître formellement ces dépendances pour les nanoparticules et la matrice environnante.

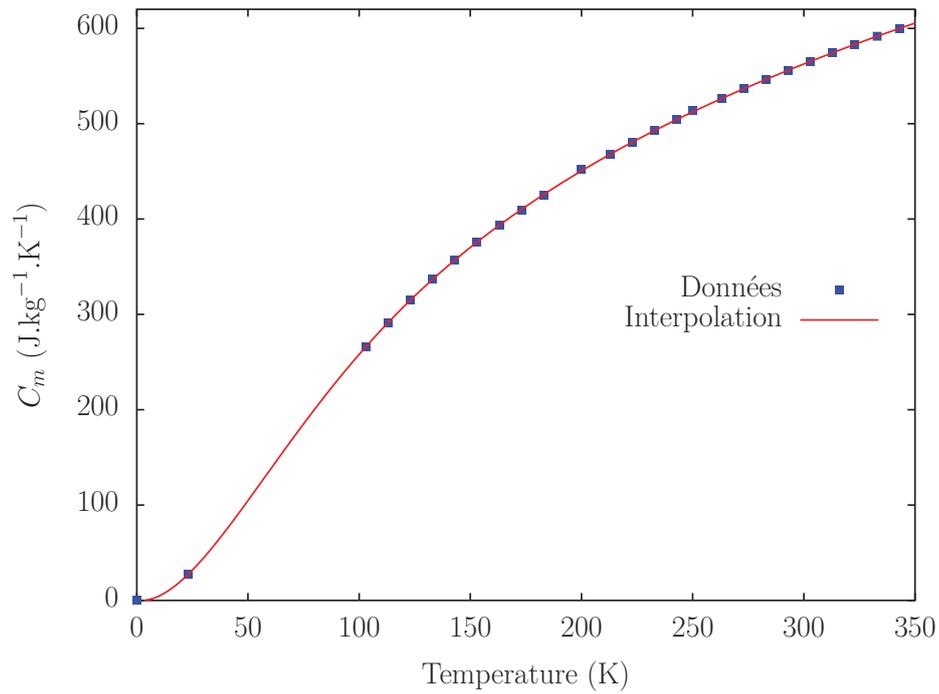
Si l'élévation de température ΔT_L de la nanoparticule est faible (c'est-à-dire suffisant faible pour négliger les variations en température de c_p et c_m au cours de la mesure), le modèle précédent est utilisable (équation 4.12 avec la température initiale T_0). Dans le cas contraire, la résolution complète du système d'équations 4.23 et 4.24 est nécessaire. Une approche itérative a alors été utilisée pour accéder à la dynamique de refroidissement. Elle consiste à fractionner la durée du refroidissement en petits intervalles temporels sur lesquels les capacités thermiques sont considérées constantes. À chaque étape, la température de la nanoparticule et de la matrice sont calculées avec les équations 4.12 et 4.13 avec les paramètres $c_p(T_p(t))$ et $c_m(T_m(t))$ calculés au pas temporel précédent. Ce processus itératif n'est acceptable que si la variation de la capacité thermique (et donc de température) entre un pas temporel et le suivant est faible.

4.3.1 Échantillon étudié et contexte de l'expérience

Les expériences ont été réalisées en collaboration avec l'Université Catholique de Brescia en Italie à l'aide de la technique pompe-sonde. Le montage expérimental est similaire à celui décrit dans le chapitre 2. Il comporte un cryostat, dans lequel se trouve le porte-échantillon, afin de contrôler la température initiale, T_0 , de l'échantillon. Le laser utilisé est un oscillateur titane-saphir avec un système de « cavity damping ». Cadencé à 540 kHz, il permet d'effectuer des mesures à une longueur d'onde de pompe de 400 nm et une longueur de sonde de 800 nm. La faible cadence de répétition du laser utilisé est un avantage car elle permet à la chaleur injectée par une impulsion de pompe d'être intégralement évacuée de l'échantillon avant l'impulsion suivante, et donc d'éviter une augmentation globale de la température de l'échantillon. L'effet, faible pour les études à température ambiante décrites précédemment, est critique pour les travaux à basse température où l'échauffement peut être important (pour une même quantité d'énergie déposée, à cause de la baisse de la capacité thermique) et où



(a) Capacité thermique massique de l'argent en fonction de la température.



(b) Capacité thermique massique du verre #1 en fonction de la température.

Figure 4.10 – Capacités thermiques massiques de l'argent (expérimentale) et du verre #1 (calculée grâce au logiciel SciGlass). Les ■ sont les données et les courbes sont les interpolations.

les propriétés thermiques des matériaux varient drastiquement avec la température.

L'échantillon étudié est composé de nanoparticules d'argent de 9 nm de diamètre dans le verre #1 (échantillon #4). Il fait partie de ceux étudiés précédemment à température ambiante à haute cadence et nos expériences ont permis d'extraire une conductance thermique de $300 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ (figure 4.8). La même expérience réalisée sur le système expérimental de Brescia conduit à une conductance thermique à l'interface de $280 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ en bon accord avec l'approche précédente.

Les expériences pompe-sonde ont été réalisées dans la gamme de température initiale comprise entre 5 et 300 K. La capacité thermique étant réduite à basse température une faible excitation énergétique est nécessaire. Un compromis a donc été trouvé entre la perturbation de la température des nanoparticules et le rapport signal sur bruit des mesures expérimentales. La réduction de la cadence de répétition conduit à un rapport signal sur bruit plus faible que lors des expériences menées à Lyon. Il conduit à une plus grande incertitude sur l'extraction des paramètres thermiques. De plus, ceux-ci, notamment la conductance thermique à l'interface, sont des paramètres moyens couvrant l'exploration en température (sur une gamme allant de T_L , la température maximale atteinte par la particule suite à l'absorption de l'impulsion laser, à T_0 , température initiale) de la nanoparticule. Pour une énergie par impulsion du laser constante (13 nJ à 300 K et 1,5 nJ pour les autres températures), l'échauffement maximum de la nanoparticule est donc, par exemple, $\Delta T = T_L - T_0$ de 61 K à 5 K et 17 K à 200 K. À température ambiante 300 K, cet échauffement est de 25 K à comparer à 3 K lors des mesures précédentes à haute cadence.

L'écart maximum de capacité thermique, $(C_p(T_L) - C_p(T_0))/C_p(T_0)$, lors de la mesure, est reporté sur la figure 4.11 en fonction de l'élévation maximale de la température des nanoparticules (estimée à l'aide de l'équation 4.3). Cet écart est élevé en dessous de 70 K, de l'ordre de 20%, ce qui rend peu fiable l'interprétation des résultats. Par la suite, seules les données expérimentales de la plage de température allant de 300-70 K seront donc exploitées.

4.3.2 Évolution de la résistance thermique en fonction de la température

a) Modèle thermique complet

Un exemple de signal expérimental à une température initiale de 200 K est présenté sur la figure 4.12. Les données sont reproduites avec la méthode itérative expliquée précédemment (§ 4.3) pour extraire la conductivité thermique et la résistance thermique d'interface R_K en fonction de la température du cryostat.

Les températures de la particule et de la matrice permettent d'estimer l'évolution au cours du temps du changement relatif des capacités thermiques à 70 K (figure 4.13). Leurs variations restent inférieures à 20% en accord avec l'analyse précédente.

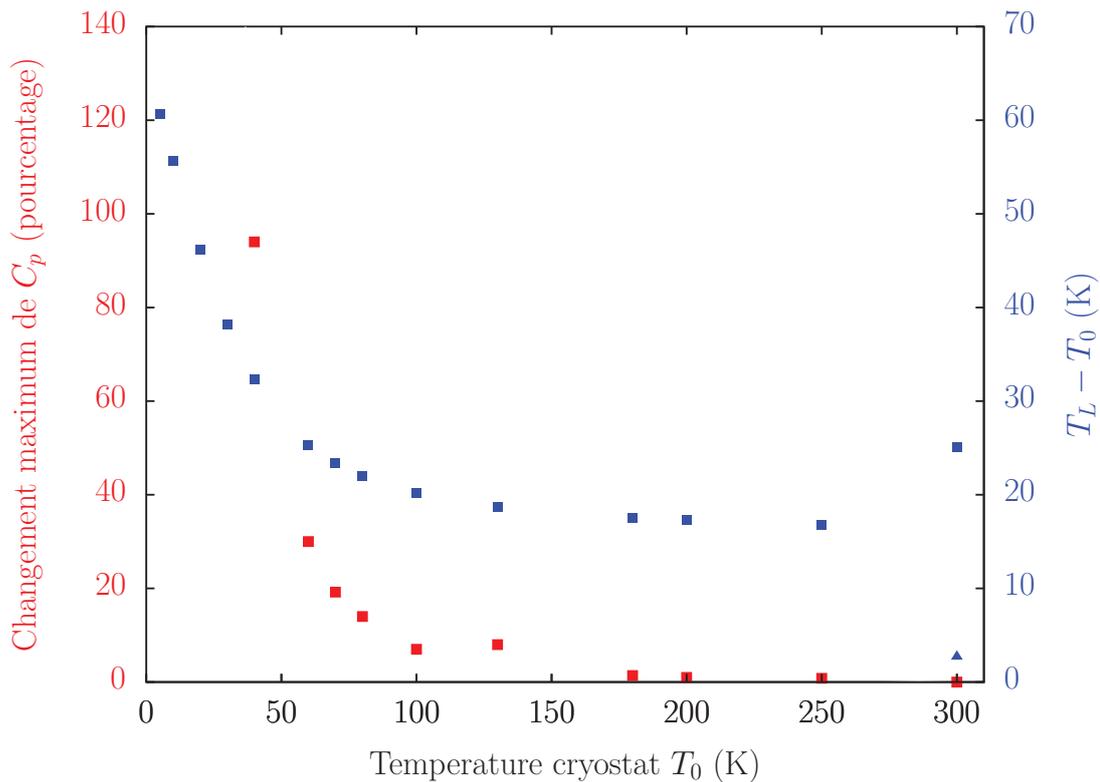


Figure 4.11 – Estimation calculée de la variation maximum de la capacité thermique (échelle de gauche en rouge) et de l'élévation de la température initiale de la nanoparticule (échelle de droite en bleu) à différentes températures initiales suite à l'absorption d'une impulsion laser. Les expériences menées à Brescia (■) ont une énergie par impulsion de 13 nJ à 300 K et de 1,5 nJ pour les autres températures initiales. Pour l'expérience menée à Lyon (▲), l'énergie par impulsion est de 0,4 nJ.

Les ajustements montrent une faible dépendance de la conductivité thermique du verre #1 en fonction de la température du cryostat avec cependant une forte incertitude expérimentale liée à un rapport signal sur bruit limité. La résistance d'interface augmente fortement quand la température initiale des échantillons diminue, passant de $3,5 \text{ GW}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}$ à 300 K à $6,5 \text{ GW}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}$ à 70 K (figure 4.14).

Son évolution est très proche de celle de l'inverse de la capacité thermique de l'argent en fonction de la température (normalisées à la valeur de la résistance thermique à l'interface mesurée à 300 K (courbe en pointillés bleu) ou mesurée à 70 K (courbe rouge), figure 4.14). Ceci est en accord avec les prédictions du modèle de Young et Maris (équation 4.15). En fait, on considère ici que seule la capacité thermique dépend de la température dans l'expression de la conductance thermique. D'une manière qualitative, la baisse de la température se traduit par une baisse de la population phononique et donc par une réduction de la capacité thermique des phonons. La transmission thermique à l'interface entre les deux matériaux

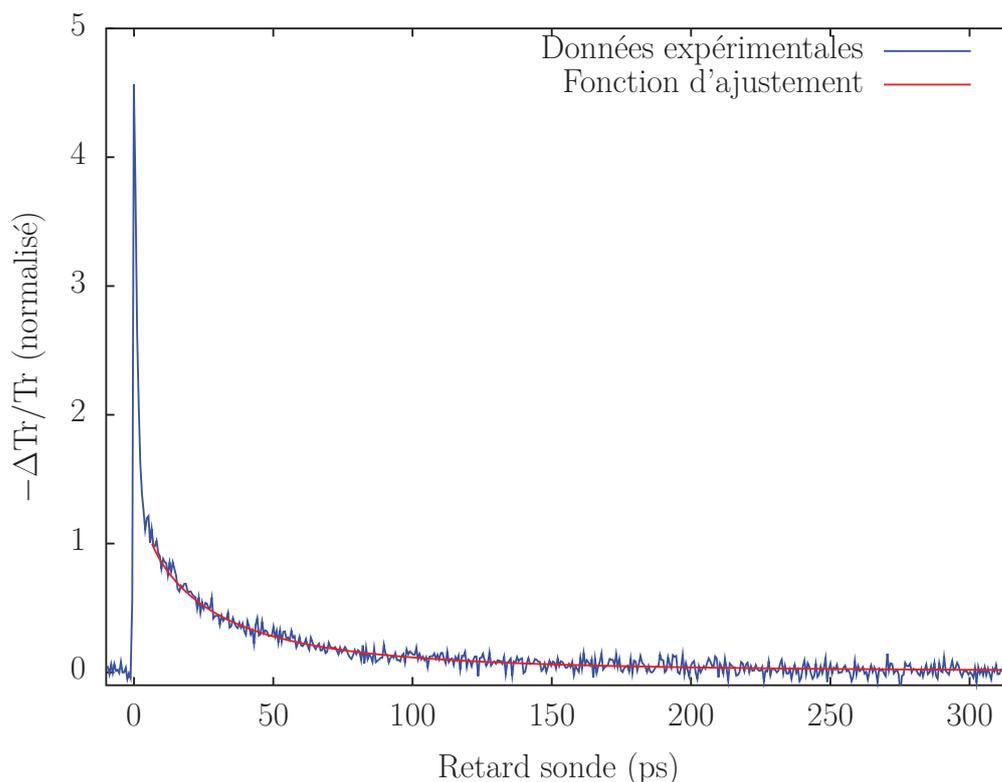


Figure 4.12 – Données expérimentales (courbe bleue) ajustées (courbe rouge) avec l'équation 4.12 pour un échantillon contenant des nanoparticules d'argent de 9,8 nm de diamètre dans le verre #1 à température du cryostat de 200 K. La longueur d'onde de sonde est de 800 nm et les paramètres déduits sont $G=220 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et $\Lambda_m=0,45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. L'élévation maximale de température de la nanoparticule est de 38 K.

diminue de façon corrélée, et donc la résistance à l'interface augmente. Un modèle quantitatif dans le cas de nanoparticules en matrice vitreuse reste cependant à développer.

b) Modèles simplifiés

L'extraction directe de la résistance d'interface avec le modèle thermique dépendant de la température (équation 4.12) peut être effectué dans un cas simplifié. L'analyse est faite en fixant les capacités thermiques de la particule et de de la matrice à leurs valeurs à la température initiale de l'échantillon T_0 (cas limite si on ne chauffe que très légèrement les nanoparticules). Cette analyse conduit à des valeurs de la résistance thermique d'interface comprises dans les barres d'erreurs tracées dans la figure 4.14 ce qui est en accord avec les valeurs de la résistance thermique à l'interface obtenues avec la méthode complète décrite précédemment.

Pour s'affranchir de la difficulté d'extraction précise de la conductivité thermique du verre, nous pouvons aussi considérer, en première approximation, que le refroidissement thermique

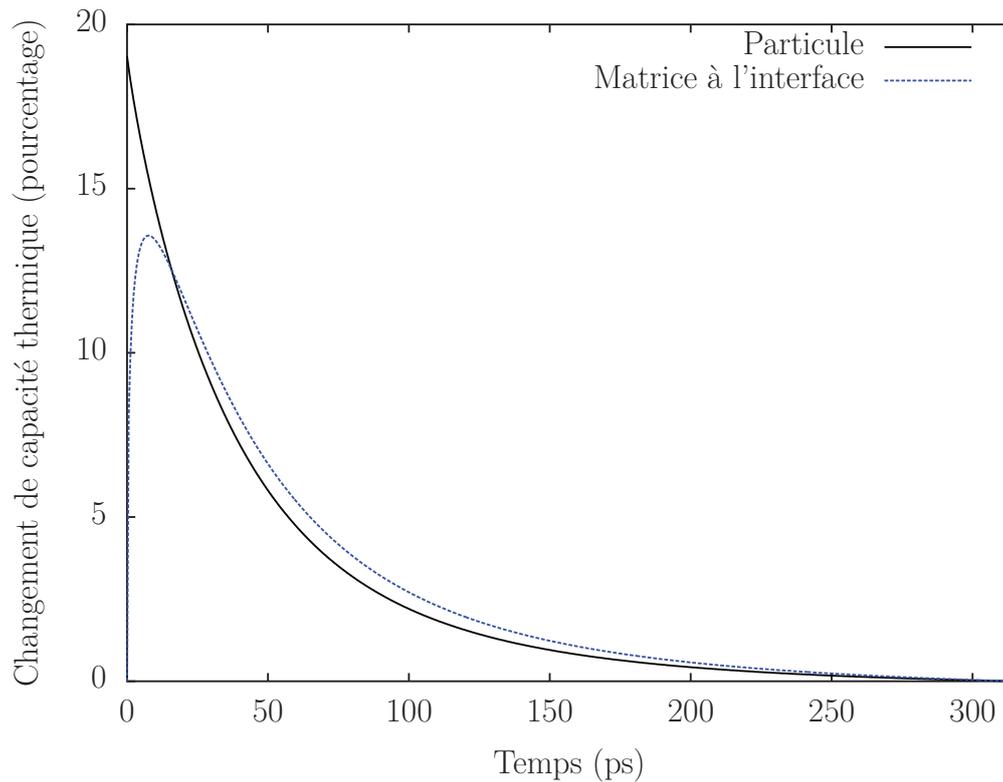


Figure 4.13 – Simulations de changement de capacité thermique de la nanoparticule et de la matrice (à l'interface) pour une température initiale de 70 K. La conductance a été extraite de l'ajustement des données et est égale à $150 \text{ MW.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

de la nanoparticule est gouverné seulement par la résistance d'interface. Dans ce cas, la décroissance prévue est exponentielle (équation 4.14). L'ajustement exponentiel de la cinétique aux temps courts (dominé par les effets d'interface, figure 4.7) permet d'estimer le temps de décroissance $\tau_i = Rc_p/3G_{\text{eff}}$ avec une conductance thermique à l'interface effective. Cette analyse alternative a également confirmé le résultat principal des paragraphes précédents, à savoir l'augmentation de la résistance thermique à l'interface avec la diminution de la température.

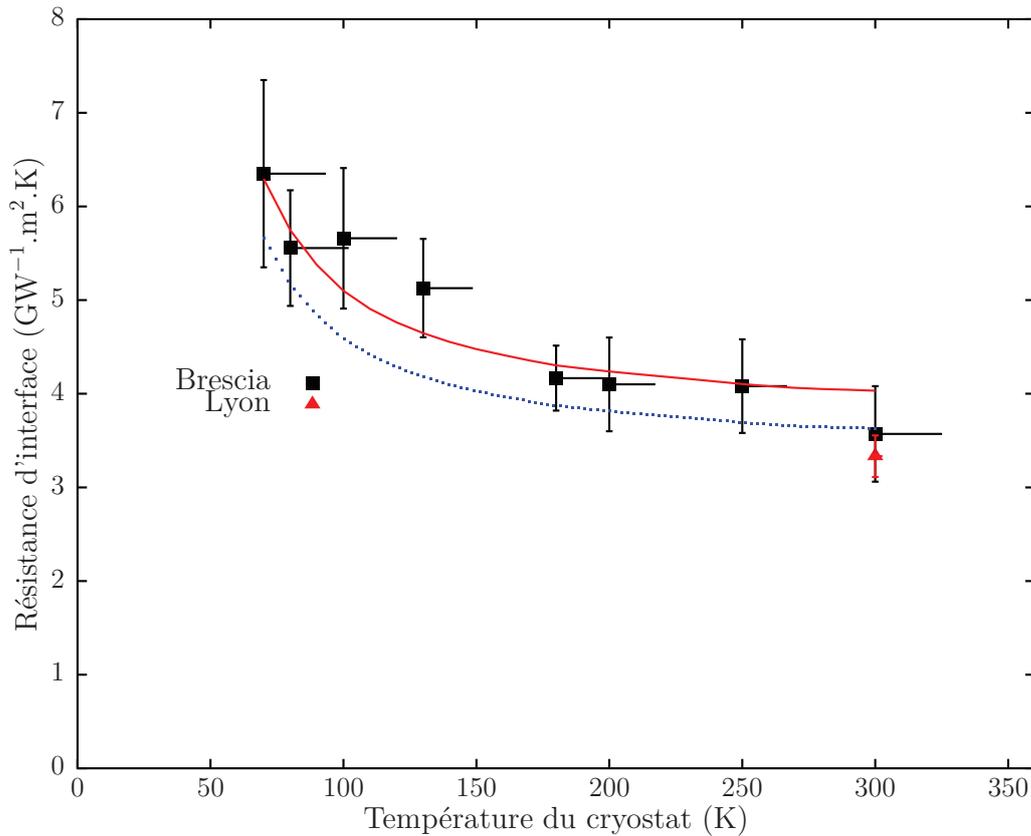


Figure 4.14 – Résistance thermique d'interface en fonction de la température du cryostat. Les barres horizontales indiquent l'exploration en température des nanoparticules reportées dans la figure 4.11. Les courbes représentent l'évolution de l'inverse de la capacité thermique de la nanoparticule en fonction de la température normalisées à la valeur de la résistance thermique à l'interface mesurée à 300 K (courbe en pointillés bleu) ou mesurée à 70 K (courbe rouge).

4.4 Conclusions et perspectives

La connaissance des phénomènes et des paramètres régissant la dissipation de la chaleur à l'échelle nanométrique est capitale d'un point de vue technologique et fondamental. Les paramètres clefs gouvernant celle-ci sont la conductivité thermique à l'échelle nanométrique et la résistance thermique d'interface, ou résistance de Kapitza, R_K . Nous nous sommes intéressés à cette résistance en effectuant des expériences optiques résolues en temps de type pompe-sonde dans des échantillons modèles composés de sphères métalliques dans une matrice vitreuse.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence la dépendance de la résistance thermique d'interface en fonction des matériaux qui composent les sphères métalliques et la matrice environnante. Cette dépendance montre une forte corrélation entre la résistance R_K

et le rapport des impédances acoustiques des matériaux. Dans un second temps, une étude en fonction de la température initiale de l'échantillon a permis de montrer que la résistance thermique d'interface augmente quand la température initiale diminue, de façon similaire à l'inverse de la capacité thermique des nanoparticules.

Les difficultés d'interprétation des résultats expérimentaux et d'extraction de la résistance thermique d'interface peuvent probablement être réduites par des expériences complémentaires. En effet, l'implication de deux processus (résistance thermique à l'interface et diffusion de la chaleur dans la matrice) complique l'analyse des données expérimentales. Pour s'affranchir de cette situation, une des solutions serait d'étudier des échantillons composés de nanoparticules métalliques dans une matrice hautement conductrice de chaleur (comme le saphir). Dans ce cas, le refroidissement sera uniquement contrôlé par la résistance thermique à l'interface. De plus, cette résistance thermique dépendant de la qualité de l'interface, faire des expériences sur des nanoparticules individuelles supprimerait l'inhomogénéité des contacts à l'interface entre les deux matériaux. Enfin, comparer en détail l'évacuation de l'énergie thermique avec l'évacuation de l'énergie acoustique (à travers l'amortissement des vibrations mécaniques, voir le chapitre 3) renseignerait sur la qualité du contact et permettrait d'établir un lien entre l'amortissement d'un mode de vibration mécanique d'une fréquence bien définie, avec le transfert thermique, dû à l'ensemble des modes acoustiques.

Chapitre 5

Réponse optique linéaire d'un nano-bâtonnet d'or individuel

La réponse optique de nano-objets métalliques est dominée par de nouvelles résonances, les résonances plasmon de surface (RPS, chapitre 1), dont l'origine est reliée à un effet de champ local (exaltation locale de l'amplitude du champ électromagnétique) [1]. Le facteur de qualité de la RPS, défini comme le rapport entre sa position et sa largeur spectrale, détermine l'amplitude de cette exaltation dans et au voisinage de la nanoparticule. Il constitue donc un paramètre important pour de nombreuses applications, comme la diffusion Raman de type SERS [2] ou encore plus récemment la thérapie thermique assistée par plasmonique (PPTT) [3], et pour la connaissance des phénomènes physiques mis en jeu.

La dépendance en fréquence de la résonance plasmon de surface en fonction de la forme, du milieu environnant ou encore du métal, a été largement étudiée au cours de ces 20 dernières années [4, 5, 6]. En revanche, l'étude de la largeur spectrale est beaucoup moins développée car sa valeur intrinsèque est difficile à déterminer. En effet, dans les mesures d'ensembles, la largeur spectrale est dominée par les effets inhomogènes (dispersion en forme ou en taille des nanoparticules). Bien que des résultats aient été obtenus sur l'évolution de la RPS avec la taille des particules [1, 7], la quantification de cet effet reste délicate. Seule l'étude de nanoparticules individuelles permet de supprimer ces effets inhomogènes [8, 9, 10].

En particulier, des études récentes menées dans l'équipe sur des nano-sphères d'argent individuelles enrobées de silice ont permis de quantifier l'évolution de la largeur spectrale de la RPS avec la diminution du rayon des nano-sphères [8]. Cet effet d'origine quantique a été calculé par Kubo et est dû à l'apparition de transitions optiques permises entre états d'énergie quantifié du métal confiné [7]. D'un point de vue classique, la présence de la surface permet la conservation du vecteur d'onde lors de l'absorption d'un photon et augmente le taux de collision global à travers un terme supplémentaire qui prend en compte les collisions des électrons avec la surface. Une modélisation théorique plus complète a permis de caractériser l'influence de la matrice sur l'évolution du taux de collision [11].

Au cours de ma thèse, nous avons étendu ces études à des particules de type bâtonnet pour analyser l'influence de la forme sur la largeur de la RPS. Dans le cas de l'or, le décalage spectral de la RPS longitudinale vers la partie rouge du spectre, la sépare des transitions interbandes. Contrairement au cas des nano-sphères d'or [10], elle présente donc une forme de raie quasi-Lorentzienne et sa largeur peut être déterminée précisément. Celle-ci avait été étudiée précédemment par microscopie à champ sombre mais sur des nano-bâtonnets individuels stabilisés par des surfactants [12]. Ceux-ci modifient la surface des particules et donc la largeur intrinsèque de la RPS, rendant difficile la comparaison à des modélisations théoriques [13]. Nous avons étudié la largeur de la RPS de nano-bâtonnets d'or individuels encapsulés dans une coquille de silice. Les mesures ont été réalisées avec la technique de la Spectroscopie à Modulation Spatiale (voir chapitre 2) qui permet de plus de déterminer la taille pour chaque nano-bâtonnets. Dans la première partie de ce chapitre, l'origine de l'évolution de la largeur spectrale de la RPS avec la taille de nano-sphères et de particules non sphériques est brièvement discutée. L'approche expérimentale ainsi que les résultats obtenus seront ensuite décrits.

5.1 Amortissement de la résonance plasmon de surface

Comme pour toute excitation, l'amortissement de la RPS est dû à deux processus physique différents. L'un, radiatif ($\Gamma_{\text{RPS}}^{\text{Rad}}$), correspond à l'émission d'un photon à la fréquence de la RPS. L'autre, non radiatif ($\Gamma_{\text{RPS}}^{\text{NRad}}$), fait intervenir un dépôt d'énergie dans le milieu et donc des transitions entre états électroniques (figure 5.1). Le taux d'amortissement global de la RPS peut donc se mettre sous la forme :

$$\Gamma_{\text{RPS}}^{\text{Tot}} = \Gamma_{\text{RPS}}^{\text{NRad}} + \Gamma_{\text{RPS}}^{\text{Rad}} . \quad (5.1)$$

5.1.1 Grandes nanoparticules : amortissement radiatif

L'amortissement radiatif est dû à la rémission de lumière par la nanoparticule à la fréquence de la RPS [14]. Son efficacité dépend donc de la section efficace de diffusion de la nanoparticule et augmente avec leur taille pour devenir dominant aux grandes tailles ($\gtrsim 30$ nm). D'origine électromagnétique, il est inclus dans la théorie de Mie et conduit à un terme d'amortissement proportionnel au volume.

Dans le cas des ellipsoïdes, la largeur de la RPS longitudinale peut être calculée en fonction de leur volume en utilisant la théorie de Mie généralisée. Les résultats sont illustrés figure 5.2 pour des sphéroïdes prolates d'or de différents rapport d'aspect η dans une matrice de silice ($n_m = 1,46$). La largeur de la RPS augmente linéairement avec le volume de la particule dans la gamme de taille modélisée. Ceci traduit une contribution radiative proportionnelle

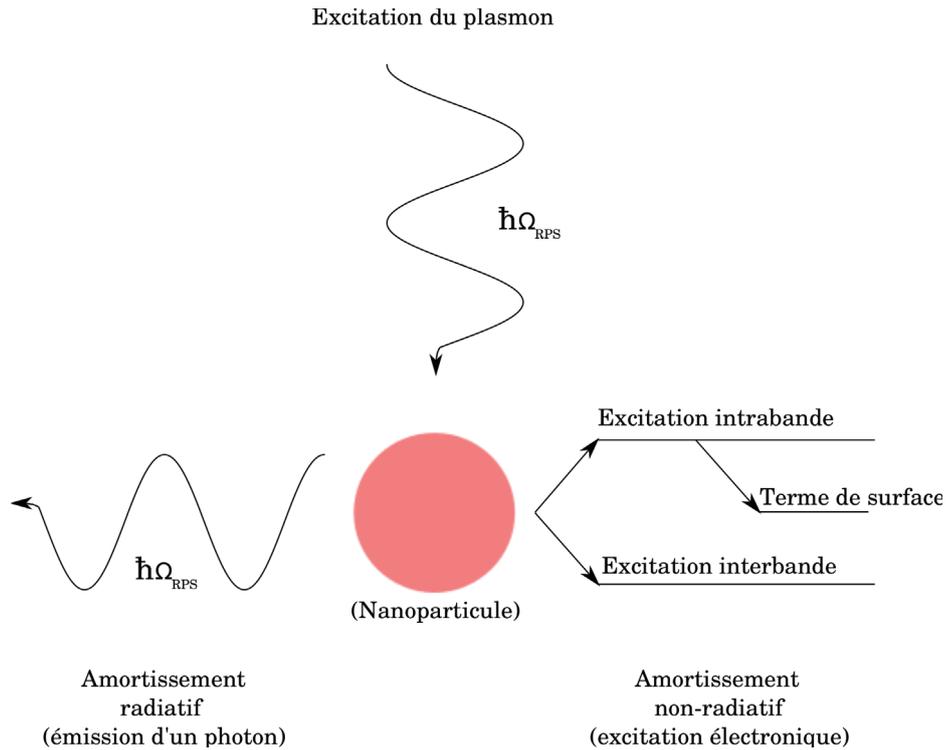


Figure 5.1 – Schéma simpliste afin de représenter les différents termes de l'amortissement de la RPS.

au volume. Le coefficient de proportionnalité dépend du rapport d'aspect en passant de $8,6 \times 10^{-4} \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-3}$ pour $\eta = 3$ à $4,3 \times 10^{-4} \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-3}$ pour $\eta = 5$.

L'amortissement radiatif peut donc s'écrire [14, 16] :

$$\Gamma_{\text{RPS}}^{\text{Rad}} = \kappa(\eta)V , \quad (5.2)$$

où $\kappa(\eta)$ est le coefficient de proportionnalité dépendant du rapport d'aspect.

À petite taille, la contribution de l'amortissement radiatif devient négligeable, la largeur à mi-hauteur converge alors vers sa valeur intrinsèque due au terme non radiatif sauf pour $\eta = 2$ où le déplacement spectral de la RPS se traduit par une modification de sa largeur aux petites tailles (du à la variation de Γ^{NRad}). La RPS se rapproche alors spectralement des transitions interbandes ce qui ajoute un canal de désexcitation pour la RPS et donc augmente son amortissement.

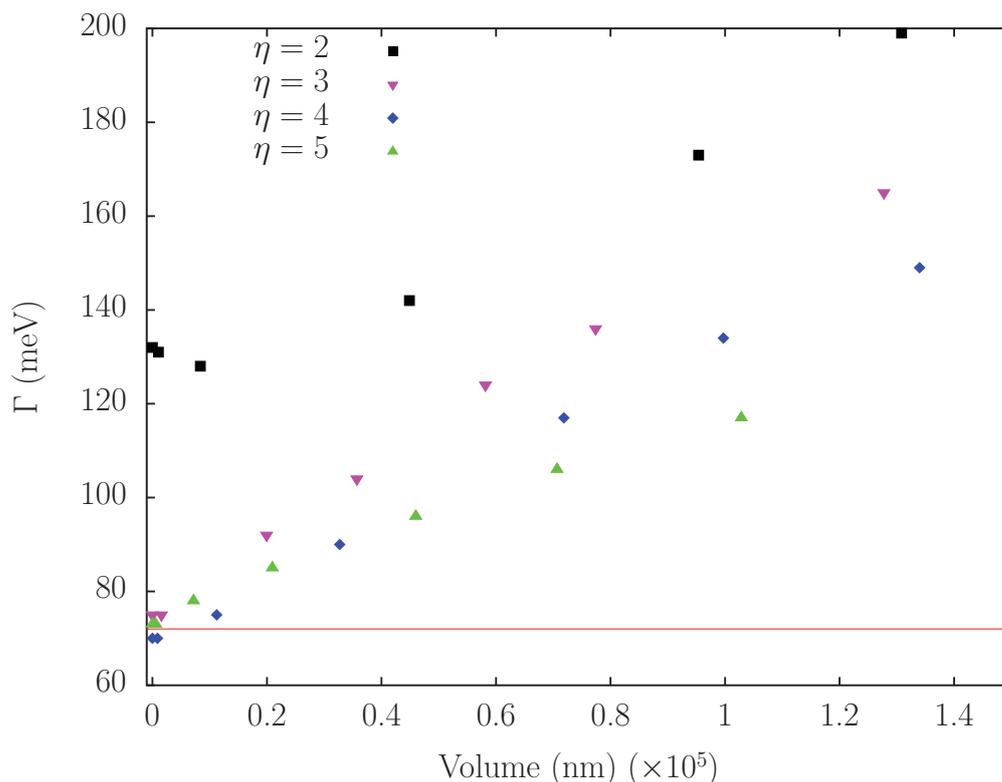


Figure 5.2 – Largeur à mi-hauteur de la RPS longitudinale pour des sphéroïdes prolates d’or de différents rapport d’aspect. La ligne rouge indique le terme d’amortissement du métal massif (~ 75 meV). Simulations effectuées avec la théorie de Mie dans une matrice de silice ($n_m = 1,46$) sans terme de surface $g_s = 0$, avec les tables de Johnson et Christy [15].

5.1.2 Petites nanoparticules : amortissement non radiatif

L’amortissement non radiatif est proportionnel à la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal. Il comporte plusieurs contributions dues aux collisions électroniques dans la bande de conduction et aux transitions interbandes. Lorsque la RPS est bien séparée spectralement des transitions interbandes, ce second mécanisme est négligeable et la contribution intrabande domine. C’est le cas des nano-sphères d’argent ou des nano-bâtonnets d’or. La largeur de la RPS est alors déterminée par le taux de collision électronique (Γ'_{RPS}) comme nous l’avons vu au chapitre 1.

Lorsque la taille d’une nanoparticule est de l’ordre du libre parcours moyen des électrons, une contribution due aux surfaces doit être introduite :

$$\Gamma'(\Omega_{\text{RPS}}) = \Gamma'_{\text{RPS}} = \Gamma_{\text{RPS}}^{\text{D}} + \Gamma_{\text{RPS}}^{\text{Surf}} . \quad (5.3)$$

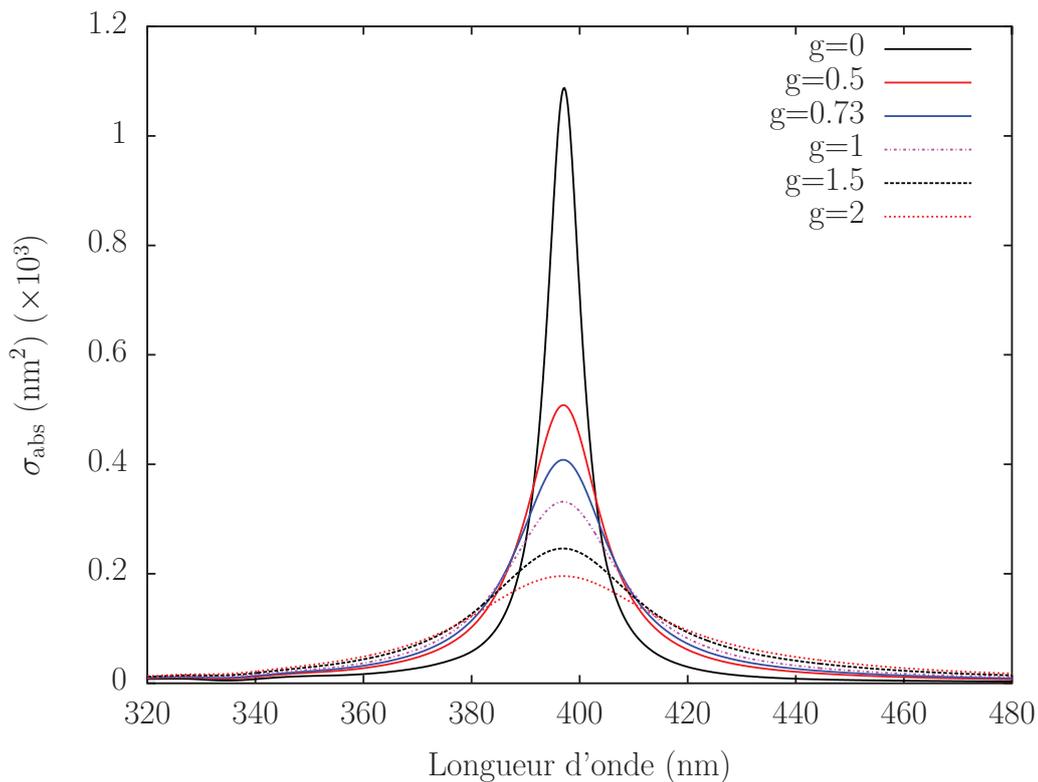


Figure 5.3 – Effet de la valeur du facteur g_s sur la RPS pour une nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre dans une matrice de silice ($n_m = 1.46$). La constante diélectrique de l'argent mesurée par Johnson et Christy a été utilisée [15].

Dans le cas des nano-sphères, ce terme additionnel s'exprime par :

$$\Gamma_{\text{RPS}}^{\text{Surf}}(R) = g_s \frac{v_F}{R}. \quad (5.4)$$

Il conduit à un élargissement spectral de la RPS avec la réduction de taille, comme illustré sur la figure 5.3 pour différentes valeurs du facteur g_s pour une nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre dans une matrice de silice. La détermination expérimental du facteur g_s a été réalisée dans des nano-sphères individuelles d'argent encapsulées dans une coquille de silice donnant $g_s = 0,7$ [8].

Peu de résultats existent pour des nano-objets non sphériques pour lesquels l'impact de la taille sur la largeur de la RPS reste à déterminer. En particulier, le développement de théories quantiques dans le cadre d'une symétrie non sphérique reste à réaliser.

Une approche purement géométrique (modèles de type « billard ») peut être utilisée pour estimer la probabilité de collision d'un électron avec la surface [17]. Cette approche considère un mouvement balistique des électrons et une réorientation aléatoire de leur trajectoire après leur collision avec la surface. Dans ce cas, le libre parcours moyen effectif, pour une particule

de forme quelconque, est [17] :

$$L_{\text{eff}} = \frac{4V}{S} , \quad (5.5)$$

avec V le volume de particule et S sa surface.

a) Cas d'une sphère

Pour une sphère de rayon R , le libre parcours moyen effectif est égale à $4R/3$. La largeur de la RPS, ou le taux de collisions électroniques à la fréquence Ω_{RPS} , d'une nanoparticule prend alors la forme :

$$\Gamma'_{\text{RPS}} = \Gamma_{\text{RPS}}^{\text{D}} + A \frac{v_F}{L_{\text{eff}}} , \quad (5.6)$$

où A est une constante dont la valeur est proche de l'unité ($A = 4g_s/3$).

b) Cas d'un sphéroïde

Le volume V et la surface S d'un sphéroïde prolata de longueur L et de diamètre D (voir figure 5.4(a)) sont donnés par :

$$V = \frac{1}{6}\pi D^2 L \quad \text{et} \quad S = \frac{\pi D}{2}(D + L\Upsilon(e)) , \quad (5.7)$$

avec

$$\Upsilon(e) = \frac{\arcsin e}{e} . \quad (5.8)$$

$\eta = L/D$ est le rapport d'aspect et $e = \sqrt{1 - \eta^{-2}}$ est l'excentricité (voir chapitre 1 et l'équation 1.66).

En utilisant les équations 5.5 et 5.7, on peut exprimer le libre parcours moyen effectif pour un sphéroïde prolata :

$$L_{\text{eff}} = \frac{4}{3} \frac{D}{(\eta^{-1} + \Upsilon(e))} . \quad (5.9)$$

Pour un nano-bâtonnet, dont la géométrie est plus proche des nano-objets synthétisés (un cylindre de longueur H et de diamètre D avec deux demi-sphères de rayon $D/2$, voir figure 5.4(b)), le libre parcours moyen effectif est :

$$L_{\text{eff}} = \frac{D(\eta - 1/3)}{\eta} . \quad (5.10)$$

La figure 5.5 présente l'évolution de la fonction L_{eff} en fonction des deux paramètres géométriques L et D dans la gamme de taille de nos études. L_{eff} dépend essentiellement de D qui est la petite longueur. D'une manière plus rigoureuse $L_{\text{eff}} \xrightarrow{\eta \rightarrow +\infty} 8D/3\pi$, si l'on considère un sphéroïde prolata (équation 5.9), et $L_{\text{eff}} \xrightarrow{\eta \rightarrow +\infty} D$, si l'on considère un nano-bâtonnet (équation 5.10).

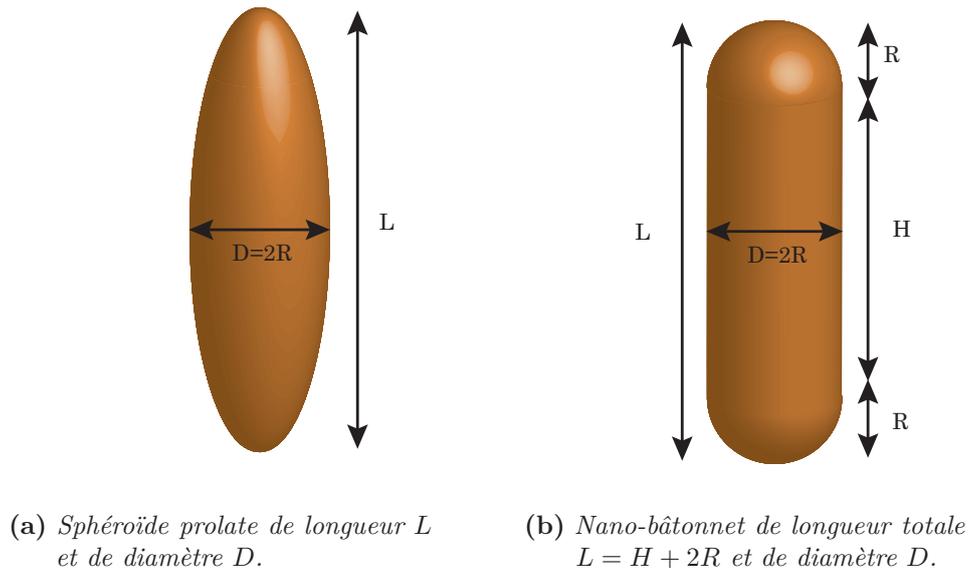


Figure 5.4 – Les deux géométries considérées. (a) : sphéroïde prolate. (b) : nano-bâtonnet.

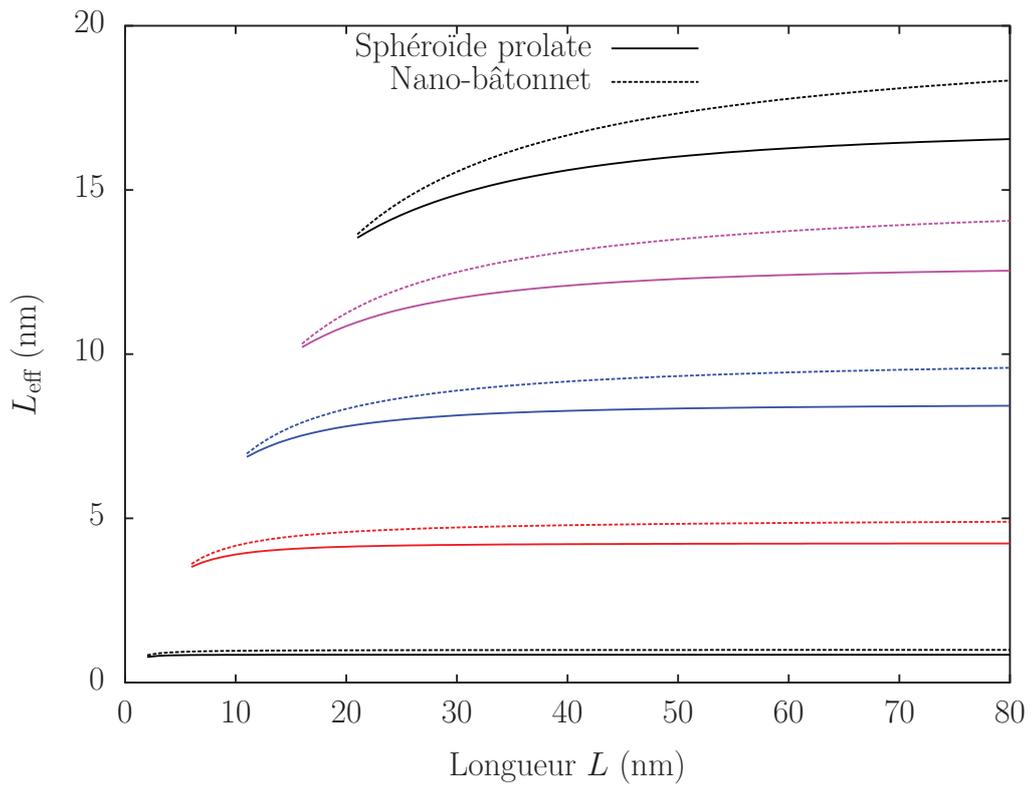


Figure 5.5 – Évolution de L_{eff} en fonction de la longueur d'un sphéroïde prolate (ligne pleine) ou d'un nano-bâtonnet (ligne pointillée) pour des diamètres croissants de bas en haut : 1, 5, 10, 15 et 20 nm.

5.2 Échantillons étudiés

Pour étudier l'influence d'une forme non sphérique sur la dépendance en taille du taux de collisions électroniques, nous avons étudié des nano-bâtonnets d'or entourés d'une coquille de silice. Ce système de type cœur-coquille permet d'une part de mieux contrôler l'état de surface du cœur et, d'autre part, d'obtenir un environnement diélectrique mieux défini.

5.2.1 Synthèse des nano-bâtonnets d'or

La synthèse des échantillons a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Vigo en Espagne. Brièvement, la synthèse de nano-bâtonnets d'or se déroule suivant la méthode de la croissance assistée par précurseurs dans une solution aqueuse de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) [18]. Les précurseurs d'or sont synthétisés par le mélange d'une solution aqueuse de HAuCl_4 avec une solution de CTAB, puis en ajoutant une solution de NaBH_4 pour obtenir une solution de nano-sphères d'or. Elle est ensuite mélangée avec une solution de croissance contenant du HAuCl_4 , du CTAB et du nitrate d'argent AgNO_3 [6, 18]. Ce mélange produit des nano-bâtonnets d'or, entourés de surfactants CTAB, dont le rapport d'aspect peut être ajusté en modifiant les concentrations relatives en précurseurs et nitrate d'argent ou encore en modifiant le pH.

Pour recouvrir les nano-bâtonnets d'or d'une couche de silice (SiO_2), on procède à un échange entre les surfactants CTAB et du poly(éthylène glycol)-thiol (PEG-SH). Le PEG permet de stabiliser les nano-bâtonnets dans l'éthanol alors que le SH permet la croissance de la couche de silice. Celle-ci est réalisée en ajoutant du tetraethoxylane (TEOS) [19, 20]. La couche de silice permet également d'éviter l'agrégation des nano-bâtonnets.

Cinq échantillons de nano-bâtonnets d'or recouverts d'une couche de silice (d'épaisseur environ 10 nm) ont été synthétisés. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 5.1. Les statistiques de taille ont été réalisées à partir d'images en microscopie électronique en transmission (MET) en prenant au minimum 50 particules. Un exemple d'image MET est donné figure 5.6 pour l'échantillon #1.

Échantillon	Longueur [nm]	Diamètre [nm]	Rapport d'aspect
#1	$31,8 \pm 3,3$	$8,7 \pm 0,8$	$3,7 \pm 0,5$
#2	$43,5 \pm 7,7$	$9,0 \pm 1,0$	$4,9 \pm 0,8$
#3	$46,9 \pm 5,6$	$15,5 \pm 2,7$	$3,1 \pm 0,5$
#4	$48,4 \pm 4,0$	$17,4 \pm 2,6$	$2,8 \pm 0,4$
#5	$72,9 \pm 10,0$	$21,9 \pm 2,0$	$3,3 \pm 0,4$

Table 5.1 – Liste des échantillons synthétisés de nano-bâtonnets d'or.

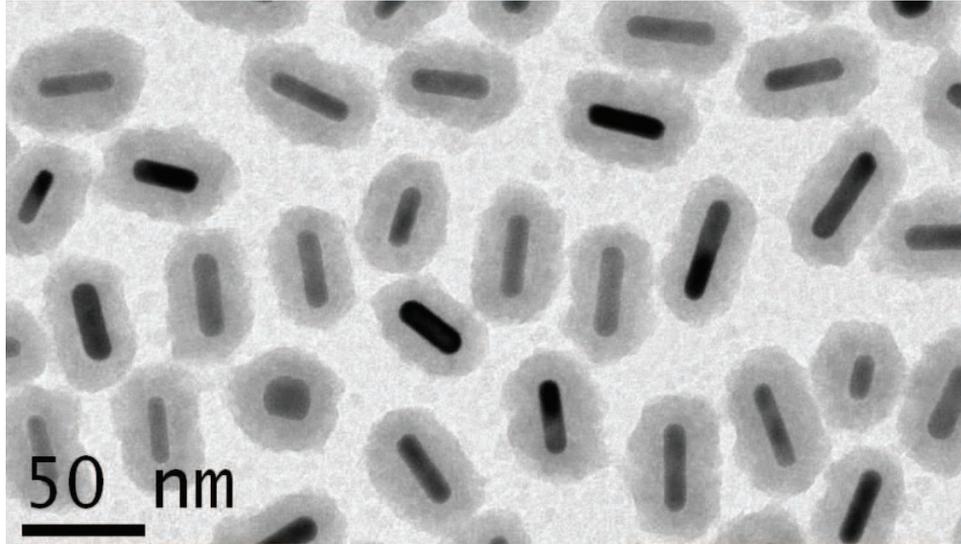


Figure 5.6 – Image en microscopie électronique en transmission (MET) pour l'échantillon #1.

5.2.2 Caractérisation optique d'ensemble des nano-bâtonnets d'or

Une caractérisation optique préliminaire des échantillons a été effectuée en mesurant leur spectre d'absorption dans le domaine spectral allant du proche ultra-violet au proche infrarouge (figure 5.7).

Ils montrent deux résonances plasmon de surface. Celle autour de 500 nm est due d'une part à la RPS transverse des nano-bâtonnets et, d'autre part, à la contribution des objets sphériques présents dans la solution. La résonance dans la partie rouge et proche infrarouge du spectre, dont la position dépend du rapport d'aspect, est due à la RPS longitudinale des nano-bâtonnets (chapitre 1). La position de ces résonances est en accord avec les tailles mesurées à condition de prendre un indice de la matrice compris entre celui de la coquille de silice et celui de l'éthanol. En effet, la taille de la coquille n'est pas suffisamment grande pour les isoler optiquement de l'extérieur [21, 22]. L'indice de réfraction extérieur ressenti par le cœur métallique est donc un indice moyen entre celui de la silice ($n = 1,46$) et celui de l'éthanol ($n = 1,36$).

Les valeurs de la largeur de la RPS longitudinale pour les différents échantillons sont reportées dans le tableau 5.2. Malgré la large gamme de taille couverte par les différents échantillon, aucune tendance claire ne se dégage, la largeur mesurée étant dominée par les effets inhomogènes. En effet, Le spectre mesuré correspond à la moyenne des réponses des nano-bâtonnets individuels, dont la position spectrale de la RPS varie avec leur rapport d'aspect. Pour s'affranchir de ces effets, il est donc nécessaire de travailler avec des nano-bâtonnets individuels.

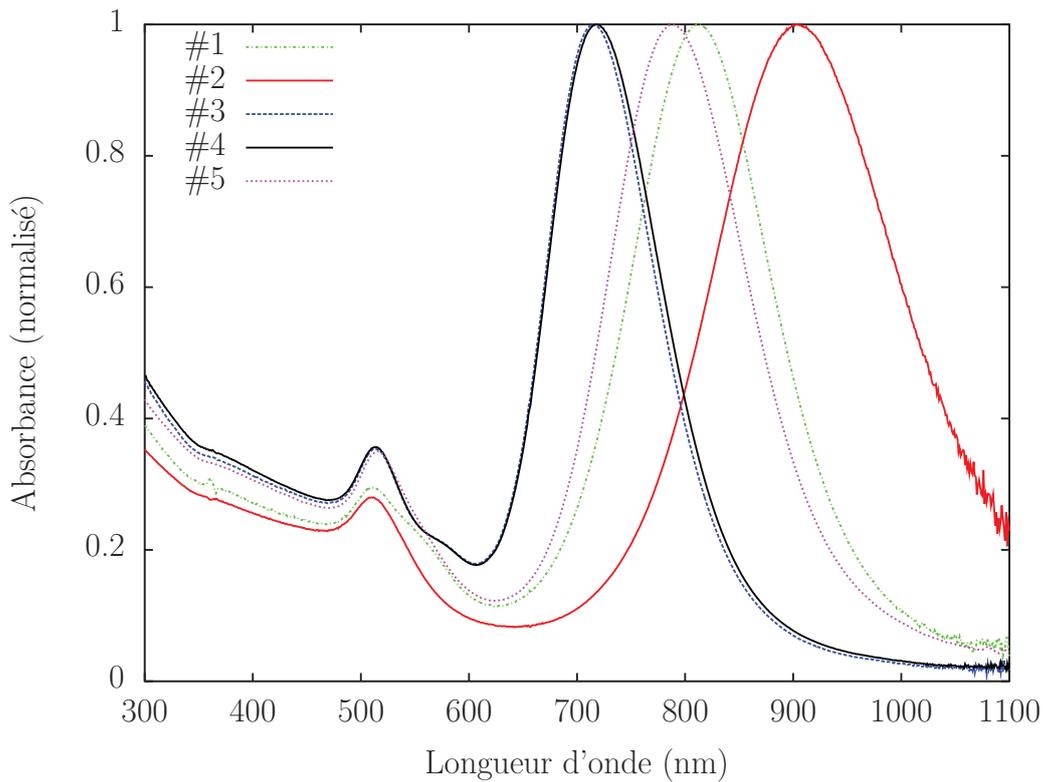


Figure 5.7 – Mesures d'absorption d'ensemble sur les différentes solutions de nano-bâtonnets d'or.

Échantillon	Largeur à mi-hauteur [meV]
#1	300
#2	315
#3	305
#4	300
#5	310

Table 5.2 – Largeur à mi-hauteur mesurée à l'aide des spectres d'absorption d'ensembles des différents échantillons synthétisés.

5.3 Spectroscopie linéaire de nano-bâtonnets individuels

La technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale (voir chapitre 2) a été utilisée pour repérer puis mesurer le spectre d'absorption de nano-bâtonnets individuels.

5.3.1 Préparation des échantillons

Comme nous l'avons vu, la couronne de silice des nano-bâtonnets d'or n'est pas assez épaisse pour les isoler optiquement de l'extérieur. Pour assurer un environnement optique uniforme et identique pour toutes les nanoparticules, elles ont été dispersées dans un polymère. Pour cela, après dilution, du polyvinyle alcool (PVOH ou PVA d'indice $n \approx 1,5$ [23] à 1%) est ajouté à la solution initiale. Son dépôt par *spin-coating* sur un substrat de silice crée un film de PVOH contenant des nano-bâtonnets d'or suffisamment dilués pour les étudiés individuellement. Ce procédé permet d'assurer un environnement diélectrique quasiment homogène pour les nano-bâtonnets avec un indice optique proche de celui de la coquille en silice.

5.3.2 Étude en polarisation d'un nano-bâtonnet individuel

Une cartographie de l'échantillon est initialement effectuée à une longueur d'onde dans la zone spectrale attendue pour la résonance plasmon de surface longitudinale (≈ 800 nm) avec une polarisation circulaire. Cette première étape nous permet de sélectionner les nano-objets dont l'absorption est significative à cette longueur d'onde.

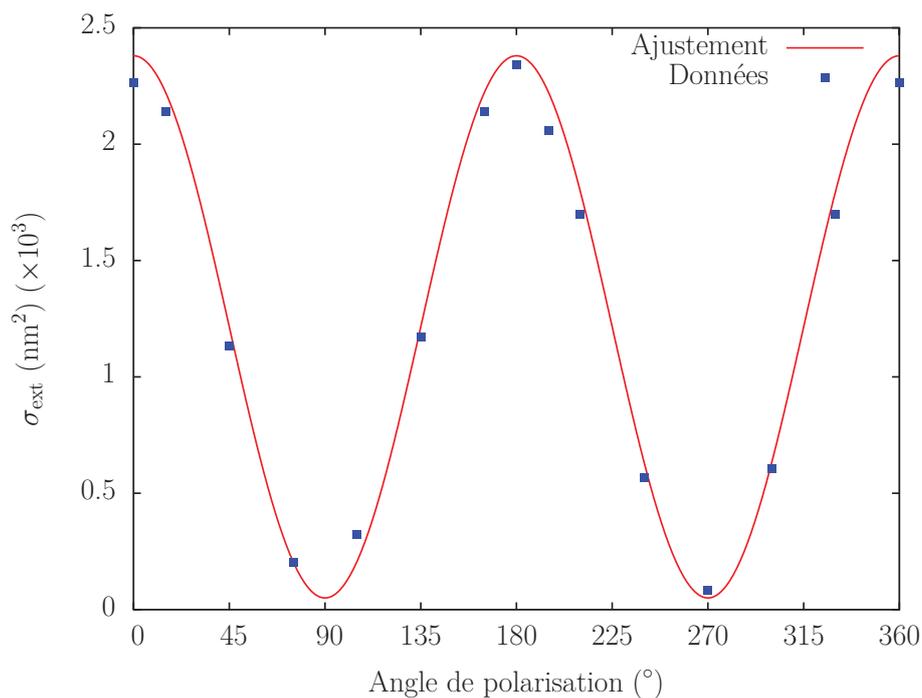
Des mesures sont ensuite réalisées en polarisation linéaire, en fonction de la direction de polarisation de la lumière. En effet, la réponse linéaire d'un nano-bâtonnet est fortement polarisée comme le montre la figure 5.8(a). Sa section efficace d'extinction peut être mise sous la forme :

$$\sigma_{\text{ext}}(\alpha, \lambda) = \sigma_{\parallel}(\lambda) \cos^2(\alpha - \alpha_L) + \sigma_{\perp}(\lambda) \sin^2(\alpha - \alpha_L) . \quad (5.11)$$

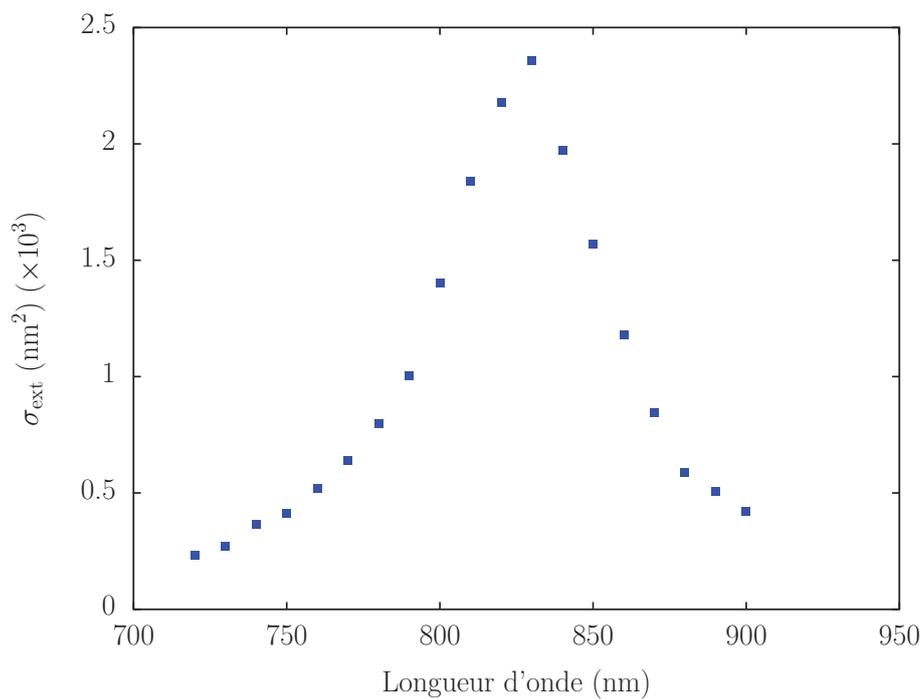
σ_{\parallel} est la section efficace d'extinction pour une polarisation suivant le grand axe du nano-bâtonnet et σ_{\perp} suivant le petit axe et en introduisant α_L (l'orientation relative du côté long du nano-bâtonnet) et α la direction de polarisation de la lumière [24].

Nous trouvons ainsi l'orientation relative du nano-bâtonnet ($\alpha_L \approx 0^\circ$ dans l'exemple présenté par la figure 5.8(a)). La section efficace d'extinction à la RPS longitudinale est maximale lorsque la lumière incidente est polarisée linéairement le long du grand axe ce qui nous permet d'obtenir $\sigma_{\parallel}(\lambda_{\text{RPS}}) \approx 2400 \text{ nm}^2$. Lorsque l'angle de la polarisation de la lumière incidente est égale à $\alpha_L + 90^\circ$ (polarisation perpendiculaire à l'orientation du nano-bâtonnet), la section efficace d'extinction transverse est très faible ($\sigma_{\perp}(\lambda_{\text{RPS}}) \approx 0$, limité par le rapport signal sur bruit).

Les études en polarisation nous permettent aussi de discriminer les différents nano-objets repérés initialement. En effet, quelques nanoparticules de forme différente peuvent être présents une fois déposées sur le substrat ainsi que quelques nano-bâtonnets agrégés mais présentent des réponses en polarisation différentes. Ces nano-objets sont écartés lors des études



(a) Section efficace d'extinction en fonction de l'angle de polarisation de la lumière incidente à une longueur d'onde de 830 nm.



(b) Spectre d'extinction obtenu à un angle de polarisation $\alpha_L = 0^\circ$.

Figure 5.8 – Étude en polarisation (a) puis spectre d'extinction (b) d'un nano-bâtonnet d'or issu de l'échantillon #1.

ultérieures. Les spectres de nano-bâtonnets sont ensuite mesurés (figure 5.8) et leur réponse optique analysée.

5.3.3 Extraction des dimensions

La détermination expérimentale de l'évolution de la largeur spectrale de la RPS en fonction des dimensions du bâtonnet (de longueur L et de diamètre D) se fait en deux étapes. Tout d'abord, la modélisation de la réponse linéaire du nano-objet permet de déduire ces paramètres. Ensuite, la largeur spectrale de la RPS est extraite du spectre d'extinction par une mesure directe de sa largeur à mi-hauteur.

a) Rapport d'aspect

Dans une première approche, la première étape est réalisée en considérant que la section efficace d'extinction des nano-bâtonnets peut être approchée par celle d'un sphéroïde prolate. Dans l'approximation quasi-statique, elle est donnée par :

$$\sigma_{\text{ext}}^i(\lambda) \approx \sigma_{\text{abs}}^i(\lambda) = \frac{2\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda L_i^2} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + [(1 - L_i)/L_i] \varepsilon_m(\lambda))^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)}, \quad (5.12)$$

avec le facteur de forme $L_i = L_c$ (équation 1.69) lorsque que la lumière est polarisée suivant le grand axe.

Dans le cas de l'or, la longueur d'onde λ_{RPS} de la RPS longitudinale est donnée en bonne approximation par $\varepsilon_1(\lambda_{\text{RPS}}) = -[(1 - L_c)/L_c] \varepsilon_m(\lambda_{\text{RPS}})$ (équation 1.71) et dépend donc du facteur de forme (fonction du rapport d'aspect η du nano-bâtonnet) et de la constante diélectrique de l'environnement ε_m . Ces deux termes influencent le même paramètre, λ_{RPS} , et ne peuvent donc pas être déterminée par une seule mesure optique. Dans nos études, la préparation et la méthode de dépôt utilisée (voir §5.3.1) permettent de fixer ε_m à une valeur de 2,13 ($\varepsilon_m \approx 1,46^2 \approx n_m^2$). La position de la RPS longitudinale est alors uniquement reliée au rapport d'aspect du nano-bâtonnet, qui peut donc être extrait.

b) Volume

Comme pour les sphères, la mesure de la valeur de la section efficace d'extinction permet de déterminer le volume de la particule. Celui-ci peut être obtenu soit en effectuant un ajustement complet des spectres mesurés (en utilisant la constante diélectrique du métal) soit en utilisant l'aire sous la raie quasi-Lorentzienne, comme explicité ci-dessous.

Ajustement à l'aide des tables de constantes diélectriques

Le modèle quasi-statique (équation 5.12) ou la théorie de Mie généralisée pour des sphéroïdes (cas de plus gros objets) permet d'ajuster les résultats expérimentaux si la constante diélectrique du métal confiné est connue. Les tables expérimentales de la fonction diélectrique de l'or massif [15] modifiée en prenant en compte la présence de la surface (voir l'équation 5.6) sont alors utilisées. Ceci suppose une connaissance préalable de l'évolution du taux de collisions avec les surfaces. L'expression 5.6 du modèle géométrique a été utilisée pour le taux de collision. Cette approche a le défaut de coupler les paramètres A et V , la valeur du premier dépendant également du modèle utilisé et des tables des constantes diélectriques.

Le spectre expérimentale est alors ajusté à l'aide du facteur A (largeur) et du volume du nano-bâtonnet (amplitude). Un exemple de résultat est présenté figure 5.9 (courbe notée « ajustement 1 », avec $A = 0,3$, $L = 36,4$ nm, $D = 9,2$ nm et $\eta = 3,97$).

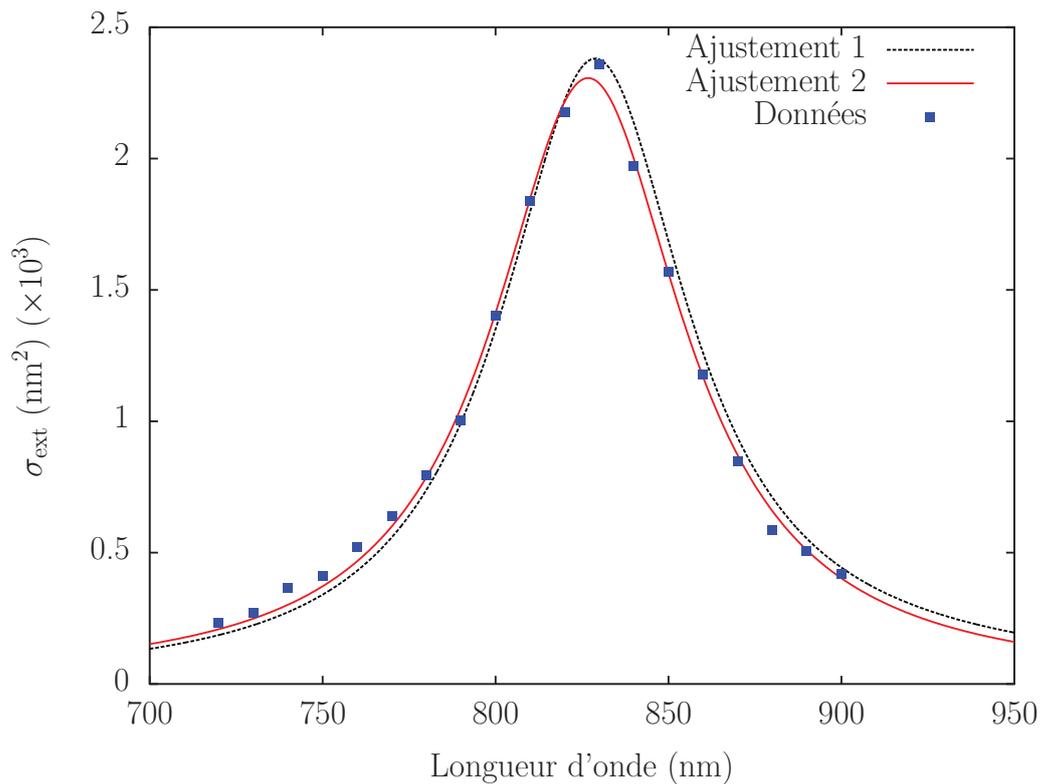


Figure 5.9 – Données expérimentales (■) ainsi que les ajustements (voir texte). Ajustement 1 : ajustement direct à l'aide des tables de Johnson et Christy. Ajustement 2 : ajustement à l'aide d'une fonction Lorentzienne, ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation des tables expérimentales.

RPS longitudinale : raie quasi-lorentzienne

Pour s'affranchir de la connaissance de l'évolution des effets de surface avec la réduction de la taille, nous avons utilisé une méthode intégrale, classique en spectroscopie. En effet, pour des petites tailles, la RPS est bien reproduite par une fonction de type quasi-Lorentzienne (voir équation 1.50) [1]. L'aire sous la courbe est proportionnelle au volume du nano-objet et est indépendante de sa largeur et donc du facteur A . L'intégrale prend la forme (en partant de l'équation 5.12 et en posant $\omega = 2\pi v_c/\lambda$) :

$$\int \sigma_{\text{ext}}(\omega) d\omega = \frac{\pi V \varepsilon_m^{3/2} \Omega_{\text{RPS}}^4}{2\omega_p^2 v_c L_c^2}, \quad (5.13)$$

et est donc proportionnelle au volume V .

La mesure de Ω_{RPS} (ou λ_{RPS}) permet d'obtenir le facteur de forme L_c et donc le volume à partir de l'équation 5.13. Les dimensions L et D sont alors calculées par l'intermédiaire de :

$$L = \eta \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{3/2} \quad \text{et} \quad D = \frac{L}{\eta}. \quad (5.14)$$

Cette approche est illustrée pour le même nano-bâtonnet (figure 5.9), dont le spectre a été ajusté avec une fonction Lorentzienne (courbe notée « ajustement 2 »). Les dimensions déduits sont $L = 37,1$ nm et $D = 9,3$ nm ($\eta = 3,97$). Ils sont très proches de ceux obtenus par la première méthode. Pour l'échantillon #5, qui est composé des nano-bâtonnets de plus grande taille, cette approche n'est plus valable car les effets multipolaires deviennent non négligeables. La section efficace d'extinction n'est donc plus assimilable à un profil lorentzien (et n'est plus décrite par l'équation 5.12) et la première approche a été utilisée dans le cadre de la théorie de Mie généralisée pour des sphéroïdes.

Avec ces deux méthodes, l'utilisation des tables de constantes diélectriques est nécessaire soit pour ajuster complètement le spectre soit pour déterminer le rapport d'aspect du nano-bâtonnet. La première méthode permet *a priori* de déterminer la valeur du coefficient A (si la dépendance en L et D est connue). Cependant, il a été démontré, dans le cadre de l'étude des sphères d'argent, que la valeur obtenue dépend fortement des constantes diélectriques du métal dont l'incertitude sur la partie imaginaire est importante [8]. Pour valider l'extraction optique des dimensions géométriques nous avons réalisé une mesure optique par microscopie électronique en transmission du même nano-bâtonnet. Les résultats sont en excellent accord et seules des mesures optiques ont été réalisées par la suite (la corrélation optique/MET étant assez lourde à réaliser pour des mesures systématiques).

c) Dimensions géométriques des nano-bâtonnets individuels mesurés

Nos études ont été effectuées sur 29 nano-bâtonnets issues des cinq échantillons synthétisés (voir tableau 5.1). Les paramètres géométriques extraits optiquement sont portés sur la figure 5.10.

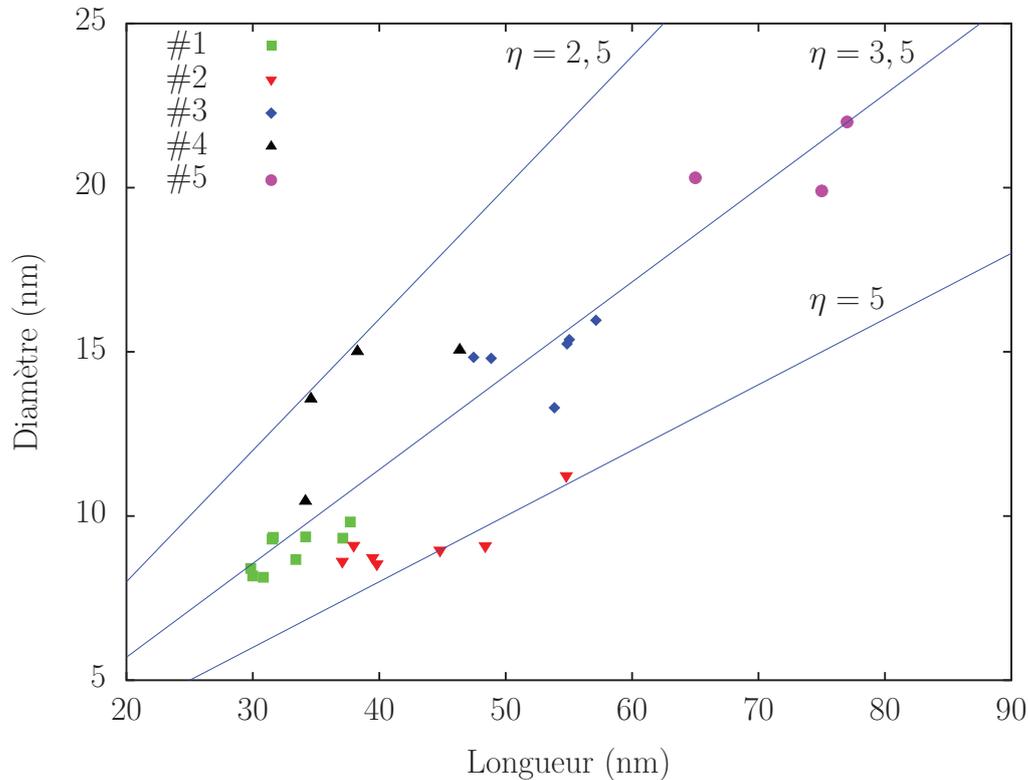


Figure 5.10 – Nano-bâtonnets individuels mesurés à l’aide de la technique SMS (chapitre 2). Les trois droites correspondent à des rapports d’aspect de 2,5, 3,5 et 5, ce qui correspond à des positions de la RPS longitudinale de 650, 800 et 925 nm respectivement (pour un indice de l’environnement de 1,46).

Les nano-bâtonnets étudiés couvrent une large gamme de taille (longueur, diamètre et rapport d’aspect). En outre, certains nano-bâtonnets ont, pour un même diamètre, des longueurs différentes et inversement. Cette dispersion nous a permis d’étudier indépendamment l’influence de L et D .

5.4 Largeur intrinsèque de la résonance plasmon de surface longitudinale

La largeur spectrale de la RPS est déterminée directement en mesurant la largeur à mi-hauteur des spectres d’extinctions expérimentaux. Elle peut être décomposée de la manière

suivante (§5.1.1) :

$$\Gamma_{\text{RPS}}^{\text{Exp}}(X) = \Gamma_{\text{RPS}}^{\text{D}} + \Gamma_{\text{RPS}}^{\text{Surf}}(L, D) + \Gamma^{\text{Rad}}(L, D). \quad (5.15)$$

Comme nous l'avons vu plus au § 5.1.1, l'amortissement est proportionnel au volume des particules (équation 5.2). Il influe donc aux plus grandes tailles. Pour étudier les effets de surface, nous avons soustrait sa contribution à l'amortissement expérimental. Elle est de l'ordre de 20% pour les plus grands nano-bâtonnets (issus de l'échantillon #5) et est négligeable pour les nano-bâtonnets issus des autres échantillons ($\Gamma^{\text{Rad}} \approx 1 - 2$ meV).

5.4.1 Évolution de l'amortissement expérimental intrinsèque en fonction des paramètres géométriques

a) Vue d'ensemble

Les largeurs expérimentales non radiatives sont reportées en code de couleurs dans la figure 5.11 en fonction de l'inverse des deux paramètres géométriques L et D . Elles doublent,

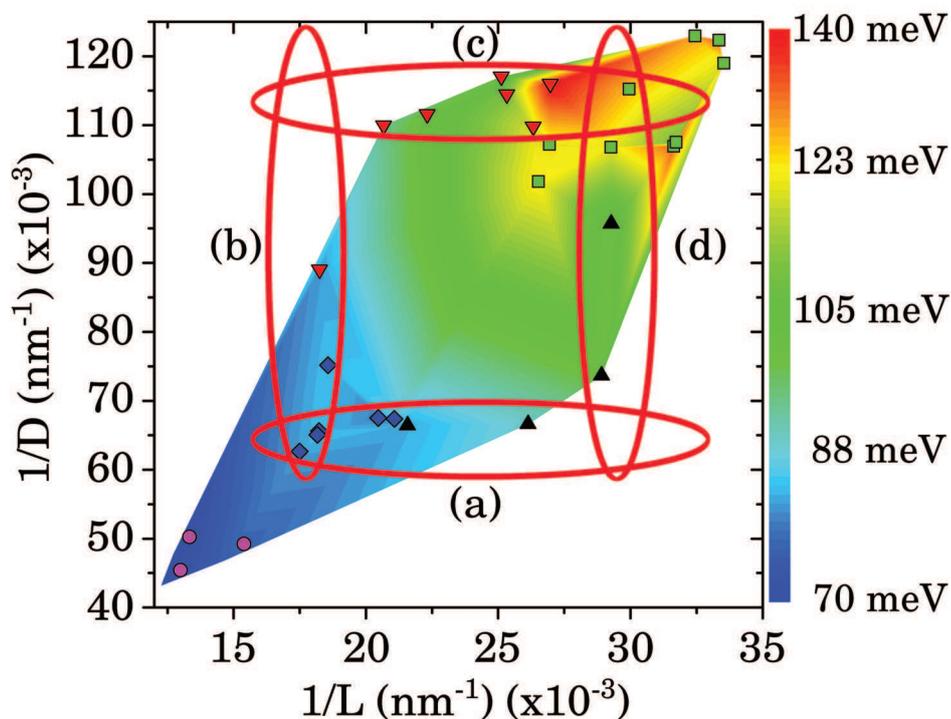


Figure 5.11 – Largeur expérimentale de la RPS longitudinale en fonction de l'inverse des dimensions géométriques. Les (a), (b), (c) et (d) sont les coupes à longueur constante ou diamètre constant correspondant à la figure 5.12 (voir texte).

de 70 meV à 140 meV, en passant des grands nano-bâtonnets (en bas à gauche de la figure 5.11) aux petits nano-bâtonnets (en haut à droite dans la figure 5.11). Cet effet global est cohérent avec l'augmentation de l'amortissement dû aux surfaces lors de la diminution de la taille des nano-objets.

Plus précisément, nous pouvons analyser sélectivement l'effet de la longueur, à diamètre constant (ou inversement) sur l'amortissement dû aux surfaces. La figure 5.12 présente l'évolution de la largeur de la RPS longitudinale à longueur ou diamètre constant dans deux gammes de taille : figures 5.12(a) (longueur constante) et 5.12(b) (diamètre constant) pour les grands nano-bâtonnets et figures 5.12(c) (longueur constante) et 5.12(d) (diamètre constant) pour les plus petits nano-bâtonnets.

Dans la gamme des grandes tailles, l'évolution est faible indiquant un effet de surface négligeable. En revanche, une augmentation importante est observée avec la diminution de L et D .

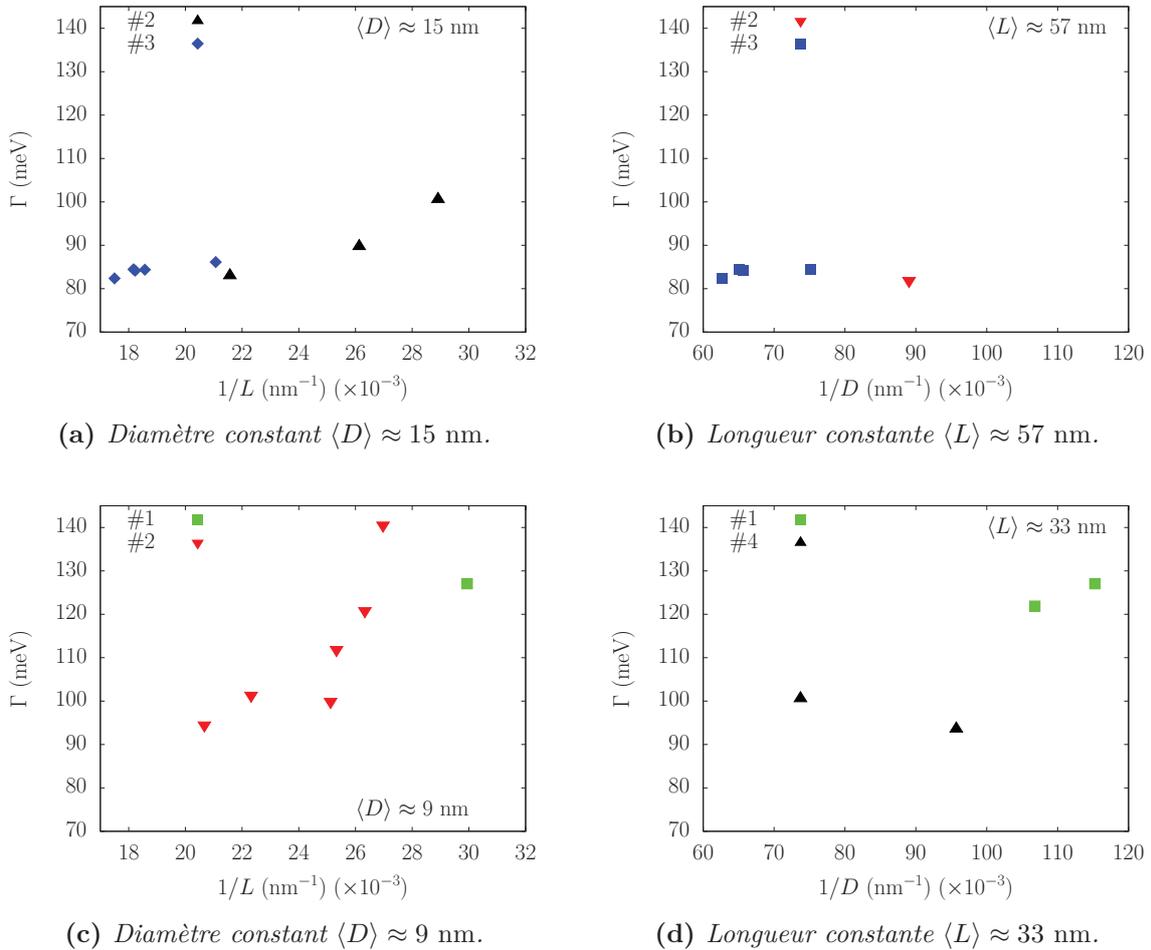


Figure 5.12 – Évolution de la largeur de la RPS longitudinale à diamètre constant (figure (a) et (c)) ou longueur constante (figure (b) et (d)) dans le régime des grandes tailles (figures du haut) et des petites tailles (figures du bas).

b) Exploitation des résultats

Dans le modèle géométrique, la contribution des surfaces est inversement proportionnelle au libre parcours moyen effectif $L_{\text{eff}} = 4V/S$ (équation 5.10). La figure 5.13 présente la largeur non radiative mesurée Γ en fonction de $1/L_{\text{eff}}$. D'une manière générale, Γ augmente avec $1/L_{\text{eff}}$ mais avec de très fortes variations pour des grandes valeurs de $1/L_{\text{eff}}$, dans une zone où les effets de surface deviennent importants ($L_{\text{eff}}^{-1} \approx 0,125 \text{ nm}^{-1}$, dans la zone définie par le rectangle rouge sur la figure 5.13). De plus, pour les nano-bâtonnets étudiés, $1/L_{\text{eff}}$ est pratiquement identique à D et ne prédit donc pas de variation de Γ avec L , contrairement à nos résultats expérimentaux (figure 5.12(c)). Nos résultats expérimentaux sont donc, au moins dans cette zone, en désaccord avec la modèle simple du « billard ».

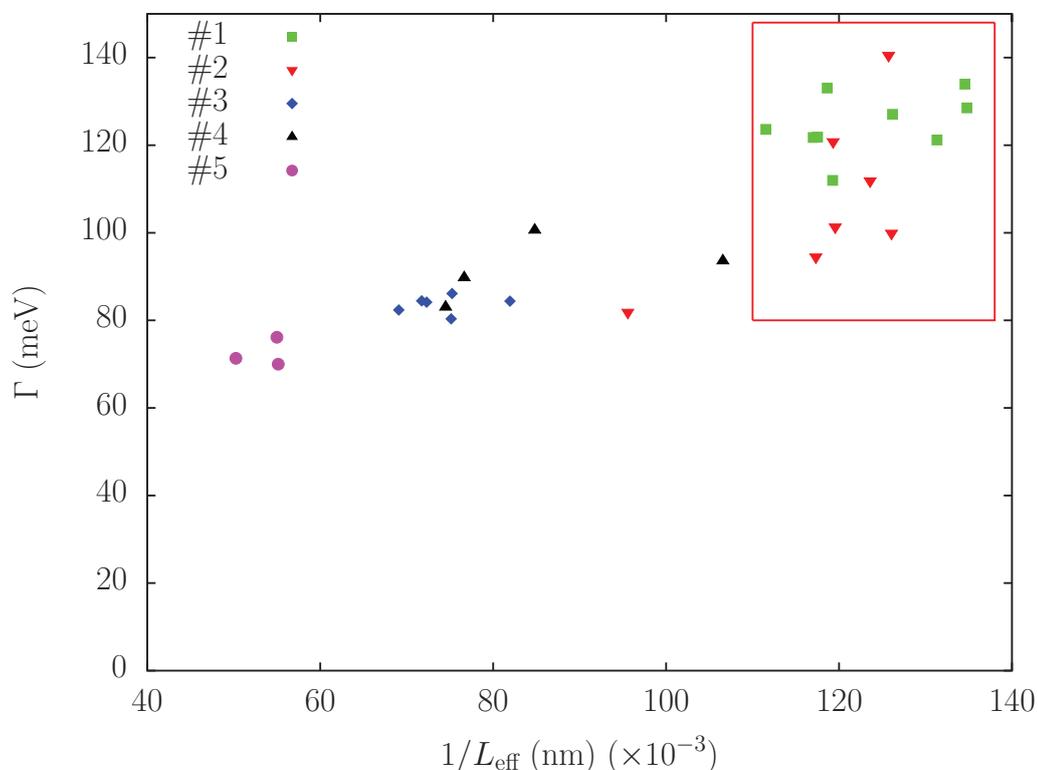


Figure 5.13 – Largeur de la résonance plasmon de surface longitudinale (après soustraction de l'amortissement radiatif) en fonction du libre parcours moyen effectif défini par l'expression 5.10. Le rectangle rouge indique la zone où les nano-bâtonnets, pour un même L_{eff} , ont des largeurs de RPS longitudinale différentes.

La dépendance de la largeur non radiative en fonction des deux dimensions suggère plutôt une longueur effective de la forme $L_{\text{eff}} = L^\beta D^{1-\beta}$, cependant la détermination du facteur β reste délicate au vue des variations des résultats expérimentaux. Une valeur de 0.5 a été déduite lors d'une étude plus approfondie : pour une vision plus détaillée, se référer à l'article publié récemment[25].

Un modèle théorique quantique adapté, étendu des modélisations réalisées pour les sphères, reste à développer mais comporte de nombreuses difficultés du fait de la réduction de la symétrie du système.

5.5 Conclusions et perspectives

L'évolution du taux de collision électronique dans les nanoparticules de métaux nobles avec la diminution de la taille peut être mesurée par l'intermédiaire de la largeur spectrale de la résonance plasmon de surface (RPS). Pour s'affranchir des effets inhomogènes, il est nécessaire de mesurer des nanoparticules individuelles. Le couplage de ce type d'étude avec une technique de spectroscopie quantitative permet de caractériser totalement le nano-objet étudié en ayant accès à ses dimensions géométriques et à la largeur spectrale de sa RPS.

Ce type d'étude initiée sur des nano-sphères a été étendue à des objets non sphériques : des nano-bâtonnets d'or entourés de silice synthétisés à l'Université de Vigo en Espagne. Pour ces nanoparticules, la RPS longitudinale est séparée des transitions interbandes. La largeur spectrale est ainsi simplement reliée au taux de collision électronique. La technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale a été utilisée afin d'obtenir les spectres d'extinction des nano-bâtonnets individuels et leurs dimensions géométriques.

Un élargissement important de la RPS a été démontré en fonction des deux dimensions, longueur et diamètre des nano-bâtonnets. Cette double dépendance est en contradiction avec le modèle du « billard », qui prédit une évolution essentiellement en fonction du diamètre. Un modèle quantique reste à développer pour décrire plus correctement l'impact du confinement sur la RPS et les propriétés électroniques de nano-objets non sphériques comme cela été réalisé pour des nano-sphères [1, 7, 11].

Conclusion générale

Le travail décrit dans ce manuscrit a été consacré à l'étude expérimentale de la réponse optique linéaire et résolue en temps de nanoparticules métalliques. La réponse mécanique (vibrations acoustiques) et le transfert thermique, dans un ensemble de nanoparticule métalliques entourées d'une matrice solide, ont été analysées à l'aide d'une technique pompe-sonde femtoseconde. À l'échelle de l'objet individuel, la réponse optique linéaire de nano-bâtonnets d'or a été mise en évidence à l'aide d'une technique de microscopie par modulation spatiale développée dans l'équipe.

L'oscillation acoustique (mode propre de respiration de nano-sphères) peut être générée et détectée optiquement lors d'une expérience de type pompe-sonde. La réduction de la taille des oscillateurs mécaniques et la génération d'ondes acoustiques haute fréquence (THz) font l'objet de nombreuses études. Une question importante est l'applicabilité du modèle des milieux continus et la modification des propriétés élastiques des matériaux à cette échelle. Au cours de ce travail, nous avons étudié des très petites nano-sphères métalliques de platine, jusqu'à 1,3 nm (ce qui correspond à moins de 100 atomes). Elles ont été synthétisées par voie physique, afin de garantir un état de surface bien contrôlé et d'éviter les effets extrinsèques de surface (oxydation, surfactants etc.). La comparaison de ces mesures avec le modèle reposant sur la mécanique des milieux continus a permis de démontrer que la lois d'échelle entre la vibration mécanique d'une sphère macroscopique et d'une nano-sphère de platine composée de moins de 100 atomes reste valable. Ces résultats sont en accord avec des calculs de dynamique moléculaire. Des expériences complémentaires, pour interpréter quantitativement l'amortissement mécanique de ces vibrations ou pour étudier le comportement d'autres types de matériaux, seraient très intéressantes, notamment pour des boîtes quantiques pour lesquelles les calculs de dynamique moléculaire prévoient des modifications des propriétés acoustiques pour des tailles de l'ordre de 2 nm.

La réduction de la taille d'un nano-objet influe également sur ses propriétés thermiques. La résistance thermique à l'interface (dite résistance de Kapitza) joue un rôle essentiel dans le processus de thermalisation entre des nanoparticules métalliques et leur environnement. Elle peut être étudiée en portant hors équilibre les nanoparticules et en suivant leur refroidissement par transfert d'énergie vers la matrice. Dans ce travail, nous avons tout d'abord

précisé sous quelles conditions expérimentales la mesure de l'évolution temporelle de la température des nanoparticules pouvait être réalisée par une technique pompe-sonde résolue en temps. La proportionnalité entre les signaux expérimentaux ainsi mesurés et la température des nanoparticules nous a permis d'extraire la résistance thermique à l'interface pour des nano-sphères d'or, d'argent ou alliages or-argent de taille comprise entre 4 et 26 nm dans différentes matrices de verre. Une forte corrélation entre la résistance thermique à l'interface et le rapport des impédances acoustiques des nanoparticules et de la matrice a été mise en évidence, en accord avec le modèle du « désaccord d'impédance acoustique ». Des analyses supplémentaires, notamment en modifiant plus largement le désaccord acoustique à travers l'utilisation de différentes matrices liquides ou solides, pourraient confirmer ces résultats et apporter des informations sur l'évolution de la résistance thermique à l'interface. Des mesures complémentaires à basse température (jusqu'à 70 K) pour des nano-sphères d'argent nous ont permis d'extraire l'évolution de la résistance thermique à l'interface en fonction de la température. Une forte augmentation a été mise en évidence suite à la baisse de la température, en accord avec les modèles théoriques.

Les propriétés optiques linéaires des nano-objets métalliques sont dominées par l'apparition de la résonance plasmon de surface. Le facteur de qualité de cette résonance, défini comme le rapport entre sa position et sa largeur spectrale, est très sensible à la taille et à la forme des nanoparticules. Sa détermination est importante car il régit des nombreuses applications optiques (sensibilité des détecteurs plasmoniques, exaltation de champ local par effet SERS etc.), mais ne peut être faite qu'à l'échelle de l'objet individuel. Dans ce travail de thèse, nous avons étendu les études réalisées sur des objets sphériques à des nano-bâtonnets d'or, pour analyser l'impact de la réduction de taille sur le facteur de qualité de la RPS. Nous nous sommes focalisés sur l'élargissement spectral de la résonance dans le régime des faibles tailles, où la largeur est dominée par les effets de confinement quantique des états électroniques. Cette étude, réalisée en utilisant la technique de spectroscopie à modulation spatiale, a démontré l'influence des deux dimensions des bâtonnets (la longueur et le diamètre) sur l'élargissement spectral de la résonance aux petites tailles, ce qui contredit le modèle classique de type « billard » couramment utilisé. Le développement d'un modèle quantique pour cette géométrie d'objet est nécessaire pour interpréter quantitativement ces premiers résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] M. Faraday. *The Bakerian Lecture : Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*, volume 147. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1857.
- [2] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908.
- [3] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, and W. Vielstich. Methanol oxidation on PtRu electrodes. influence of surface structure and PtRu atom distribution. *Langmuir*, 16(2) :522–529, 2000.
- [4] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton, and B. R. MacDougall. Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts : Reaction and size control mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 126(25) :8028–8037, 2004. PMID : 15212553.
- [5] J. L. Bridot, A. C. Faure, S. Laurent, C. Rivière, C. Billotey, B. Hiba, M. Janier, V. Josserand, J. L. Coll, L. Vander Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat, and O. Tillement. Hybrid gadolinium oxide nanoparticles : Multimodal contrast agents for in vivo imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 129(16) :5076–5084, 2007. PMID : 17397154.
- [6] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat Mater*, 4(6), Jun 2005.
- [7] X. Huang, P. Jain, I. El-Sayed, and M. El-Sayed. Plasmonic PhotoThermal Therapy (PPTT) using gold nanoparticles. *Lasers in Medical Science*, 23 :217–228, 2008. 10.1007/s10103-007-0470-x. **1, 135**
- [8] G. von Maltzahn, J. H. Park, A. Agrawal, N. Kishor Bandaru, S. K. Das, M. J. Sailor, and S. N. Bhatia. Computationally guided photothermal tumor therapy using longcirculating gold nanorod antennas. *Cancer Research*, 69(9) :3892–3900, 2009.
- [9] H. Ehrenreich and H. R. Philipp. Optical properties of Ag and Cu. *Phys. Rev.*, 128(4) :1622–1629, Nov 1962.
- [10] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6(12) :4370–4379, Dec 1972. **5, 16, 20, 31, 32, 33, 39, 116, 138, 139, 148**
- [11] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic, New-York, 1985.
- [12] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995. **5, 20, 22, 27, 37, 39, 96, 97, 135, 149, 154**

- [13] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. HRW International Editions, 1976.
- [14] N. Egede Christensen and B. O. Seraphin. Relativistic band calculation and the optical properties of gold. *Phys. Rev. B*, 4(10) :3321–3344, Nov 1971.
- [15] J. W. Lynn, H. G. Smith, and R. M. Nicklow. Lattice dynamics of gold. *Phys. Rev. B*, 8(8) :3493–3499, Oct 1973.
- [16] W. Drexel. Lattice dynamics of silver. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 255 :281–299, 1972. 10.1007/BF01392533.
- [17] S. K. Sinha. Lattice dynamics of copper. *Phys. Rev.*, 143(2) :422–433, Mar 1966.
- [18] Douglas L. Martin. Specific heats of copper, silver, and gold below 30 K. *Phys. Rev.*, 141(2) :576–582, Jan 1966.
- [19] P. F. Meads, W. R. Forsythe, and W. F. Giaque. The heat capacities and entropies of silver and lead from 15 to 300 K. *Journal of the American Chemical Society*, 63(7) :1902–1905, 1941.
- [20] C Y Tsai, Chih-Hsiung Chen, Chih-Hsiung Chen, T Y Wu, and F P Shih. Theoretical model for intravalley and intervalley free-carrier absorption in semiconductor lasers : beyond the classical drude model. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34(3) :552–559, 1998.
- [21] R. N. Gurzhi, M. Y. Azbel, and H. P. Lin. Surface effects in infrared optics. *Soviet Physics-Solid State*, 5(3) :554–559, 1963.
- [22] G. R. Parkins, W. E. Lawrence, and R. W. Christy. Intraband optical conductivity $\sigma(\omega, t)$ of Cu, Ag, and Au : Contribution from electron-electron scattering. *Phys. Rev. B*, 23(12) :6408–6416, Jun 1981.
- [23] J. B. Smith and H. Ehrenreich. Frequency dependence of the optical relaxation time in metals. *Phys. Rev. B*, 25(2) :923–930, Jan 1982.
- [24] J. Bardeen. Conductivity of monovalent metals. *Phys. Rev.*, 52(7) :688–697, Oct 1937.
- [25] H. Ehrenreich and M. H. Cohen. Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.*, 115(4) :786–790, Aug 1959.
- [26] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis. Optical nonlinearities of small metal particles : surface-mediated resonance and quantum size effects. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(12) :1647–1655, Dec 1986.
- [27] N. Del Fatti. *Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes massifs et confinés*. PhD thesis, École Polytechnique, 1999.
- [28] A. Kawabata and R. Kubo. Electronic properties of fine metallic particles : II. plasma resonance absorption. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(9) :1765–1772, 1966-09-05. [21](#), [30](#), [135](#), [154](#)

-
- [29] J. Lermé, H. Baida, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, F. Vallée, and M. Pellarin. Size dependence of the surface plasmon resonance damping in metal nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19) :2922–2928, 2010. [22](#), [135](#), [154](#)
- [30] H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, D. Christofilos, E. Cottancin, A. Crut, J. Lermé, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Sanchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, and L. M. Liz-Marzan. Quantitative determination of the size dependence of surface plasmon resonance damping in single Ag@SiO₂ nanoparticles. *Nano Letters*, 9(10) :3463–3469, 2009. PMID : 19719148. [22](#), [135](#), [139](#), [149](#)
- [31] U. Kreibig. Kramers kronig analysis of the optical properties of small silver particles. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 234 :307–318, 1970. 10.1007/BF01394718.
- [32] Kreibig, U. Anomalous frequency and temperature dependance of the optical absorption of small gold particles. *J. Phys. Colloques*, 38 :C2–97–C2–103, 1977.
- [33] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley New-York, 1983.
- [34] A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 216 :398–410, 1968. 10.1007/BF01391532.
- [35] L. M. Liz-Marzán. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir*, 22(1) :32–41, 2006. PMID : 16378396. [37](#), [135](#)
- [36] N. V. Voshchinnikov and V. G. Farafonov. Optical properties of spheroidal particles. *Astrophysics and Space Science*, 204 :19–86, 1993. 10.1007/BF00658095.
- [37] R. Rosei. Temperature modulation of the optical transitions involving the fermi surface in ag : Theory. *Phys. Rev. B*, 10(2) :474–483, Jul 1974.
- [38] P. B. Allen. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 59(13) :1460–1463, Sep 1987.
- [39] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and Ad Lagendijk. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au. *Phys. Rev. B*, 51(17) :11433–11445, May 1995.
- [40] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen. Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films. *Phys. Rev. Lett.*, 59(17) :1962–1965, Oct 1987.
- [41] J. Hohlfeld, S. S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, and E. Matthias. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics*, 251(1-3) :237 – 258, 2000.
- [42] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer. Electron-phonon scattering in metal clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 90(17) :177401, Apr 2003.
-

- [43] A. Arbouet. *Réponse optique ultrarapide de nano-objets métalliques : effets de taille*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2004.
- [44] Gregory V. Hartland. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chemical Reviews*, 111(6) :3858–3887, 2011.
- [45] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3) :668–677, 2003. 47, 135
- [46] A. Bartels, F. Hudert, C. Janke, T. Dekorsy, and K. Kohler. Femtosecond time-resolved optical pump-probe spectroscopy at kilohertz-scan-rates over nanosecond-time-delays without mechanical delay line. *Applied Physics Letters*, 88(4) :041117, 2006.
- [47] R. Gebs, G. Klatt, C. Janke, T. Dekorsy, and A. Bartels. High-speed asynchronous optical sampling with sub-50fs time resolution. *Opt. Express*, 18(6) :5974–5983, Mar 2010.
- [48] P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti :Al₂O₃. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(1) :125–133, Jan 1986.
- [49] H. Liu, J. Yao, and A. Puri. Second and third harmonic generation in BBO by femtosecond Ti :sapphire laser pulses. *Optics Communications*, 109 :139–144, June 1994.
- [50] J. Son, J. V. Rudd, and J. F. Whitaker. Noise characterization of a self-mode-locked Ti :sapphire laser. *Opt. Lett.*, 17(10) :733–735, May 1992.
- [51] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals. *Phys. Rev. B*, 61(24) :16956–16966, Jun 2000.
- [52] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, 50(20) :15337–15348, Nov 1994.
- [53] J. H. Hodak, I. Martini, and G. V. Hartland. Spectroscopy and dynamics of nanometer-sized noble metal particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(36) :6958–6967, 1998.
- [54] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann. Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 80(19) :4249–4252, May 1998.
- [55] M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, and G. V. Hartland. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles : understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance. *J. Mater. Chem.*, 18 :1949–1960, 2008. 59, 135
- [56] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7) :077402, Jan 2002. 59, 74, 136, 137

-
- [57] C. Sönnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z.-H. Chan, J. P. Spatz, and M. Moller. Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. *Applied Physics Letters*, 77(19) :2949–2951, 2000.
- [58] S. Berciaud, L. Cognet, G. A. Blab, and B. Lounis. Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 93(25) :257402, Dec 2004.
- [59] S. Berciaud, D. Lasne, G. A. Blab, L. Cognet, and B. Lounis. Photothermal heterodyne imaging of individual metallic nanoparticles : Theory versus experiment. *Phys. Rev. B*, 73(4) :045424, Jan 2006.
- [60] P. Billaud, S. Marhaba, N. Grillet, E. Cottancin, C. Bonnet, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, and M. Pellarin. Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp. *Review of Scientific Instruments*, 81(4) :043101, 2010.
- [61] M. Pelton, J. E. Sader, J. Burgin, M. Liu, P. Guyot-Sionnest, and D. Gosztola. Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles. *Nat Nano*, 4(8) :492–495, Aug 2009.
- [62] M. T. McDowell, A. M. Leach, and K. Gall. On the elastic modulus of metallic nanowires. *Nano Letters*, 8(11) :3613–3618, 2008. PMID : 18947212.
- [63] D. B. Murray and L. Saviot. Phonons in an inhomogeneous continuum : Vibrations of an embedded nanoparticle. *Phys. Rev. B*, 69(9) :094305, Mar 2004.
- [64] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber. Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277(5334) :1971–1975, 1997.
- [65] P. Zijlstra, A. L. Tchegotareva, J. W. M. Chon, M. Gu, and M. Orrit. Acoustic oscillations and elastic moduli of single gold nanorods. *Nano Letters*, 8(10) :3493–3497, 2008. PMID : 18808192.
- [66] B. Wu, A. Heidelberg, and J. J. Boland. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires. *Nat Mater*, 4(7) :525–529, Jul 2005.
- [67] J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland. Size dependent properties of Au particles : Coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes. *The Journal of Chemical Physics*, 111(18) :8613–8621, 1999.
- [68] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis. Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 110(23) :11484–11487, 1999.
- [69] P.-M. Chassaing, F. Demangeot, N. Combe, L. Saint-Macary, M. L. Kahn, and B. Chaudret. Raman scattering by acoustic phonons in wurtzite ZnO prismatic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 79(15) :155314, Apr 2009.
-

- [70] O. Varnavski, G. Ramakrishna, J. Kim, D. Lee, and T. Goodson. Optically excited acoustic vibrations in quantum-sized monolayer-protected gold clusters. *ACS Nano*, 4(6) :3406–3412, 2010.
- [71] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Theory of elasticity*. Pergamon Press, 1970.
- [72] V. A. Dubrovskiy and V. S. Morozhnik. On the vibrations of an elastic sphere. *Physics of the solid earth (USSR)*, 17(7) :494, 1981.
- [73] M. Abramowitz and Stegun I. (editors). *Handbook of mathematical functions*, volume 55 of *NBS, Appl. Math. Ser.* U.S. Government Printing office, Washington, D.C., 1965.
- [74] H. Lamb. On the vibrations of an elastic sphere. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-13(1) :189–212, 1881.
- [75] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallée. Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles. *Physica B : Condensed Matter*, 316-317 :89 – 94, 2002.
- [76] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Pellarin, and G. Guiraud. Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source. *Review of Scientific Instruments*, 75(7) :2461–2470, 2004.
- [77] J. Burgin, C. Guillon, and P. Langot. Femtosecond investigation of the non-instantaneous third-order nonlinear susceptibility in liquids and glasses. *Applied Physics Letters*, 87(21) :211916 –211916–3, nov 2005.
- [78] M. Perner, S. Gresillon, J. März, G. von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K.-J. Berg, and G. Berg. Observation of hot-electron pressure in the vibration dynamics of metal nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 85(4) :792–795, Jul 2000.
- [79] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée. Time-resolved investigation of the vibrational dynamics of metal nanoparticles. *Applied Surface Science*, 164(1-4) :131 – 139, 2000.
- [80] A. Nelet, A. Crut, A. Arbouet, N. Del Fatti, F. Vallée, H. Portalès, L. Saviot, and E. Duval. Acoustic vibrations of metal nanoparticles : high order radial mode detection. *Applied Surface Science*, 226(1-3) :209 – 215, 2004. EMRS 2003 Symposium F, Nanostructures from Clusters.
- [81] A. Henglein, B. G. Ershov, and M. Malow. Absorption spectrum and some chemical reactions of colloidal platinum in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(38) :14129–14136, 1995.
- [82] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Phys. Rev. B*, 34(6) :4129–4138, Sep 1986.
- [83] T. C. Zhu, H. J. Maris, and J. Tauc. Attenuation of longitudinal-acoustic phonons in amorphous SiO₂ at frequencies up to 440 ghz. *Phys. Rev. B*, 44(9) :4281–4289, Sep 1991.

-
- [84] A. Crut, P. Maioli, N. De Fatti, and F. Vallée. Anisotropy effects on the time-resolved spectroscopy of the acoustic vibrations of nanoobjects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 :5882–5888, 2009.
- [85] T. Çağın, G. Dereli, M. Uludoğan, and M. Tomak. Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals. *Phys. Rev. B*, 59(5) :3468–3473, Feb 1999.
- [86] N. Combe and L. Saviot. Acoustic modes in metallic nanoparticles : Atomistic versus elasticity modeling. *Phys. Rev. B*, 80(3) :035411, Jul 2009.
- [87] I. L. Garzón. Communication privée.
- [88] T. D. Krauss and F. W. Wise. Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 79(25) :5102–5105, Dec 1997.
- [89] F. Ramirez, P. R. Heyliger, A. K. Rappe, and R. G. Leisure. Vibrational modes of free nanoparticles : From atomic to continuum scales. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 123(2) :709–717, 2008.
- [90] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot. Nanoscale thermal transport. *Journal of Applied Physics*, 93(2) :793–818, 2003.
- [91] Y. De Wilde, F. Formanek, R. Carminati, B. Gralak, P. A. Lemoine, K. Joulain, J. P. Mulet, Y. Chen, and J. J. Greffet. Thermal radiation scanning tunnelling microscopy. *Nature*, 444(7120) :740–743, Dec 2006.
- [92] M. Hu and G. V. Hartland. Heat dissipation for Au particles in aqueous solution : Relaxation time versus size. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(28) :7029–7033, 2002.
- [93] O. M. Wilson, X. Hu, D. G. Cahill, and P. V. Braun. Colloidal metal particles as probes of nanoscale thermal transport in fluids. *Phys. Rev. B*, 66(22) :224301, Dec 2002.
- [94] M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, V. Salgueirino-Maceira, and L. M. Liz-Marzán. Heat dissipation in gold-silica core-shell nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 372(5-6) :767 – 772, 2003.
- [95] A. Plech, V. Kotaidis, S. Grésillon, C. Dahmen, and G. von Plessen. Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 70(19) :195423, Nov 2004.
- [96] E. T. Swartz and R. O. Pohl. Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys.*, 61(3) :605–668, Jul 1989.
- [97] D. G. Cahill and R. O. Pohl. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau. *Phys. Rev. B*, 35(8) :4067–4073, Mar 1987.
- [98] C. W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, and H. Gleiter. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance. *Journal of Applied Physics*, 81(10) :6692–6699, 1997.
-

- [99] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, and H. Feshbach. Conduction of heat in solids. *Physics Today*, 15(11) :74–76, 1962.
- [100] F Cooper. Heat transfer from a sphere to an infinite medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 20(9) :991 – 993, 1977.
- [101] D. A. Young and H. J. Maris. Lattice-dynamical calculation of the kapitza resistance between fcc lattices. *Phys. Rev. B*, 40(6) :3685–3693, Aug 1989.
- [102] R. J. Stoner and H. J. Maris. Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K. *Phys. Rev. B*, 48(22) :16373–16387, Dec 1993.
- [103] K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A. J. Ikushima, T. Tokizaki, and A. Nakamura. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass : copper and silver particles. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11(7) :1236–1243, Jul 1994.
- [104] S. Adichtchev, S. Sirotkin, G. Bachelier, L. Saviot, S. Etienne, B. Stephanidis, E. Duval, and A. Mermet. High-order vibration modes of bimetallic Ag-Au nanoparticles embedded in glass. *Phys. Rev. B*, 79(20) :201402, May 2009.
- [105] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed. Alloy formation of gold silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(18) :3529–3533, 1999.
- [106] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(18) :3529–3533, 1999.
- [107] S. A. Khalimovskaya-Churkina and A. I. Priven. Calculation of the heat capacity of oxide glasses at temperatures from 100 K to the lower boundary of glass transition range. *Glass Physics and Chemistry*, 26 :531–540, 2000. 10.1023/A :1007144029394.
- [108] A.I. Priven. General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. *Glass Technology*, 45 :244–254(11), December 2004.
- [109] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals. *Phys. Rev. B*, 61(24) :16956–16966, Jun 2000.
- [110] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée. Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(12) :2264–2280, 2001.
- [111] E.T.Y. Lee and E.R.M. Taylor. Optical and thermal properties of binary calcium phosphate and barium phosphate glasses. *Optical Materials*, 28(3) :200 – 206, 2006.
- [112] Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Lev T. Perelman, Irving Itzkan, Ramachandra R. Dasari, and Michael S. Feld. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (sers). *Phys. Rev. Lett.*, 78(9) :1667–1670, Mar 1997. **135**

-
- [113] A. Brioude, X. C. Jiang, and M. P. Pileni. Optical properties of gold nanorods : DDA simulations supported by experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(27) :13138–13142, 2005. PMID : 16852635. [135](#), [142](#)
- [114] S. Berciaud, . Cognet, P. Tamarat, and B. Lounis. Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles. *Nano Letters*, 5(3) :515–518, 2005. [135](#), [136](#)
- [115] C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova, M. Reismann, P. Mulvaney, and G. V. Hartland. Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods : a single particle study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 :3540–3546, 2006. [136](#)
- [116] O. L. Muskens, P. Billaud, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallée. Optical extinction spectrum of a single metal nanoparticle : Quantitative characterization of a particle and of its local environment. *Phys. Rev. B*, 78(20) :205410, Nov 2008. [136](#)
- [117] A. Wokaun, J. P. Gordon, and P. F. Liao. Radiation damping in surface-enhanced raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 48(14) :957–960, Apr 1982. [137](#)
- [118] E. A. Coronado and G. C. Schatz. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles : A geometrical probability approach. *The Journal of Chemical Physics*, 119(7) :3926–3934, 2003. [139](#), [140](#)
- [119] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed. Preparation and growth mechanism of gold nanorods using seedmediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10) :1957–1962, 2003. [142](#)
- [120] I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán. Silica-coating and hydrophobation of CTAB-stabilized gold nanorods. *Chemistry of Materials*, 18(10) :2465–2467, 2006. [142](#)
- [121] C. Fernández-López, C. Mateo-Mateo, R. A. Álvarez-Puebla, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, and L. M. Liz-Marzán. Highly controlled silica coating of PEG-capped metal nanoparticles and preparation of SERS-encoded particles. *Langmuir*, 25(24) :13894–13899, 2009. PMID : 19591480. [142](#)
- [122] D. D. Evanoff, R. L. White, and G. Chumanov. Measuring the distance dependence of the local electromagnetic field from silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(5) :1522–1524, 2004. [143](#)
- [123] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, and P. Mulvaney. Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles. *Langmuir*, 12(18) :4329–4335, 1996. [143](#)
- [124] R. Kumar, A. P. Singh, A. Kapoor, and K. N. Tripathi. Fabrication and characterization of polyvinyl-alcohol-based thin-film optical waveguides. *Optical Engineering*, 43(9) :2134–2142, 2004. [145](#)
- [125] O. L. Muskens, G. Bachelier, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Brioude, X. Jiang, and M. P. Pileni. Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24) :8917–8921, 2008. [145](#)
-

- [126] Vincent Juvé, M. Fernanda Cardinal, Anna Lombardi, Aurélien Crut, Paolo Maioli, Jorge Pérez-Juste, Luis M. Liz-Marzán, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Size-dependent surface plasmon resonance broadening in nonspherical nanoparticles : Single gold nanorods. *Nano Letters*, 0(0) :0, 2013. [153](#)

Spectroscopie linéaire et ultra-rapide de nanoparticules métalliques : De l'ensemble au nano-objet individuel

En passant de l'état massif à la nanoparticule les matériaux métalliques voient certaines de leurs caractéristiques modifiées de manière notable comme par exemple les propriétés optiques avec l'apparition d'une résonance dans le spectre optique, la Résonance Plasmon de Surface Localisée (RPSL) responsable du changement de couleur des nanoparticules métalliques.

Les propriétés vibrationnelles et thermiques de nanoparticules métalliques ont été étudiées à l'aide d'une technique de Spectroscopie Femtoseconde. Nous avons montré qu'il était possible d'exciter et de détecter optiquement des fréquences de vibrations mécaniques dans le domaine térahertz pour des nanoparticules de platine composées de moins de cent atomes. D'autre part l'augmentation des effets dus aux interfaces a été mis en évidence sur les propriétés thermiques de nanoparticules d'or et d'argent. La résistance thermique à l'interface, résistance de Kapitza, voit son rôle augmenter lors du transfert thermique à l'échelle nanométrique. Une corrélation entre les valeurs mesurées et les impédances acoustiques des matériaux composants les interfaces a été mise en évidence. Nous avons aussi montré qu'elle augmente quand la température diminue de 300K à 70K.

Les propriétés optiques de nanoparticules non sphériques ont été étudiées à l'aide de la Spectroscopie à Modulation Spatiale. Cette technique a permis de repérer puis de caractériser des nano-bâtonnets d'or individuels. Nous avons montré que la largeur spectrale de la RPSL est fortement dépendante de la géométrie des nanoparticules (diamètre et longueur). Cette double dépendance n'est pas prédite par les modèles classique ou quantique existants.

Linear and ultra-fast spectroscopy of metallic nanoparticles : From ensemble to individual nano-objects

The size reduction of metals, from bulk to nanoparticles, induces significant modifications of their properties. For instance, the optical properties evolve and a new resonance, the localized surface plasmon resonance, appears in the optical spectrum and is responsible for the change of colors of metallic nanoparticles.

This work is focused on studies of metals' properties at the nanometric scale. In the first part, the vibrational and thermal properties are studied with a femtosecond spectroscopy technique. It is shown that it is possible to excite and detect optically vibrational frequencies in the terahertz domain by studying platinum nanoparticles formed by less than 100 atoms. The study of the thermal properties of the metallic nanoparticles (gold and silver) has shown that the boundary effect increases. This thermal boundary resistance, known as the Kapitza resistance, plays a dominant role in the heat transfer at the nanometric scale. A correlation between the experimental values of the thermal boundary resistance and the acoustic impedances of the boundary's materials has been found. We have also shown that the Kapitza resistance is a decreasing function of the temperature in the 70-300K range.

In the second part, the effect of the size reduction on the optical properties of non spherical nanoparticles is observed. The Spatial Modulation Spectroscopy technique is used in order to locate and study individual gold nanorods. It is shown that the two geometrical parameters (the length and the diameter) of the nanorods influence the spectral linewidth of the localized surface plasmon resonance. This effect is not predicted by existing classical or quantum models.

Mots-Clés : Nanoparticules métalliques, Spectroscopie ultra-rapide, Oscillations Terahertz, Propriétés thermique à l'échelle nanométrique, Résistance de Kapitza, Propriétés optiques linéaires, Résonance Plasmon de Surface localisée, Nano-objets individuels, Spectroscopie à Modulation Spatiale, Confinement quantique.

Keywords : Metallic nanoparticles, Ultra-fast spectroscopy, Terahertz oscillations, Thermal properties at a nanometric scale, Kapitza resistance, Linear optics properties, Localized Surface Plasmon Resonance, Individual nano-objects, Spatial Modulation Spectroscopy, Quantum confinement.

Intitulé et adresse du laboratoire :

LASIM-UMR 5579 CNRS / UCBL

Domaine Scientifique de la Doua Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Kastler

43 Bd du 11 Nov. 1918 69622 Villeurbanne cedex