

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

PAR **Julien BURGIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASERS ET MATIÈRE DENSE

Étude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle de nano-objets métalliques et de l'ordre local dans les verres

Soutenue le 14 Septembre 2007

Après avis de :

M. Adnen MLAYAH,	Professeur à l'Université Toulouse III	Rapporteur
M. Vitali GUSSEV,	Professeur à l'Université du Maine	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Wilfrid CLAEYS,	Professeur à l'Université Bordeaux I	Président
M. Bernard HEHLEN,	Professeur à l'Université Montpellier II	Examineur
M. Fabrice VALLÉE,	Directeur de Recherche au CNRS	Directeur de thèse
M. Pierre LANGOT,	Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I	Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Physique Optique Moléculaire et Hertzienne (CPMOH) du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université Bordeaux I. Je remercie Fabrice Vallée de m'y avoir accueilli et ses successeurs, Jean-Marie Turllet et Eric Freysz de m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Adnen Mlayah, Vitali Gussev, Bernard Hehlen et Willy Claeys d'avoir participé à mon jury, et je remercie particulièrement mes rapporteurs, Adnen Mlayah et Vitali Gussev, de s'être intéressés de très près à mon travail.

Je tiens à remercier Fabrice Vallée de m'avoir accordé sa confiance, permis de travailler dans son groupe dans d'excellentes conditions et encadré sans relâche (y compris à distance !). Je tiens à saluer ses grandes qualités humaines et scientifiques qui ont rendu ces trois années très agréables et extrêmement enrichissantes tant d'un point de vue scientifique qu'intellectuel.

Je tiens aussi à remercier Pierre Langot qui m'a permis de bénéficier d'un encadrement très complet au quotidien. Outre ses qualités scientifiques, son sens de l'humour et de la métaphore sportive m'ont permis de travailler dans un environnement sérieux et convivial, basé sur une grande complicité.

Je tiens également à remercier Natalia Del Fatti, de m'avoir largement initié, guidé et aidé durant ces années. Ses qualités scientifiques, sa grande persévérance et sa capacité de motivation m'ont fait avancer et progresser.

Je tiens bien sûr à remercier mes illustres prédécesseurs dans le groupe, Arnaud Arbouet, Cyril Guillon, Christophe Voisin et Dimitri Christofilos qui m'ont transmis de nombreuses connaissances (via leurs thèses ou de visu) et légué des « manips » très performantes, ainsi qu'Otto Muskens avec qui j'ai eu la chance de partager le même bureau ainsi que d'agréables moments pendant un peu plus d'un an.

Une grande partie de ces résultats ont été obtenus en collaboration avec d'autres équipes. Je remercie particulièrement Emmanuel Cottancin du LASIM pour sa grande disponibilité lors de nos nombreuses conversations électroniques. Je tiens à remercier Mona

Treguer-Delapierre, Jérôme Majimel et Lydia Raison de l'ICMCB avec lesquels il est toujours très agréable de travailler. Je tiens aussi à remercier Arnaud Arbouet du CEMES pour l'enrichissement que m'a apporté cette collaboration trans-Garona. Je remercie aussi Bernard Hehlen du LCVN pour sa grande disponibilité lors de nos enrichissantes discussions.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du CPMOH avec qui j'ai eu la chance d'interagir, et plus particulièrement les membres des services techniques et administratifs du laboratoire dont Laurence Quémard pour son management avisé, Isabelle Guillaume pour sa patience bien utile à la préparation de mes missions, Sandra Bosio, Eddie Maillard et Touati Douar pour leur indispensable contribution à la construction d'un auto-corrélateur, Jacky Geneste pour son aide précieuse toujours accompagnée de sa bonne humeur et Richard Perrier pour avoir toujours été là lorsque Bill Gates n'y était pas.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du CPMOH Sporting Club avec qui j'ai passé de précieuses heures sur la pelouse du Kasino Arena. Des gloires du passé (Stéphane Barsouk, David (Chabal !), Jean-Baptiste, Luis, Amine, Younes, Arnaud, Fanny, Otto, ...) à ses pointures actuelles (Nico, Yann, Louis, Gilles, Mathieu, ...) et en passant par la relève (Gaëtan, Etienne, ...), j'espère n'avoir oublié aucun auteur de passe décisive pour Super Pipo. Je remercie également tous ceux qui ne courent pas après un ballon rond le Jeudi (007, David, Gerhardt, François K, Bruno, les Mat(t)hieu, Fanny, Hélène, Emilie, Sébastien, Cédric, ...), mais avec qui j'ai partagé de nombreux et agréables moments dans la salle à café, au Carpe Diem, au Haut-Carré, en monitorat ou ailleurs : à toutes nos discussions impartiales.

Enfin, mon plus grand merci va à Marie-Gabrielle qui est devenue ma femme durant cette épopée, ainsi qu'à mes parents et ma famille au sens large. Leur soutien indéfectible et leur grande patience ont probablement été aussi utiles que les quelques 10^{13} impulsions qui ont participé aux résultats présentés ici.

Chicago, le 30 Octobre 2007

Julien Burgin

Table des matières

Introduction	7
1 Propriétés physiques des nano-systèmes métalliques et aspects expérimentaux	11
Introduction	11
1.1 Propriétés physiques des métaux nobles	11
1.1.1 Structure de bandes	11
1.1.2 Vibrations du réseau : les phonons	15
1.1.3 Propriétés optiques des métaux	17
1.1.4 Absorption intrabande : le modèle de Drude	18
1.1.5 Absorption interbande	20
1.2 Propriétés des systèmes métalliques confinés	22
1.2.1 Résonance plasmon de surface	22
1.2.1.a Confinement diélectrique	22
1.2.1.b Propriétés de la résonance plasmon de surface	25
1.2.1.c Cas des nanoparticules non sphériques ou inhomogènes	26
1.2.1.d Cas des nanoparticules de petite taille ($D < 5\text{ nm}$)	29
1.2.2 Confinement électronique dans une sphère métallique	29
1.2.2.a Discrétisation des niveaux électroniques de la bande de conduction	29
1.2.2.b Constante diélectrique interbande d'un système confiné	31
1.3 Etude optique de la dynamique des milieux métalliques	33
1.3.1 Mise hors équilibre	33
1.3.2 Suivi optique de la dynamique électronique	35
1.4 Dispositif expérimental	37
1.4.1 La spectroscopie pompe-sonde résolue en temps	37
1.4.1.a Principe des mesures pompe-sonde	37

1.4.1.b	Détection différentielle synchrone	39
1.4.1.c	Mesures optiques des changements de la constante di- électrique	40
1.4.2	Source laser femtoseconde	41
1.4.2.a	L'oscillateur Titane :Saphir	41
1.4.2.b	Caractéristiques de l'oscillateur	44
1.4.2.c	Spectroscopie à deux couleurs	46
1.5	Les différents échantillons étudiés	49
1.5.1	Nanoparticules de Cuivre	49
1.5.2	Nanoparticules d'Argent	53
1.5.3	Nanoparticules bi-métalliques	54
1.5.4	Nano-prismes d'Or	60
1.5.5	Nano-colonnes d'Argent	61
	Conclusion	64

2 Dynamique électronique et vibrationnelle de nano-objets métalliques et bi-métalliques **65**

	Introduction	65
2.1	Interactions électrons-réseau dans les nanoparticules métalliques et bi- métalliques	65
2.1.1	Etude optique femtoseconde de la dynamique électrons-phonons	66
2.1.1.a	Changements de la constante diélectrique	66
2.1.1.b	Température équivalente d'excitation	69
2.1.1.c	Le modèle à deux températures	70
2.1.1.d	Régime de faible perturbation	71
2.1.1.e	Amplitude de perturbation	73
2.1.2	Effets de taille dans les nano-systèmes mono-métalliques	76
2.1.2.a	Nanoparticules de Cuivre, comparaison avec l'Or et l'Argent	76
2.1.2.b	Nano-colonnes d'Argent	83
2.1.2.c	Nanoparticules d'Argent de petite taille ($D \leq 2nm$)	85
2.1.3	Systèmes hybrides Or-Argent et Nickel-Argent	90
2.1.3.a	Echanges d'énergie électrons-réseau dans les systèmes Or-Argent : alliage et coeur-couronne	90
2.1.3.b	Systèmes hybrides coeur-couronne Nickel-Argent	94
2.2	Oscillations acoustiques de nano-objets métalliques	98

2.2.1	Modes de vibration de nano-objets	98
2.2.1.a	Tenseur des déformations et tenseur des contraintes . . .	99
2.2.1.b	Loi de Hooke et équation de Navier-Stokes	100
2.2.1.c	Résolution de l'équation de Navier-Stokes pour une sphère	100
2.2.1.d	Modes de vibration d'un cylindre	103
2.2.1.e	Modes de vibration d'une structure coeur-couronne . . .	104
2.2.1.f	Excitation des modes de vibration de nano-objets mé- talliques	105
2.2.2	Etude résolue en temps des oscillations acoustiques de nano- prismes d'Or : ensemble et paire de prismes	107
2.2.3	Etude résolue en temps des oscillations acoustiques de nano- colonnes d'Argent	120
2.2.4	Oscillations acoustiques de nanoparticules coeur-couronne Or- Argent	127
	Conclusion	131
3	Etude femtoseconde de l'ordre local et des non-linéarités des verres	133
	Introduction	133
3.1	Généralités sur les verres	134
3.1.1	Propriétés physiques des verres	134
3.1.1.a	Qu'est ce qu'un verre ?	134
3.1.1.b	Ordre dans les verres	136
3.1.1.c	Spectre Raman et modes locaux dans les verres	140
3.1.2	Présentation des échantillons étudiés	145
3.1.2.a	Echantillons de silice et de silice densifiée	145
3.1.2.b	Les autres verres étudiés : GeO_2 , B_2O_3 et SF_6	148
3.2	Modes de vibration des verres	150
3.2.1	Spectroscopie Raman impulsionnelle	150
3.2.1.a	Principe de la technique Raman impulsionnelle	150
3.2.1.b	Lien avec la spectroscopie Raman spontanée	153
3.2.1.c	Cas d'un ensemble de modes homogènes : raie inho- mogène	154
3.2.2	Etude femtoseconde de modes de vibration dans les verres par une technique Raman Impulsionnelle en régime femtoseconde	155
3.2.2.a	Etude de la silice et de la silice densifiée SiO_2	155

3.2.2.b	Etude de l'oxyde de germanium GeO_2	170
3.2.2.c	Etude d'autres verres : SF_6 et B_2O_3	176
3.3	Etude de la contribution non instantanée de la susceptibilité d'ordre trois	180
3.3.1	Technique de mélange à deux ondes	180
3.3.2	Etude de la contribution non instantanée de la susceptibilité d'ordre trois	181
3.3.2.a	Résultats préliminaires dans le di-sulfure de carbone CS_2	181
3.3.2.b	Origine physique de la contribution non-instantanée : influence de la durée des impulsions	183
Conclusion	186
Conclusion Générale		187
Bibliographie		191

Introduction

Les propriétés physiques d'un solide homogène sont généralement associées à des longueurs caractéristiques telles que la longueur d'onde de Debye pour les modes de vibration du réseau, la longueur d'onde de Fermi pour les états électroniques, le libre parcours moyen, la longueur d'écrantage ou la longueur de délocalisation de charge ... Ces longueurs traduisent les contraintes intrinsèques que la structure et la composition du matériau imposent aux charges ou aux quasi-particules (phonons, excitons, ...). Lorsque les dimensions d'un objet sont bien supérieures à ces grandeurs, les conditions aux limites imposées à sa surface jouent un rôle négligeable. Le milieu se comporte alors comme le matériau massif, pouvant être décrit par une approche de physique du solide. Lorsque les dimensions de l'objet deviennent inférieures à ces longueurs, les conditions aux limites peuvent modifier fortement ses propriétés.

Les agrégats métalliques de taille nanométrique (nanoparticules ou nano-objets), bien inférieure à la longueur d'onde optique, sont connus et exploités depuis des siècles pour leurs propriétés optiques spectaculaires (vitraux, céramiques) [1, 2]. Dépendant de la géométrie, la réponse optique de systèmes métalliques confinés présente une ou plusieurs résonance(s) dans le domaine visible, dite « résonance plasmon de surface », associée à la réponse collective des électrons. Cette oscillation est analogue à celle d'un gaz d'électrons dans un système massif (mode plasmon), modifiée par la présence des interfaces. L'étude et l'utilisation de cette propriété optique spécifique font l'objet d'un champ de recherche très actif actuellement, la « plasmonique » [3–5].

Ainsi, les agrégats métalliques connaissent aujourd'hui un large intérêt, motivé tant par leurs propriétés fondamentales que par leurs applications. En effet, d'un point de vue fondamental, les agrégats nanométriques, dont le nombre d'atomes peut varier de quelques dizaines à quelques milliers, sont des systèmes intermédiaires entre molécules et solides. Leur étude permet d'analyser les effets dimensionnels quantiques : la réduction de taille au delà d'une certaine limite discrétise les niveaux d'énergie électronique permettant de mettre en évidence les limites de l'approche « petit solide », ce qui nécessite d'envisager une description par une approche de type moléculaire. Les entités à l'inter-

face de ces deux domaines couverts par ces deux approches théoriques très différentes sont très intéressantes, car elles permettent de sonder les limites fondamentales des modèles employés. D'un point de vue technologique, la possibilité de synthétiser de façon contrôlée, de fonctionnaliser et donc de modifier les propriétés de ces nano-objets, afin de répondre à des demandes spécifiques, en fait des matériaux extrêmement prometteurs pour de nombreux domaines, tels que la nano-optique (polariseurs, photodétecteurs, ...) [6, 7], la nano-électronique (nano-composants, capteurs solaires, nano-mémoires) [8, 9], les télécommunications, la catalyse chimique [10] et le marquage biologique.

Les mécanismes élémentaires d'interaction des électrons avec leur environnement jouent un rôle central dans les propriétés fondamentales des métaux. Le développement des lasers impulsions femtosecondes a permis de mener des études résolues en temps de la dynamique électronique et vibrationnelle de systèmes métalliques. Dans ce type d'étude, les électrons du métal sont portés hors équilibre par une excitation optique : une impulsion femtoseconde. Leur retour à l'équilibre et leur interaction avec le réseau sont ensuite étudiés en temps réel en suivant les changements des propriétés optiques du système avec une impulsion de sonde. Nous avons utilisé cette approche pour étudier la cinétique électronique et vibrationnelle de nano-objets de métal noble (Or, Argent, Cuivre) de différentes tailles, formes, compositions et structures.

Dans la première partie du Chapitre 1 (§ 1.1), nous rappellerons des résultats théoriques concernant les propriétés optiques, électroniques et vibrationnelles des systèmes métalliques massifs et confinés. Dans sa seconde partie (§ 1.2), nous aborderons le dispositif expérimental principalement constitué d'une source laser femtoseconde (oscillateur Titane :Saphir) délivrant des impulsions d'environ quinze femtosecondes et du dispositif pompe-sonde associé. Les techniques d'optique non-linéaire nous permettant de générer des impulsions bleues et ultra-violettes seront décrites.

Dans la première partie du Chapitre 2 (§ 2.1), nous aborderons la dynamique du transfert d'énergie électrons-réseau dans des agrégats de métaux nobles : nous étudierons les effets de taille (nanosphères de cuivre et d'argent), de forme (nano-colonnes d'argent) et de structure (composés bi-métalliques). Dans la seconde partie du Chapitre 2 (§ 2.2), nous étudierons les vibrations acoustiques de nano-objets métalliques de différentes formes : nano-prismes d'or, nano-colonnes d'argent et coeur-couronne or-argent.

Dans un second volet de ma thèse, décrit dans le Chapitre 3, je me suis intéressé à la réponse optique non-linéaire ultrarapide et à l'étude résolue en temps de la réponse vibrationnelle des verres (silice SiO_2 et oxyde de germanium GeO_2), en utilisant le même dispositif expérimental. Les verres sont des matériaux amorphes très importants tant par

leurs propriétés fondamentales que par leur immense champ d'application. Leur structure, très complexe, présente une organisation comportant plusieurs échelles d'ordre. L'échelle d'ordre la moins connue (mais très importante, notamment pour la compréhension de la transition vitreuse), se situe à l'échelle nanométrique. La présence d'un ordre local (organisations en forme d'anneaux [11]) à l'échelle nanométrique dans la silice et l'oxyde de germanium, très sensible à la technique de synthèse et à l'environnement, se traduit par des signatures vibrationnelles spécifiques, visibles en spectroscopie Raman spontanée. Grâce à une technique de spectroscopie Raman impulsionnelle en régime femtoseconde utilisant notre dispositif expérimental, nous avons mené une étude complémentaire de ces modes de vibration, parfois difficilement accessibles en Raman spontané (§ 3.2). Nous nous sommes également intéressés aux propriétés optiques non-linéaires des verres, qui sont cruciales pour la compréhension des phénomènes physiques responsables de nombreuses limitations de leurs applications à l'optique. Notre étude, basée sur une expérience de mélange à deux ondes en régime femtoseconde, a porté sur l'origine physique de la non-linéarité de type Kerr non-instantanée dans différents verres (§ 3.3).

Chapitre 1

Propriétés physiques des nano-systèmes métalliques et aspects expérimentaux

Introduction

Le travail réalisé au cours de cette thèse concerne l'étude, par des méthodes optiques, des propriétés électroniques et vibrationnelles de nano-objets de métaux nobles (or, argent et cuivre). Les propriétés optiques de ces métaux ont largement été étudiées en régime stationnaire dans les milieux massifs [12–14] et confinés [15]. Les études en régime non-stationnaire permettent une étude sélective des interactions électroniques, ce qui justifie l'engouement qu'elles suscitent depuis quelques années. Nous avons réalisé des expériences résolues en temps (de type pompe-sonde) utilisant des lasers femtosecondes émettant à des longueurs d'onde proche infrarouge. Des techniques de conversion de fréquences d'optique non-linéaire nous permettent de disposer d'impulsions allant du proche infrarouge au proche ultraviolet. Nous allons présenter dans ce chapitre quelques propriétés (électroniques et vibrationnelles) des systèmes métalliques massifs et confinés. La description de leurs propriétés optiques et de leur connection avec les propriétés électroniques sera discutée. Ensuite, le dispositif expérimental de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps ainsi que les différents échantillons seront présentés.

1.1 Propriétés physiques des métaux nobles

1.1.1 Structure de bandes

Les *métaux nobles* (or, argent, cuivre) sont constitués d'atomes ayant la même structure électronique : leurs orbitales d sont remplies et ils possèdent chacun un électron sur

une orbitale de type s . Délocalisés dans le réseau cristallin, ces électrons de type s forment la bande de conduction (B. C.). Le réseau cristallin des métaux nobles est cubique à faces centrées (cf); ses caractéristiques sont rappelées dans le tableau 1.1.

Métal	Configuration électronique	a (Å)	$q_{\Gamma X} (\times 10^8 \text{ cm}^{-1})$	$n_e (\times 10^{22} \text{ cm}^{-3})$	r_s (Å)
Cu	$[Ar] 3d^{10} 4s^1$	3.61	1.74	8.47	1.41
Ag	$[Kr] 4d^{10} 5s^1$	4.08	1.54	5.86	1.60
Au	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	4.07	1.54	5.90	1.59

TAB. 1.1: Caractéristiques générales des métaux nobles : configuration électronique, pas réticulaire a , bord de la première zone de Brillouin dans la direction (ΓX) $q_{\Gamma X}$, densité d'électrons de conduction n_e , et rayon r_s de la sphère disponible pour chaque électron.

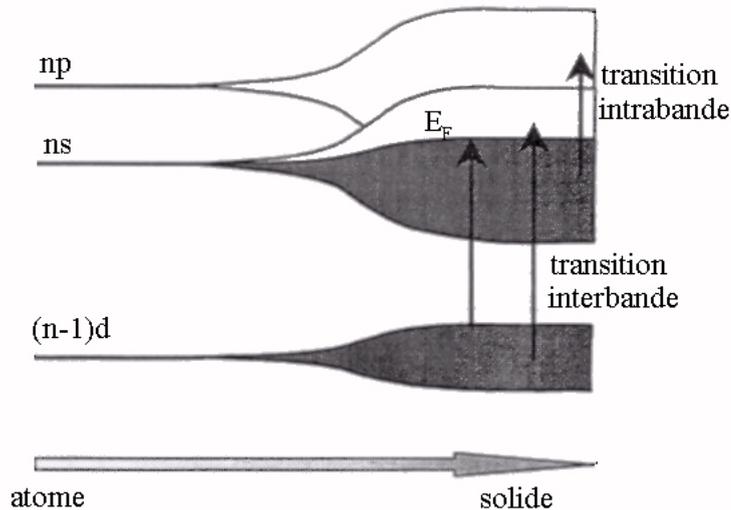


FIG. 1.1: Représentation schématique de l'évolution de la structure électronique d'un atome vers la structure de bandes d'un solide dans le cas d'un métal noble.

Ces trois métaux possèdent des structures de bandes similaires, comprenant un ensemble de cinq bandes de valence peu dispersées (appelées bandes d car elles sont essentiellement issues des orbitales atomiques d) et d'une bande $s-p$ à moitié pleine dite bande de conduction (figure 1.1). Celle-ci est quasiment parabolique, ce qui justifie que

l'on emploie le terme d'électrons quasi-libres pour ses électrons. L'influence du potentiel du réseau sur ces électrons est pris en compte dans la *masse effective* m (tableau 1.2). Les valeurs de masse effective utilisées par la suite sont issues de mesures infrarouge de la constante diélectrique [16]. La relation de dispersion des électrons de conduction s'écrit, en prenant le fond de la bande de conduction comme origine des énergies,

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

La densité d'états autour d'un niveau d'énergie E s'écrit :

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.2)$$

A température nulle, l'énergie maximale des états occupés est l'*énergie de Fermi*, elle s'écrit :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (1.3)$$

avec n_e le nombre d'électrons par unité de volume appartenant à la bande de conduction. Le tableau 1.2 rassemble les valeurs de l'énergie de Fermi E_F , de la vitesse de Fermi $v_F = \hbar k_F / m$ et de la température de Fermi $T_F = E_F / k_B$ pour les métaux nobles.

Métal	m/m_0	E_F (eV)	$v_F (\times 10^8 \text{ cm.s}^{-1})$	$k_F (\times 10^8 \text{ cm}^{-1})$	T_F (K)
Cu	1.5	4.67	1.05	1.36	54 400
Ag	1	5.49	1.39	1.20	63 800
Au	1	5.53	1.40	1.21	64 200

TAB. 1.2: *Masse effective m pour la bande de conduction (m_0 étant la masse d'un électron libre), énergie, vitesse, vecteur d'onde et température de Fermi dans les métaux nobles.*

L'approximation des électrons quasi-libres implique que la surface de Fermi est une sphère de rayon k_F . Cependant, cette approximation ne diffère de la surface de Fermi réelle qu'au niveau des points L , où elle coïncide avec le bord de la zone de Brillouin (figure 1.3).

La probabilité d'occupation, à la température T , d'un état d'énergie E suit la statistique de Fermi-Dirac qui s'exprime :

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (1.4)$$

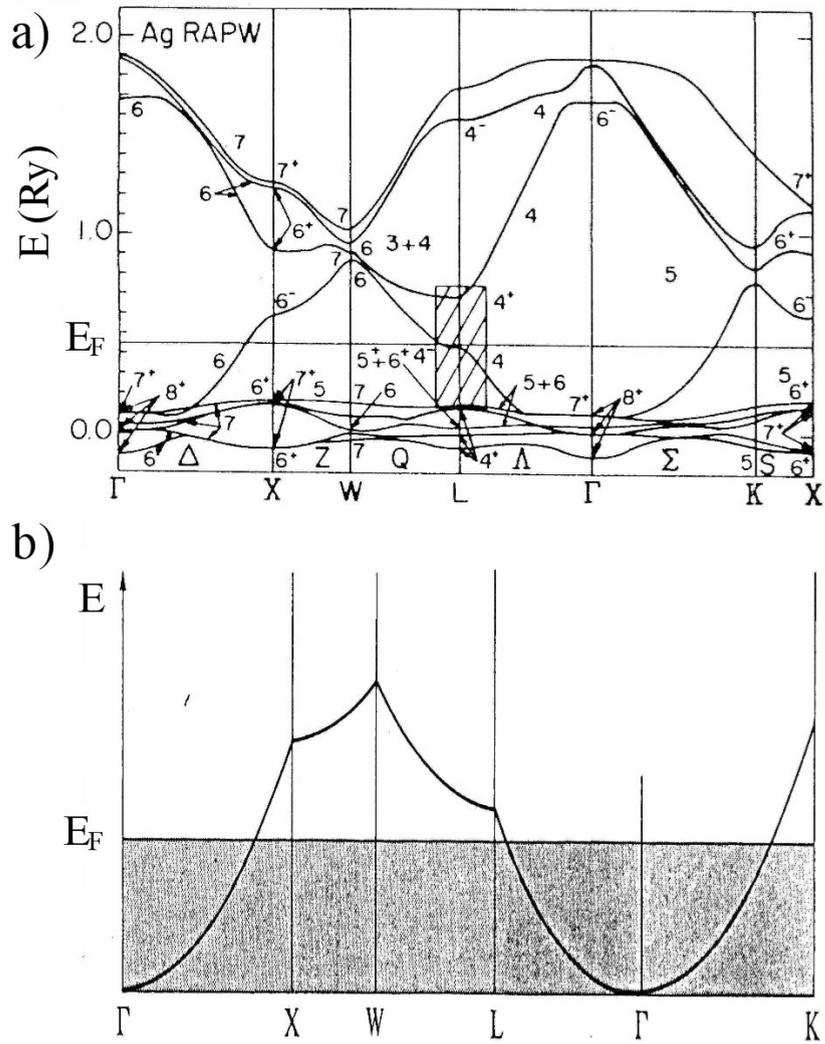


FIG. 1.2: (a) Structure de bandes calculée de l'argent. Source : [17, 18].

(b) Structure de bandes pour des électrons libres d'un réseau *cfc* projetée sur différentes directions de la première zone de Brillouin. Source : [16].

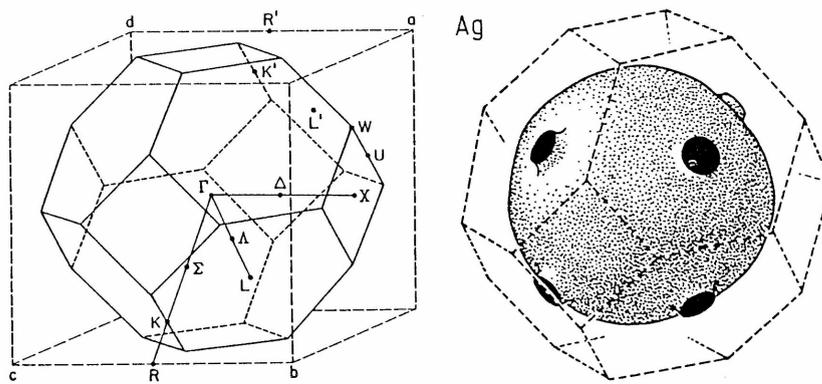


FIG. 1.3: Première zone de Brillouin (*bcc*) et surface de Fermi. Source : [17].

en assimilant la température de Fermi T_F au potentiel chimique, approximation valable dans notre étude car $T \ll T_F$.

La capacité calorifique par unité de volume du gaz d'électrons de conduction s'écrit, en appelant u_e l'énergie du gaz d'électrons par unité de volume :

$$C_e = \frac{\partial u_e}{\partial T} = \frac{1}{V} \int_0^{+\infty} E \rho(\epsilon) \frac{\partial f_{FD}(E)}{\partial T} dE \quad (1.5)$$

Dans la limite $k_B T_e \ll E_F$, on peut obtenir l'expression analytique de C_e :

$$C_e(T_e) \approx \frac{\pi^2 n_e k_B}{2T_F} T_e = C_0 T_e \quad (1.6)$$

1.1.2 Vibrations du réseau : les phonons

La structure cristalline des métaux nobles ne contient qu'un seul atome par maille élémentaire. Les modes de vibration du réseau cristallin sont donc de type acoustique, c'est-à-dire qu'ils ont une fréquence nulle quand leur vecteur d'onde est nul. La loi de dispersion comporte trois branches : deux branches transverses (notées T_1 et T_2) pour lesquelles la vibration se propage perpendiculairement au mouvement des atomes et une branche longitudinale (notée L) pour laquelle la direction de propagation et le déplacement sont colinéaires. L'ensemble des vibrations est décrit pour des vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin, il y a donc N modes propres par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal.

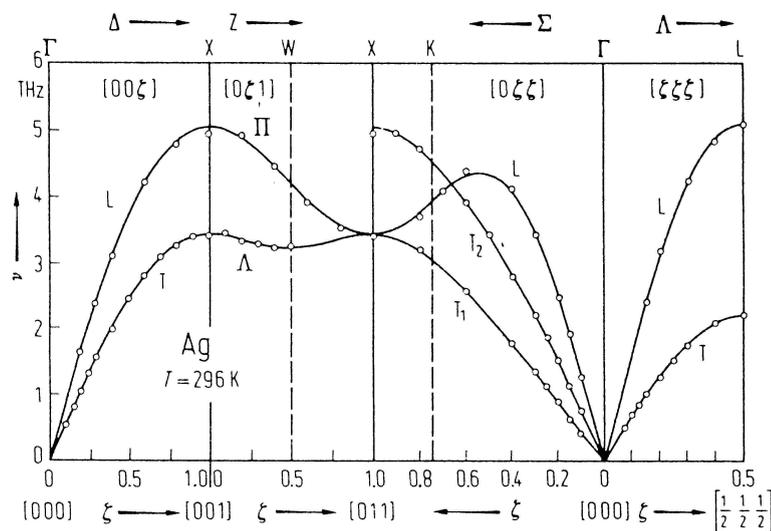


FIG. 1.4: Courbe de dispersion des phonons dans l'argent mesuré par diffusion inélastique de neutrons. Source : [17]

Expérimentalement, la relation de dispersion des phonons peut être obtenue grâce à des mesures de diffusion inélastique de neutrons. En considérant que les variations d'énergie et de vecteur d'onde d'un neutron lorsqu'il interagit avec un cristal sont dues à l'émission ou à l'absorption de phonons, la mesure de l'énergie des neutrons et de leurs angles de diffusion après leur interaction permet d'extraire des informations sur la relation de dispersion des phonons. La figure 1.4 représente les résultats expérimentaux obtenus pour l'argent.

Le calcul de la relation de dispersion doit tenir compte des interactions entre atomes non consécutifs et de la non-linéarité des potentiels d'interaction. Lorsqu'une description approximative des relations de dispersion est suffisante, trois modèles simples peuvent être utilisés :

- *Le modèle sinusoidal*, où seules les interactions linéaires entre proches voisins sont prises en compte, donne :

$$\omega(q) = \omega_M \left| \sin \left(\frac{q}{2a} \right) \right| \quad (1.7)$$

où a est le pas du réseau dans la direction de propagation \vec{q} et ω_M la fréquence maximale.

- *Le modèle de Debye* est une approximation linéaire du modèle précédent pour les faibles vecteurs d'onde :

$$\omega(q) = v_s q \quad (1.8)$$

Cette relation permet de définir la célérité v_s du son dans la direction de propagation \vec{q} pour la branche considérée. L'hypothèse d'isotropie du cristal étant généralement utilisée, il est nécessaire de borner les vecteurs d'onde afin d'obtenir un nombre fini de N modes. Le plus grand vecteur d'onde correspondant, appelé *vecteur d'onde de Debye*, s'écrit :

$$q_D = (6\pi^2 n_i)^{1/3} = \sqrt[3]{2/Z} k_F \quad (1.9)$$

où Z est la valence du métal ($Z = 1$ pour les métaux nobles) et n_i le nombre d'ions par unité de volume. La fréquence maximale des phonons correspondante est $\omega_D = v_s q_D$. A partir de cette fréquence, on peut également définir *la température de Debye* Θ_D , $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$, qui donne un ordre de grandeur de la température au delà de laquelle on peut considérer que tous les modes de vibration sont excités thermiquement. Pour l'or, l'argent et le cuivre, Θ_D vaut respectivement 165 K, 225 K et 343 K [19]. La capacité thermique du réseau lorsque tous les modes sont excités est alors donnée par *la loi de Dulong et Petit* :

$$C_L = 3Nk_B \quad (1.10)$$

- *Le modèle d'Einstein*, initialement censé modéliser les modes optiques, suppose que tous les phonons ont la même fréquence ω indépendante de q . A l'équilibre thermique à la température T , le nombre d'occupation des phonons est donné par la distribution de Bose-Einstein :

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(q)/k_B T} - 1} \quad (1.11)$$

Appliqué aux modes acoustiques, ce modèle donne de bons résultats et permet en particulier de retrouver la loi de Dulong et Petit.

1.1.3 Propriétés optiques des métaux

Un champ électromagnétique incident sur un milieu matériel induit une polarisation qui détermine sa réponse optique. Cette réponse peut être décrite, dans un milieu isotrope, par une fonction scalaire complexe dépendant de la pulsation incidente : *la constante diélectrique* $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ou de manière équivalente, l'indice complexe $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$, avec $\tilde{n}^2 = \varepsilon$. La propagation d'une onde plane monochromatique $\vec{E} e^{-i\omega t} + c.c$ dans un tel milieu est régie par l'équation de Helmholtz :

$$\Delta\vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega)\vec{E} = \vec{0} \quad (1.12)$$

Si l'onde se propage selon la direction z , son intensité s'écrit :

$$I(z, t) = I_0 \left| e^{i\left(\frac{\omega}{c}\tilde{n}z - \omega t\right)} \right|^2 = I_0 e^{-\alpha(\omega)z} \quad (1.13)$$

Le taux d'amortissement de l'intensité, α , est le *coefficient d'absorption* de l'onde lumineuse. Il est directement relié à la partie imaginaire de l'indice du milieu :

$$\alpha(\omega) = 2\frac{\omega}{c}\kappa(\omega) \quad (1.14)$$

Dans les métaux, nous distinguons deux types d'interactions entre lumière et matière, associées à deux types de transitions (figure 1.1). L'un d'eux, dit *interbande*, concerne les transitions électroniques induites par l'absorption d'un photon entre deux bandes distinctes, généralement la bande de valence et de conduction. L'autre, dit *intra bande*, concerne les transitions électroniques qui ont lieu au sein de la bande de conduction. Ces dernières sont décrites par le modèle de Drude, les électrons de conduction ayant un comportement quasi-libre.

La constante diélectrique s'écrit alors comme la somme de deux termes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{\text{intra bande}}(\omega) + \varepsilon^{\text{inter bande}}(\omega) \quad (1.15)$$

Dans les métaux alcalins, la contribution interbande n'apporte qu'une faible contribution aux fréquences optiques. Par contre, dans les métaux nobles, elle est importante en raison des transitions entre les bandes d et la bande de conduction $s - p$. En raison du principe d'exclusion de Pauli, les électrons ne peuvent être excités que vers un état libre de la bande de conduction : il existe donc une fréquence seuil Ω_{ib} pour ces transitions interbandes.

1.1.4 Absorption intrabande : le modèle de Drude

Le modèle de Drude est une description du gaz d'électrons libres à partir de la théorie cinétique des gaz. Ce modèle marche remarquablement bien pour les métaux dont les électrons de conduction peuvent être décrits par un modèle d'électrons quasi-libres. Ce modèle, datant de plus d'un siècle [20] est encore de nos jours très utilisé et cité comme référence dans de nombreuses publications [21].

Le modèle de Drude suppose que les électrons du métal subissent des collisions avec une probabilité par unité de temps de $\gamma = 1/\tau$, ou τ est le temps moyen entre deux collisions pour un électron, ces collisions étant supposées instantanées. Ces collisions sont modélisées par une force de frottement fluide. Un électron libre dans un cristal, de masse effective m , subissant un champ électrique externe \vec{E} est alors soumis à l'équation du mouvement suivante :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{m\vec{v}}{\tau} - e\vec{E}(t) \quad (1.16)$$

En régime stationnaire, la polarisation induite à la fréquence ω s'écrit :

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} = -ne \vec{r} \quad (1.17)$$

et permet de définir la constante diélectrique relative $\epsilon^{Drude}(\omega)$:

$$\epsilon^{Drude}(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.18)$$

où $\omega_p^2 = n_e e^2 / \epsilon_0 m$ est la *fréquence plasma* du métal (tableau 1.3).

Dans le domaine optique, $\omega \gg \gamma$, la constante diélectrique peut s'écrire :

$$\begin{cases} \epsilon_1^{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \epsilon_2^{Drude}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \end{cases} \quad (1.19)$$

La figure 1.5 présente les valeurs de \tilde{n} et ϵ pour différentes longueurs d'onde, obtenues par des mesures de réflexion et de transmission dans des films d'argent [13]. Dans l'infrarouge, l'énergie des photons est très inférieure au seuil des transitions interbandes dans les

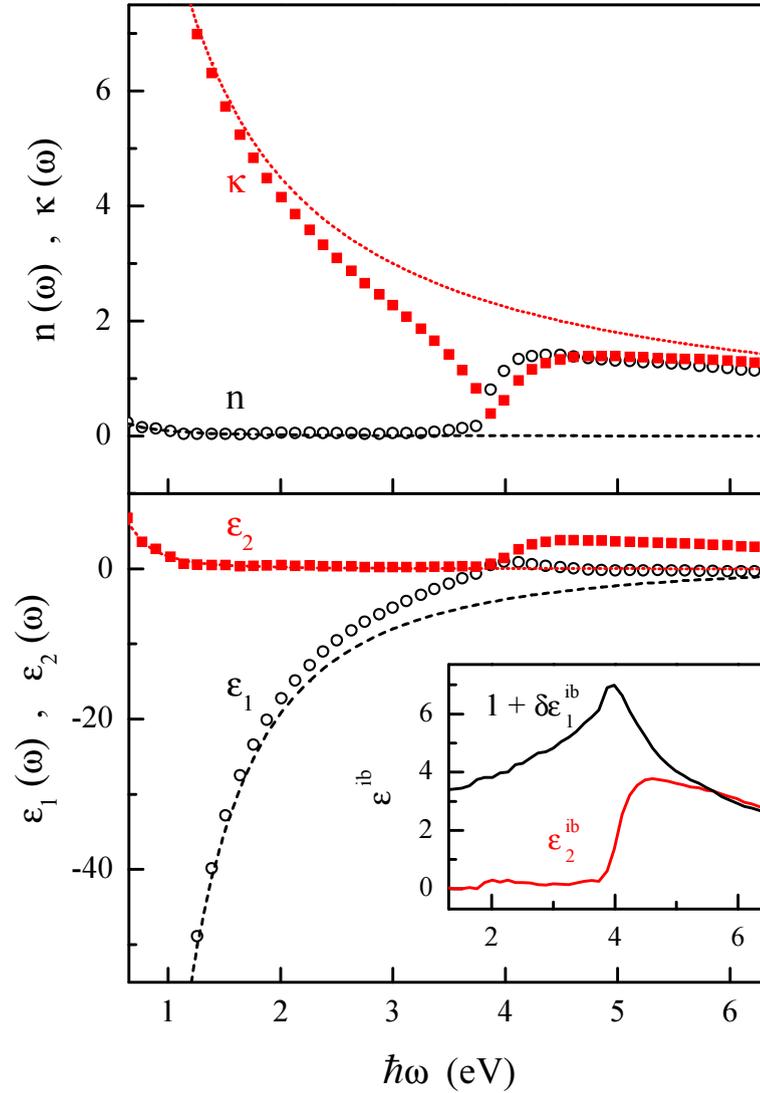


FIG. 1.5: Parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction (n (○) et κ (■)) et de la constante diélectrique (ϵ_1 (○) et ϵ_2 (■)) mesurées dans l'argent [13]. Les traits pointillés représentent la contribution intrabande (ϵ^{Drude}) estimée par le modèle de Drude. L'insert représente la contribution interbande déduite de ces mesures [12].

métaux nobles (tableau 1.3), la contribution ϵ^{Drude} est dominante. On peut extraire de ces mesures ω_p et donc la masse effective m , ainsi que le taux moyen de collision γ , supposé indépendant de la fréquence.

L'écart entre les valeurs expérimentales de la constante diélectrique et le modèle de Drude permet d'estimer la contribution interbande, que nous allons étudier par la suite. Pour la contribution intrabande, dans le domaine optique ($\omega \gg \gamma$ donc $\kappa \approx \frac{1}{2} \epsilon_2 / \sqrt{\epsilon_1}$ et

$n \approx \sqrt{\epsilon_1}$), le coefficient d'absorption α est directement proportionnel au taux de collision électronique :

$$\alpha(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^2 n c} \gamma \approx \frac{\omega_p}{\omega c} \gamma \quad (1.20)$$

Métal	$\hbar\Omega_{ib}$ (eV)	ϵ_0^{ib}	$\hbar\omega_p$ (eV)
Cu	2.1	5.8	8.82
Ag	3.9	3.7	8.98
Au	2.4	6.7	9.01

TAB. 1.3: *Seuil des transitions interbandes $\hbar\Omega_{ib}$ (eV), constante diélectrique interbande à fréquence nulle ϵ_0^{ib} et fréquence plasma dans les métaux nobles $\hbar\omega_p$ (eV).*

On retrouve le résultat classique selon lequel l'absorption est reliée à l'amortissement du mouvement électronique dans le milieu. Physiquement, cela est dû au fait que l'impulsion d'un photon est négligeable par rapport à celle qui doit être échangée par un électron lors de l'absorption ou de l'émission d'une énergie $\hbar\omega$, la conservation de l'impulsion nécessite l'intervention d'une troisième quasi-particule ou d'une surface (qui rompt cette conservation). Le taux optique moyen de collision électronique $\gamma(\omega)$ dans le modèle de Drude a été introduit de façon phénoménologique. Initialement, Drude considérait qu'il s'agissait de collisions avec les ions. Or le potentiel périodique dû aux ions à leur position d'équilibre est déjà pris en compte dans le calcul des bandes d'énergie. Il est en réalité déterminé par les interactions électrons-phonons qui constituent la contribution dominante à température ambiante, alors que les interactions électrons-électrons n'apportent qu'une correction [22, 23]. Le rôle des impuretés sera négligé dans notre étude et la contribution des surfaces décrite dans le cas des systèmes confinés (§ 1.2.2.b).

1.1.5 Absorption interbande

Le modèle de Drude décrit seulement les électrons libres, il ne prend pas en compte la majorité des électrons qui restent liés aux ions, c'est-à-dire ceux des bandes électroniques pleines, d'énergie inférieure à celle de la bande de conduction. Ces électrons peuvent interagir avec des photons si leur énergie est suffisante pour les faire passer d'une bande pleine vers une bande partiellement vide. L'absorption d'un photon n'est donc pas nécessairement possible : dans le cas des métaux nobles, l'énergie seuil est proche du visible

(tableau 1.3). Remarquons cependant que même lorsque l'énergie d'un photon n'est pas suffisante pour induire des transitions, la partie réelle de la constante diélectrique est affectée par des transitions virtuelles conformément aux relations de Kramers-Krönig.

L'absorption interbande ne peut se décrire que par une théorie quantique. Il est possible de décrire ce processus grâce à la *formule de Lindhard* exprimant ϵ en fonction de la structure de bandes et de la distribution électronique :

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \sum_{\vec{k}, n, n'} |\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.21)$$

où n et n' repèrent les bandes d'énergie, \vec{k} est le vecteur d'onde d'un électron et $f(\vec{k}, n)$ le nombre d'occupation du niveau d'énergie (n, \vec{k}) . Le cas $n = n'$ correspond à la contribution intrabande. La contribution interbande s'obtient en imposant $n \neq n'$ et en faisant tendre α et q vers 0 dans l'expression 1.21 :

$$\delta\epsilon^{ib}(\vec{q}, \omega) = - \lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \sum_{\vec{k}, n \neq n'} |\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.22)$$

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. Les énergies seuil données dans le tableau 1.3 correspondent aux premières transitions possibles entre les bandes d et les états électroniques inoccupés au voisinage du niveau de Fermi ¹. Par contre, les transitions de la bande de conduction vers les bandes vides de plus haute énergie interviennent faiblement car la force d'oscillateur associée est assez faible [18].

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 (figure 1.5). 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). L'extrapolation de $\epsilon_1^{ib}(\omega) = 1 + \delta\epsilon_1^{ib}(\omega)$ dans l'infrarouge ou au cas statique $\omega \rightarrow 0$ est réalisée en déduisant $\epsilon_2^{ib}(\omega)$ sur la partie du spectre visible-UV puis en calculant $\epsilon_1^{ib}(\omega)$ grâce à la relation de Kramers-Krönig. Cette méthode a permis d'obtenir les valeurs de $\epsilon_1^{ib}(0) = \epsilon_0^{ib}$ du tableau 1.3.

¹Sauf pour l'or qui comporte une transition vers 1.9 eV au point X de la zone de Brillouin mais de faible intensité

1.2 Propriétés des systèmes métalliques confinés

Les nanoparticules métalliques sont constituées de quelques dizaines d'atomes à plusieurs milliers d'atomes. Leur taille peut devenir comparable ou inférieure aux longueurs caractéristiques telles que la longueur d'onde de Debye, le libre parcours moyen des électrons, les longueurs d'ondes optiques. Ceci modifie les propriétés concernées, en les rendant dépendantes de la taille des nanoparticules. Ainsi, les systèmes confinés peuvent présenter des propriétés optiques et électroniques bien différentes des milieux massifs. Nous allons discuter par la suite de l'impact de la réduction de taille sur les propriétés optiques d'agrégats métalliques enrobés dans un milieu diélectrique. Nous considérerons principalement le cas de nanosphères puis nous évoquerons le cas de nano-objets de différentes formes.

1.2.1 Résonance plasmon de surface

1.2.1.a Confinement diélectrique

La plupart des échantillons que nous avons étudiés sont composés de particules métalliques quasi-sphériques enrobées dans une matrice diélectrique, transparente aux longueurs d'onde utilisées. La constante diélectrique de la matrice est donc une constante réelle ϵ_m . L'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique avec une sphère est décrite de façon générale par la théorie de Mie [24, 25]. Elle permet de calculer le champ électromagnétique, somme du champ incident appliqué et du champ diffusé par les sphères métalliques. Ce dernier peut s'exprimer comme la superposition de champs de multipôles oscillants induits. Pour des sphères relativement petites ($D \lesssim 50nm$), les termes dipolaires électriques suffisent pour exprimer le champ électrique diffusé : c'est « l'approximation dipolaire » de la théorie de Mie. En fait, cela revient à négliger la variation spatiale du champ à l'intérieur de la nanoparticule. En effet, la réponse de petites nanoparticules ($D \ll \lambda$) à un champ électromagnétique peut se calculer dans l'*approximation quasi-statique*, c'est-à-dire en négligeant les effets de retard à l'échelle de la nanoparticule. On se ramène alors à un problème simple, de type électrostatique, de polarisation d'une sphère métallique dans un champ uniforme. Le champ total est la superposition du champ incident et du champ diffusé par les nanoparticules. Le milieu composite, composé par un ensemble de sphères est ensuite traité de façon globale, en lui associant une constante diélectrique effective, c'est la théorie de Maxwell-Garnett [26].

La nanoparticule est soumise au champ électrique local, somme du champ appliqué et du champ dû aux autres sphères, donné par la formule de Lorentz :

$$\vec{E}_L = \vec{E} + \frac{\vec{P}_s}{3\epsilon_0\epsilon_m} \quad (1.23)$$

où \vec{P}_s est la polarisation du milieu due aux sphères. Pour calculer cette polarisation, considérons le dipôle \vec{p} induit par le champ local dans une sphère. En appliquant les relations de continuité pour le vecteur déplacement électrique \vec{D} à la frontière entre la sphère métallique et le diélectrique, on obtient :

$$\vec{p} = 4\pi R^3 \epsilon_0 \epsilon_m \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + 2\epsilon_m} \right) \vec{E}_L \quad (1.24)$$

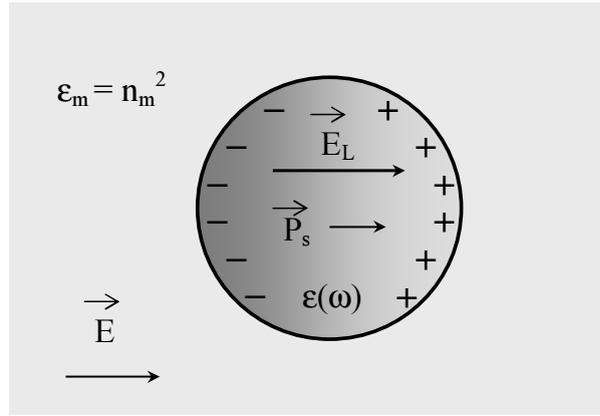


FIG. 1.6: Schéma de principe de l'interaction d'une nanoparticule sphérique de rayon R de constante diélectrique effective $\epsilon(\omega)$ dans un diélectrique de constante ϵ_m avec une onde électromagnétique dans l'approximation quasi-statique.

Dans nos expériences, nous travaillons avec un matériau composite constitué de nanoparticules dispersées aléatoirement dans la matrice diélectrique transparente d'indice optique n_m . La quantité de métal présente dans le milieu est caractérisée par la fraction volumique $f_V = V_{\text{métal}}/V_{\text{total}}$. Elle est généralement comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} . La dilution est donc suffisante pour que l'on puisse supposer les particules indépendantes d'un point de vue électromagnétique. La réponse de l'échantillon est donc équivalente à celle de N dipôles indépendants par unité de volume (notons que $f_V = N \cdot 4/3\pi R^3$). La polarisation totale du milieu composite est la somme de la polarisation due au métal et de celle due à la matrice :

$$\vec{P} = \vec{P}_s + \vec{P}_0 = f_V \frac{\vec{p}}{4/3\pi R^3} + \epsilon_0(\epsilon_m - 1)\vec{E} \quad (1.25)$$

La constante diélectrique effective $\tilde{\epsilon}$ du matériau composite, définie par $\epsilon_0\tilde{\epsilon}\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ s'écrit alors au premier ordre en f_V :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + 3f_V \varepsilon_m \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \quad (1.26)$$

Cette approximation revient à considérer que le champ local et le champ macroscopique sont pratiquement égaux. Un développement limité à l'ordre le plus bas en f_V pour la partie réelle et pour la partie imaginaire de la constante diélectrique effective donne :

$$\begin{cases} \tilde{\varepsilon}_1 = \varepsilon_m + 3f_V \varepsilon_m - 9f_V \varepsilon_m^2 \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \approx \varepsilon_m \\ \tilde{\varepsilon}_2 = 9f_V \varepsilon_m^2 \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \end{cases} \quad (1.27)$$

Dans l'approximation $f_V \ll 1$, la partie réelle est donc essentiellement déterminée par la matrice alors que la partie imaginaire est associée aux nanoparticules, la matrice étant supposée non absorbante. On peut déduire le coefficient global de l'absorption du milieu dans le domaine optique, en utilisant une approximation déjà utilisée auparavant (équation 1.20 : $\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_1}}$) :

$$\alpha(\omega) = \frac{9f_V n_m^3}{c} \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (1.28)$$

Par rapport à un système massif, l'absorption est modifiée par la présence du dénominateur $(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2$. Elle peut alors être fortement augmentée lorsque ce dénominateur est minimum. En supposant $\varepsilon_2(\omega)$ peu dispersée, la condition de résonance s'écrit simplement :

$$\varepsilon_1(\Omega_R) + 2\varepsilon_m = 0 \quad (1.29)$$

Cette condition impose $\varepsilon_1 < 0$ et peut être réalisée dans les métaux lorsque la contribution de type Drude domine. Au voisinage de la fréquence Ω_R , l'absorption augmente fortement : c'est la *résonance plasmon de surface* (RPS). Cette résonance est un effet purement diélectrique et ne fait aucunement intervenir la quantification des niveaux électroniques. La diffusion par les nanoparticules est également exaltée à la résonance plasmon de surface. Dans l'approximation dipolaire, c'est-à-dire pour des petites tailles ($D \ll \lambda$), la diffusion reste cependant beaucoup plus faible que l'absorption qui domine la réponse optique (la section efficace d'absorption d'une nanoparticule de 20 nm de diamètre est environ 100 fois plus forte que celle de diffusion, la première variant comme le volume de la particule, la seconde comme son carré).

La constante diélectrique ε qui apparaît ici est celle du métal dans la nanoparticule et peut donc être modifiée par rapport au métal massif par le confinement électronique. Avant d'aborder cet aspect au § 1.2.2, nous allons discuter quelques propriétés de la résonance plasmon de surface.

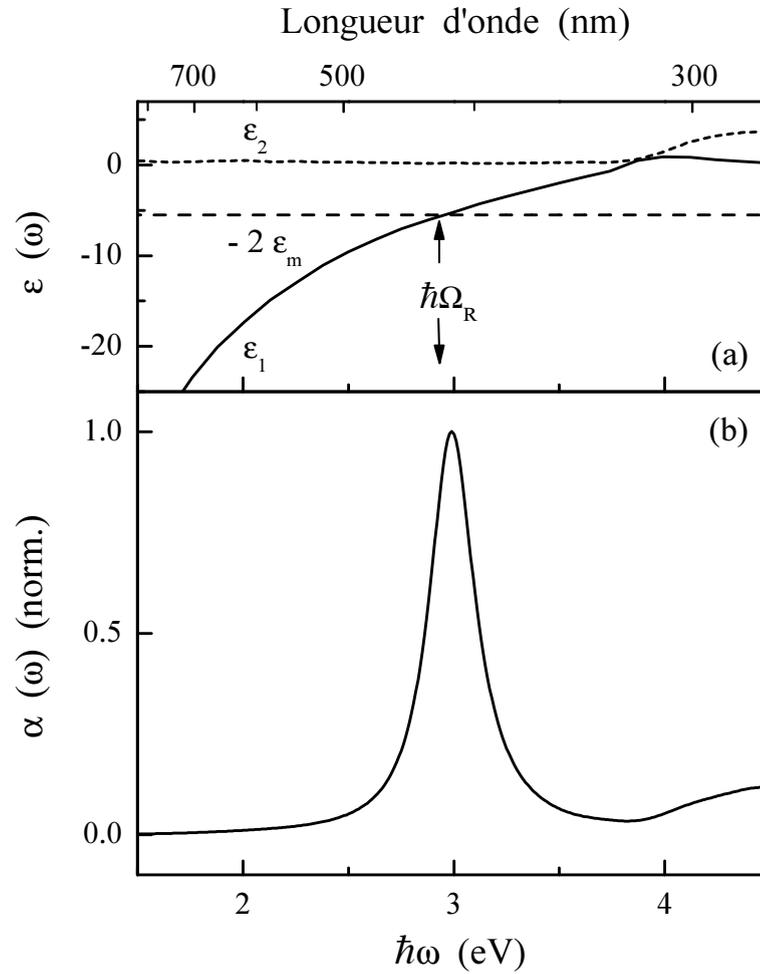


FIG. 1.7: (a) : Constante diélectrique de l'argent (trait plein et pointillés) et du verre $BaO - P_2O_5$ ($\epsilon_m = 2.75$) (tirets), (b) : Spectre calculé pour des nanoparticules d'argent ($D = 13\text{ nm}$) dispersées dans du verre $BaO - P_2O_5$. La condition de résonance approchée dans l'approximation quasi-statique est indiquée : $\epsilon_1(\Omega_R) = -2\epsilon_m$

1.2.1.b Propriétés de la résonance plasmon de surface

La résonance plasmon de surface correspond à une augmentation du champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule. D'un point de vue classique, le champ appliqué induit une oscillation collective du nuage électronique. Lorsque sa fréquence correspond à la fréquence propre d'oscillation du système Ω_R , une résonance apparaît. L'existence de cette résonance est due aux conditions limites imposées au champ sur les surfaces, d'où son nom. Elle se distingue en cela de la résonance plasma du matériau massif. Cette résonance ne concerne pas que les électrons de conduction, mais aussi les électrons liés

de part leur contribution à $\epsilon_1(\Omega_R)$, via le terme interbande de la constante diélectrique. D'un point de vue physique, ceci correspond au fait que l'oscillation de la densité de charges concerne à la fois les électrons de conduction et les électrons de valence. En utilisant l'approximation de Drude pour la partie intrabande ($\epsilon_1 \approx \epsilon_1^{ib} - \omega_p^2/\omega^2$), on déduit de l'équation 1.29 une expression de la fréquence de résonance :

$$\Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\epsilon_m}} \quad (1.30)$$

Bien que les propriétés électroniques de l'or et de l'argent soient similaires, leur fréquence de résonance plasmon de surface diffère (2 eV pour l'or et 3 eV pour l'argent) en raison de la contribution des électrons liés. Dans le cas de l'argent, la résonance est nettement séparée du seuil des transitions interbandes (4 eV) : elle apparaît comme une exaltation de l'absorption interbande, très faible à ces énergies dans le matériau massif (figure 1.5). L'équation 1.30 n'implique à priori pas de dépendance en taille de la fréquence de la résonance plasmon de surface, pour peu que la constante diélectrique n'en dépende pas non plus. Par contre, la position de la résonance dépend de l'environnement par l'intermédiaire de sa constante diélectrique : elle se déplace vers le rouge pour des matrices de ϵ_m croissants.

1.2.1.c Cas des nanoparticules non sphériques ou inhomogènes

Effets de forme

La forme des nano-objets modifie de manière significative leur réponse optique. Pour des cas suffisamment symétriques, il existe une solution analytique pour les petites tailles ($D \ll \lambda$) basée sur l'approximation quasi-statique [25]. L'ellipsoïde de demi-axes a , b et c en est un exemple. Le calcul des sections efficaces d'extinction et de diffusion dans le cadre de l'approximation quasi-statique montre qu'elles dépendent de la direction de polarisation i de l'onde incidente par rapport aux axes de l'ellipse, via un coefficient géométrique L_i [25]. La réponse optique d'un nano-ellipsoïde présente alors trois résonances plasmon de surface, chacune étant associée à une polarisation de la lumière selon un des ses axes. Notons que ces résonances sont dégénérées dans le cas particulier de la sphère. Selon la direction de polarisation i , la pulsation de résonance Ω_R^i est déterminée par une équation similaire à l'équation 1.29 :

$$L_i \epsilon_1(\Omega_R^i) + (1 - L_i) \epsilon_m = 0 \quad (1.31)$$

Ces effets de polarisation persistent pour un ensemble d'ellipsoïdes si elles sont orientées. Pour un ensemble d'ellipsoïdes orientées aléatoirement, la réponse optique est isotrope, elle est proportionnelle à la somme des réponses selon chaque direction : la réponse

peut donc présenter plusieurs résonances simultanément. Dans le cas particulier d'une ellipsoïde ayant deux demi-axes identiques ($b = c$), le paramètre pertinent est le rapport d'aspect c/a , dont dépendent uniquement les facteurs L_i . Le spectre d'extinction d'un ensemble de tels objets orientés aléatoirement présente deux résonances, comprises typiquement entre 300 nm et 600 nm pour de l'argent dans de la silice. Chaque résonance est associée à une oscillation des électrons selon une direction privilégiée de l'objet : la résonance décalée vers le rouge (resp. bleu) par rapport à celle du cas sphérique est liée aux mouvements selon la grande (resp. petite) dimension. Ce cas de double résonance a été rencontré dans notre étude, dans des nano-colonnes d'argent alignées, dont la forme cylindrique allongée peut se rapprocher d'un ellipsoïde allongé (prolate) (§ 1.5.5).

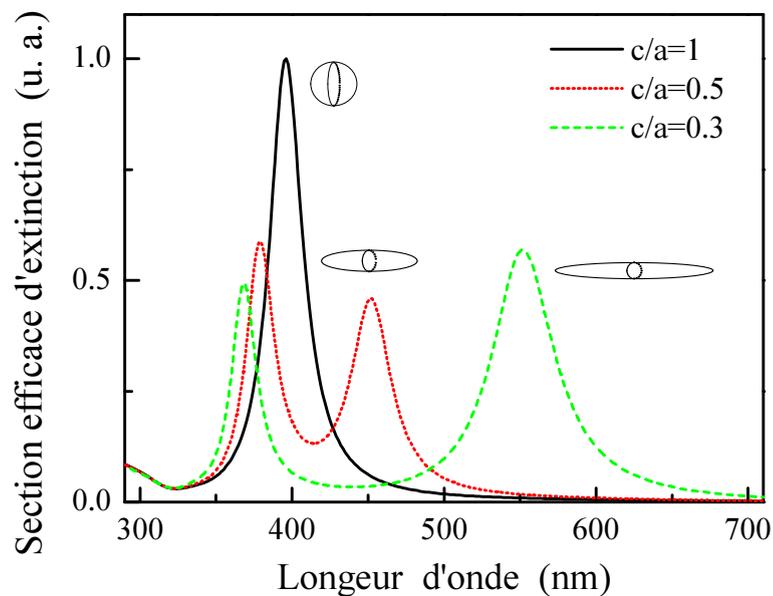


FIG. 1.8: Section efficace d'extinction pour un ensemble de nano-ellipsoïdes « prolate » d'argent orientés aléatoirement avec $c/a = 0.5$ (pointillés) et 0.3 (tirets) et des nanosphères où $c/a = 1$ (trait plein) dans de la silice.

Pour des nano-objets de formes plus complexes, pour lesquelles il n'est pas possible de trouver une solution analytique, une approche numérique doit être réalisée : elle consiste à diviser l'objet en un grand nombre d'unités polarisables et d'en sommer la réponse. Cette technique, dite DDA (« Discrete Dipole Approximation »), a par exemple permis de calculer numériquement la réponse optique de nano-prismes à base triangulaire, dont les extrémités sont tronquées (figure 1.9) [27]. La résonance plasmon de surface, pour une polarisation dans le plan du prisme, se situe alors dans l'infrarouge, autour de 800 nm pour des prismes d'argent de 100 nm de côté. De plus, cette résonance se décale vers le bleu

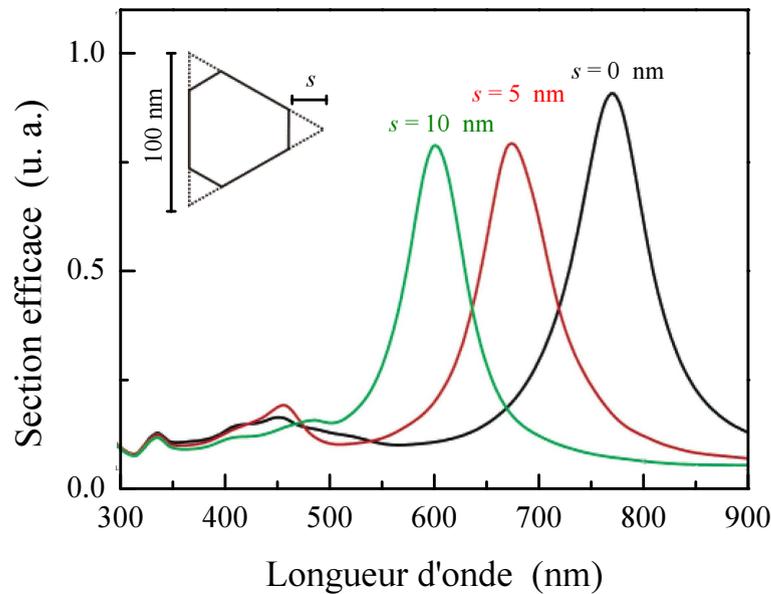


FIG. 1.9: Section efficace d'absorption de prismes à base triangulaire en solution aqueuse, calculée avec la technique DDA en utilisant environ 70 000 unités polarisables. Les objets ont un côté de 100 nm, une épaisseur de 16 nm et leurs extrémités sont amputées de 0, 5 ou 10 nm. Source : [27]

(vers 600 nm) lorsque les extrémités du prisme sont tronquées de 10 nm (soit environ 10 %), soulignant la grande sensibilité de la réponse optique aux effets de forme. La réponse optique non linéaire d'objets de ce type (non tronqués) sera décrite au § 1.5.4.

Effets de structure

Les propriétés d'un nano-objet sont également modifiées lorsqu'il est structuré à l'échelle nanométrique. Le cas des composés ségrégués mixtes ayant une structure en coeur-couronne est un exemple typique. En utilisant l'approximation quasi-statique (taille $\ll \lambda$), on peut exprimer les sections efficaces d'absorption et d'extinction en fonction des paramètres des milieux et de leur environnement (dimensions, constante diélectrique) [15, 25]. La résonance a une structure complexe, très sensible à la nature des constituants du nano-objet. Dans le cas particulier d'un coeur diélectrique entouré d'une couronne métallique, la réponse optique présente deux résonances, associées aux interfaces [15]. Pour des composés bi-métalliques, le spectre présente plusieurs résonances [28]. Il est important de signaler qu'interchanger coeur et couronne modifie fortement les propriétés optiques. Ces propriétés spécifiques tendent vers le cas limite d'une sphère homogène lorsque la couronne ou le coeur constitue la plus grande partie du matériau, ce qui est le cas dans les objets que nous avons étudiés (§ 1.5.3).

1.2.1.d Cas des nanoparticules de petite taille ($D < 5 \text{ nm}$)

Dans le cadre du modèle quasi-statique, la fréquence de la résonance plasmon de surface est indépendante de la taille des nanoparticules, dans la mesure où leur constante diélectrique n'en dépend pas. Ce résultat est confirmé expérimentalement pour des agrégats dont le diamètre est compris entre 5 et 20-30 nm [29]. Pour des nanoparticules de plus petite taille, l'approximation « petit-solide » utilisée ici n'est plus valable et il faut tenir compte des effets quantiques. Les fonctions d'onde électroniques sont affectées de manière significative par le confinement : la probabilité de présence des électrons de conduction hors de la nanoparticule est non nulle : la zone explorée par les électrons est alors supérieure au diamètre de la nanoparticule. Cet effet, connu sous le nom de « spill-out » réduit la densité électronique moyenne qui dépend donc de la taille de l'agrégat. En tenant compte de cet effet, la réduction de taille décale la fréquence plasma ω_p , et donc la fréquence de la RPS vers le rouge. Cet effet a été observé expérimentalement dans les métaux alcalins [30]. Dans le cas des métaux nobles, les propriétés des électrons liés (bande d) sont également modifiées. Leur polarisabilité est réduite au voisinage de la surface, ce qui a pour effet de réduire la partie réelle de la contribution interbande de la constante diélectrique et donc de décaler la fréquence de la RPS vers le bleu.

Les deux effets dus aux électrons quasi-libres et liés sont donc opposés dans les métaux nobles et se compensent partiellement. Un léger décalage vers le bleu a été observé dans l'argent et dans l'or [31, 32].

1.2.2 Confinement électronique dans une sphère métallique

La réduction de taille à l'échelle de quelques nanomètres conduit à une modification de la constante diélectrique du métal ϵ . Sa valeur doit donc être renormalisée par rapport à celle du massif. Cet effet sur les électrons de conduction a été modélisé en utilisant différentes approches quantiques. Nous allons ici résumer l'approche la plus simple qui consiste à décrire la réponse d'électrons quasi-libres dans un puits de potentiel sphérique infini.

1.2.2.a Discrétisation des niveaux électroniques de la bande de conduction

Les électrons de conduction d'une nanoparticule de métal noble constituée de N atomes peuvent être considérés comme un ensemble de N électrons libres dans un puits de potentiel de hauteur infinie correspondant aux limites de la nanoparticule (l'effet de spill-out est alors négligé). La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déter-

miner les fonctions d'onde $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ et les énergies propres E_{nl} des états électroniques d'un tel système [29] :

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

$$E_{nl} = \alpha_{nl}^2 E_0 \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \quad (1.33)$$

La partie radiale de la fonction d'onde R_{nl} fait intervenir les fonctions de Bessel sphériques j_l d'ordre l , α_{nl} étant le $n^{\text{ième}}$ zéro de j_l , $\psi(r=R) = 0$. La partie angulaire de la fonction d'onde est donnée par les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ avec $(-l \leq m \leq l)$. Les niveaux d'énergie ne dépendent pas du nombre quantique m ni du spin : ils sont donc $2(2l+1)$ fois dégénérés. Cette dégénérescence est en fait levée par les irrégularités de forme des nanoparticules métalliques réelles conduisant à une densité d'états proche de celle du milieu massif pour des tailles suffisamment importantes ($>$ à quelques nanomètres)[15].

Lorsque la taille des agrégats diminue, cette approximation n'est cependant plus justifiée. Il est intéressant de quantifier l'écart moyen entre niveaux d'énergie consécutifs δ , le paramètre pertinent pour caractériser l'importance des effets dimensionnels quantiques (« Quantum Size Effects » : QSE) étant $k_B T / \delta$, où T est la température de la nanoparticule.

Dans l'approche précédente, le grand nombre d'états au voisinage du niveau de Fermi, dû à la forte densité électronique, nous assure que l'écart entre niveaux est [33] :

$$\delta_F = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \quad (1.34)$$

en négligeant leur dégénérescence (approche utilisée par Frölich (1937), [33]).

Cependant, compte tenu du fait que les N électrons libres (\propto Volume) remplissent tous les niveaux jusqu'à l'énergie de Fermi, l'espacement entre niveaux devrait être inversement proportionnel au volume de l'agrégat. Un calcul tenant compte de la dégénérescence des niveaux permet de montrer que :

$$\delta \approx \frac{4E_F}{3N} \propto \frac{1}{V} \quad (1.35)$$

Pour l'argent, nous avons [34] :

$$\frac{\delta}{k_B} = \frac{1450}{V(nm^3)} K \quad (1.36)$$

Les écarts d'énergie entre niveaux pour des nanoparticules de 14 nm et 2.1 nm de diamètre sont respectivement de 1 K et 300 K. Pour observer des QSE dans des agrégats métalliques, on peut étudier des agrégats relativement gros à basse température ou travailler à température ambiante avec des agrégats inférieurs à 2 nm.

1.2.2.b Constante diélectrique interbande d'un système confiné

Contribution intrabande

Dans le cas de nanoparticules suffisamment grosses pour pouvoir définir un continuum d'états électroniques (i.e. $\delta < k_B T$), nous pouvons calculer la polarisabilité électronique α_e en utilisant le formalisme de la matrice densité avec le Hamiltonien $\vec{A} \cdot \vec{p}$. Au premier ordre, elle s'écrit [29] :

$$\begin{aligned} \alpha_e(\omega) &= \alpha_e^{(1)}(\omega) + \alpha_e^{(2)}(\omega) \\ &= -\frac{Ne^2}{m(\omega + iT_2^{-1})^2} \\ &\quad + \frac{1}{\hbar\omega^2} \sum_{a,b>a} (f(E_a) - f(E_b)) |\Pi_{ab}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{ba} + \omega + iT_2^{-1}} + \frac{1}{\omega_{ba} - \omega - iT_2^{-1}} \right) \end{aligned} \quad (1.37)$$

avec a et b les états quantifiés à un électron, $\hbar\omega_{ba} = E_b - E_a$ la différence d'énergie entre les deux états et T_2 le temps de déphasage, supposé identique pour toutes les transitions entre états électroniques quantifiés.

Le premier terme de la polarisabilité correspond à l'expression de Drude pour la constante diélectrique du milieu massif en posant $\gamma_D = 2/T_2$:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\alpha_e^{(1)}(\omega)}{\varepsilon_0 V} = 1 - \frac{n_e e^2 / \varepsilon_0 m}{\omega(\omega + i\gamma_D)} \quad (1.38)$$

avec une densité électronique dans la sphère $n_e = N/V$.

Le second terme correspond à une correction due à la taille finie du système, il est lié à la présence des surfaces. Son calcul nécessite la détermination des éléments de matrice $\Pi_{ab} = \langle a | e/m \vec{P} | b \rangle$ à partir des fonctions d'onde précédentes (équation 1.32). Sa partie réelle, petite devant celle du premier terme (Drude) joue comme une faible correction. Par contre, sa partie imaginaire introduit un terme supplémentaire qui contribue de façon importante au taux de collision optique. La partie imaginaire de la constante diélectrique due aux électrons libres d'une nanoparticule de rayon R s'écrit alors sous la forme :

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{Drude} + \frac{\alpha_e^{(2)}(\omega)}{\varepsilon_0 V} = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \left(\gamma_D(\omega) + g_s(\omega) \frac{v_F}{R} \right) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma(\omega) \quad (1.39)$$

Le taux de collision dans une nanoparticule $\gamma(\omega)$ est donc la somme d'un terme similaire au milieu massif dû aux collisions des électrons avec les phonons ou les autres électrons et d'un terme dû à la présence de surfaces. Dans le modèle précédent, le facteur g_s est donné par [29] :

$$g_s(\omega) = \frac{1}{E_F^2 \hbar \omega} \int_0^{+\infty} E^{3/2} \sqrt{E + \hbar\omega} f(E) (1 - f(E + \hbar\omega)) dE \quad (1.40)$$

Ce facteur est généralement proche de l'unité. Pour $\hbar\omega = 3 eV$ et une distribution électronique thermalisée à $295 K$, on obtient $g_s \approx 0.7$. Nous pouvons alors évaluer la contribution au taux de collision optique ($g_s \hbar v_F / R$) : elle est de $50 meV$ pour des nanoparticules de diamètre $D = 26 nm$ et de $220 meV$ pour $D = 3 nm$. Cette valeur dépend cependant largement du modèle utilisé (g_s variant entre 0.5 et 1.5) mais pour les nano-systèmes que nous avons étudiés (nanoparticules de diamètre $D < 20 nm$), elle est comparable ou largement supérieure à la contribution intrinsèque du métal massif, de l'ordre de $10 meV$.

Dans un modèle quantique, le terme additionnel en v_F / R provient du fait que, contrairement au système massif, les 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'après l'équation 1.33). D'un point de vue classique, ceci correspond au fait que, comme les autres interactions électroniques, les collisions avec la surface permettent de modifier le vecteur d'onde des électrons et donc de réaliser une transition intrabande. Cette analogie classique s'explique par le fait que le taux de collision électronique est modifié par un terme proportionnel aux taux de collision avec les surfaces, c'est-à-dire inversement proportionnel au temps de transit d'un électron proche du niveau de Fermi ($2R/v_F$).

Dans un système métallique confiné, la contribution intrabande à la constante diélectrique s'écrit donc sous la forme d'un terme de Drude où le taux de collision optique inclut l'effet des surfaces :

$$\gamma(\omega) = \gamma_D(\omega) + g_s(\omega) \frac{v_F}{R} \quad (1.41)$$

Contribution interbande

La mesure de l'absorption de nanoparticules métalliques d'or a montré que la réduction de taille a pour effet de réduire légèrement le seuil des transitions interbandes [35]. Cet effet devient significatif pour des agrégats de diamètre $D < 2 nm$, soit ~ 250 atomes. Nous le négligeons ici et nous utilisons la valeur de la constante diélectrique interbande du métal massif ϵ^{ib} . L'expression de la constante diélectrique d'un système confiné s'écrit finalement :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{ib}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i(\gamma_D + g_s v_F / R))} \quad (1.42)$$

1.3 Etude optique de la dynamique des milieux métalliques

Les expériences de spectroscopie pompe-sonde femtoseconde reposent sur la mise hors équilibre du système par une impulsion de pompe et le suivi de son retour à l'équilibre par une impulsion sonde mesurant les changements de sa réponse optique. L'obtention d'informations sur la cinétique électronique nécessite de connecter les variations transitoires des propriétés optiques aux propriétés électroniques. Nous allons détailler les différents mécanismes et les échelles de temps impliquées dans le retour à l'équilibre de nanoparticules métalliques et discuter de leur suivi optique (figure 1.10).

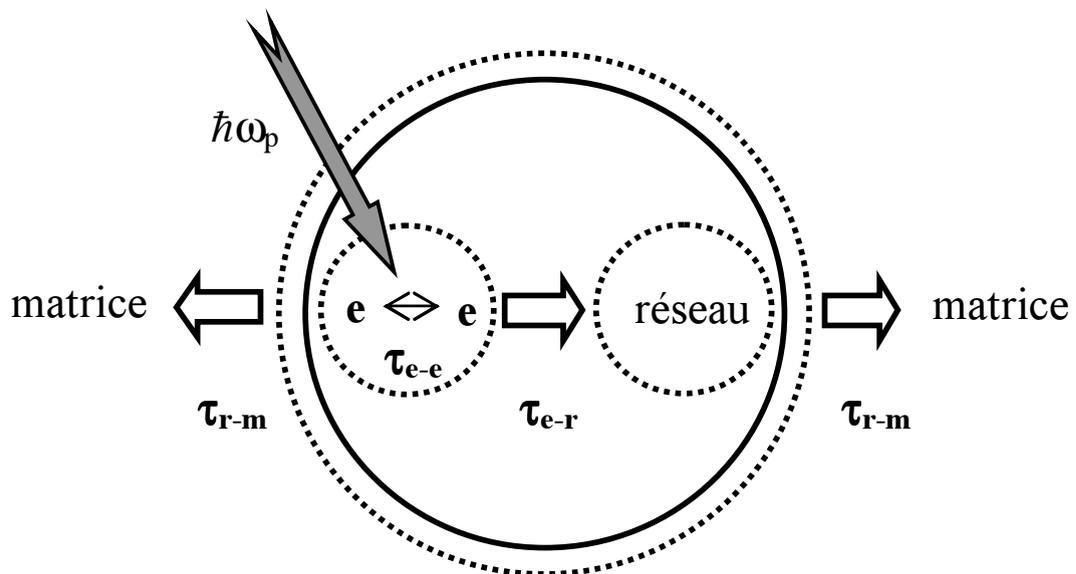


FIG. 1.10: Schéma de principe de l'excitation sélective des électrons par une impulsion optique d'énergie $\hbar\omega_p$ dans un agrégat métallique. L'énergie absorbée est redistribuée entre les électrons (e) et transférée vers le réseau cristallin de la particule métallique (r) et vers la matrice (m) englobant les nanoparticules, avec des temps caractéristiques τ_{e-e} , τ_{e-r} et τ_{r-m}

1.3.1 Mise hors équilibre

Dans nos études expérimentales, les nano-systèmes métalliques sont généralement excités par absorption intrabande d'une impulsion pompe de pulsation ω_p . La première étape de l'interaction est le couplage cohérent entre les électrons et le champ électromagnétique oscillant. Ce dernier induit une oscillation de la densité de charge et donc une

polarisation à la pulsation ω_p dont l'amortissement par un mécanisme de Landau conduit au transfert d'énergie vers les électrons. Le mouvement collectif induit s'amortit par excitation de paires électrons-trous d'énergie $\hbar\omega_p$ avec un temps caractéristique inférieur ou égal à 10 femtosecondes. Nous allons par la suite négliger cette étape et ne considérer que le résultat de la relaxation, c'est-à-dire que nous allons supposer que l'absorption d'un photon crée une paire électron-trou dans la bande de conduction de façon instantanée.

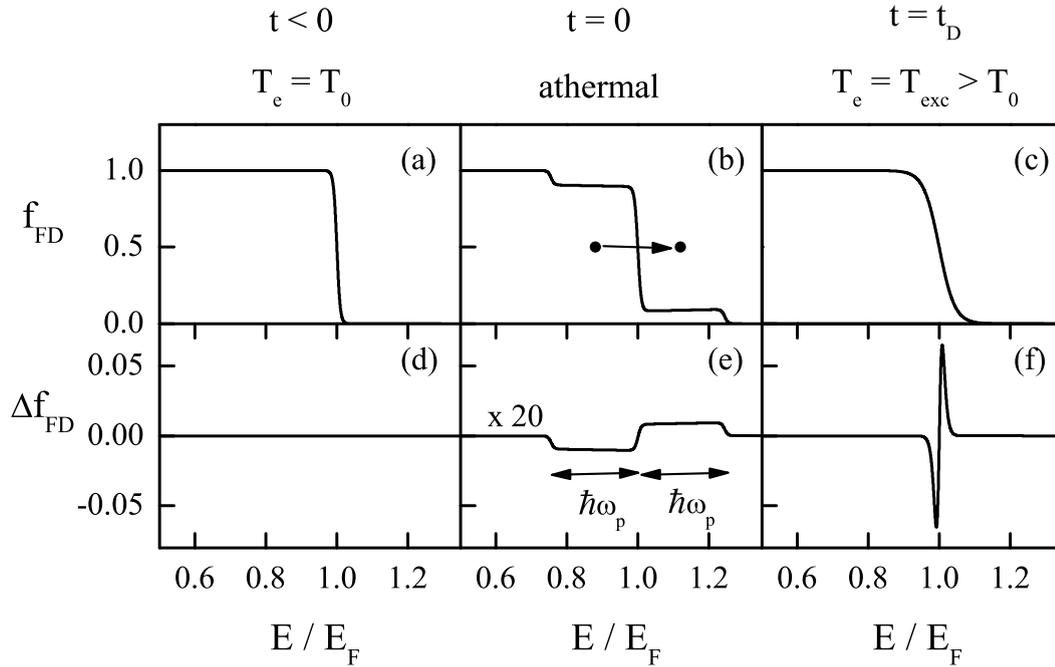


FIG. 1.11: *Distribution de Fermi-Dirac à la température initiale T_0 des électrons de conduction d'un métal (a), création d'une distribution athermale au temps $t = 0$ par une impulsion pompe ($\hbar\omega_p$) de durée très courte devant les temps de relaxation électronique (b) et établissement d'une température interne $T_e > T_0$ par interactions électrons-électrons après un temps t_D de plusieurs centaines de femtosecondes (c). Les courbes (d), (e) et (f) montrent les changements de distribution correspondants, $\Delta f_{FD} = f_{FD} - f_{FD}(T_0)$, aux mêmes instants. La même énergie a été injectée dans le gaz d'électrons athermal (e) et thermalisé (f).*

L'absorption de l'impulsion pompe correspond alors à l'excitation d'une partie des électrons d'énergie E comprise entre E_F et $E_F - \hbar\omega_p$ vers des états d'énergie $E + \hbar\omega_p$ au dessus de l'énergie de Fermi (figure 1.11). La distribution ainsi créée est fortement athermale, c'est-à-dire qu'elle ne peut pas être décrite par une distribution de Fermi-Dirac. La

thermalisation interne du gaz d'électrons par collision entre électrons à une température T_e supérieure à la température du réseau $T_L = T_0$ se produit sur une durée τ_{e-e} d'environ 350 fs pour l'argent massif et 500 fs pour l'or massif [36]. Le gaz d'électrons et le réseau cristallin se thermalisent ensuite par interaction électrons-phonons sur une échelle de temps légèrement plus longue (τ_{e-r} ou τ_{e-ph}), environ ~ 850 fs pour l'argent massif et 1150 fs pour l'or massif [37, 38]. Cette étape peut également conduire à l'excitation impulsionnelle de modes de vibration des nanoparticules. Dans le cas de nanoparticules enrobées dans une matrice, l'énergie absorbée par la nanoparticule est finalement transférée à l'environnement par interactions entre phonons à l'interface métal-matrice, sur une échelle de temps τ_{r-m} allant de la dizaine à la centaine de picosecondes (figure 1.10).

Dans le cas des métaux massifs, la cinétique de thermalisation interne des électrons par interaction électrons-électrons et de thermalisation par interaction électrons-réseau ont été modélisées par le modèle du liquide de Fermi. Dans cette approche à une particule, pour une dispersion isotrope de la bande de conduction, l'évolution du nombre d'occupation pour un état d'énergie E est régie par l'équation de Boltzmann [39, 40] :

$$\frac{df(E,t)}{dt} = \frac{df(E,t)}{dt} \Big|_{e-e} + \frac{df(E,t)}{dt} \Big|_{e-ph} + \frac{df^{exc}(E,t)}{dt} \quad (1.43)$$

où le dernier terme représente l'excitation de l'impulsion de pompe à l'instant t . Ce modèle permet notamment de décrire précisément la thermalisation de la distribution électronique [41]. Pour les études ne concernant pas directement les tous premiers instants, c'est-à-dire lorsque la distribution électronique est considérée comme thermalisée et que seuls les échanges d'énergie électrons-réseau sont étudiés, le système peut être décrit par une approche beaucoup plus simple, décrivant les échanges d'énergie électrons-réseau par un modèle à deux températures, que nous décrirons dans la partie § 2.1.1.c.

1.3.2 Suivi optique de la dynamique électronique

Les propriétés optiques d'un métal sont décrites par sa constante diélectrique ϵ qui est reliée à la distribution électronique via la structure de bande électronique du métal. La variation transitoire de ϵ contient donc des informations sur la distribution électronique en fonction du temps et donc sur la cinétique électronique. La mesure dépendant du temps des propriétés optiques permet donc de remonter aux différents mécanismes d'interaction électronique (équation 1.43). En fonction de la longueur d'onde de la sonde, des informations peuvent ainsi être obtenues sur les interactions électrons-électrons et électrons-phonons (§ 2.1.1).

Les processus d'interaction des électrons de conduction (entre eux et avec leur environnement) jouent un rôle très important dans la compréhension des propriétés des métaux. Ils ont été largement étudiés avec des techniques de thermomodulation (en régime continu), donnant des informations globales mais ne permettent pas de séparer les différents mécanismes de diffusion des électrons [42]. L'apparition des lasers impulsionnels permet désormais d'étudier sélectivement les différents mécanismes, grâce aux techniques résolues en temps. Menées dans un premier temps en régime picoseconde [43], ces études ont permis d'estimer une borne supérieure de τ_{e-r} . Ces études, étendues au régime femtoseconde dans le tungstène [44], ont permis de mettre hors équilibre le gaz d'électrons par une technique de photo-émission et de suivre son retour à l'équilibre. Différentes techniques femtosecondes ont ensuite été utilisées, permettant le suivi des variations de la réponse optique [39, 45, 46] et le suivi de la distribution électronique par des techniques de photo-émission [47, 48]. Ces techniques ont également permis d'étudier les interactions électrons-phonons [39, 49, 50], les interactions électrons-électrons [47, 48, 51] et le transport électronique [46, 52]. Les études menées dans le métal massif ont ensuite été étendues aux systèmes confinés de taille nanométrique dans le cuivre dans un premier temps [53, 54], puis dans les autres métaux nobles, où les effets de taille pour les interactions électrons-électrons [55, 56] et électrons-phonons [57–61] ont été largement étudiés. Ces techniques ont aussi permis le suivi optique des vibrations acoustiques dans le domaine picoseconde après une mise hors équilibre des porteurs [62–65]. L'excitation, due à la mise hors équilibre du système par l'excitation électronique, peut être directe (pression électronique) ou indirecte (après transfert de l'énergie au réseau) [63, 64, 66]. Ces études ont été menées dans les semi-conducteurs [67, 68] puis dans les métaux [69, 70] où les modes de vibration sphéroïdaux ont été largement étudiés. Les études menées actuellement dans les métaux concernent les nano-systèmes de différentes formes et compositions [70–72].

1.4 Dispositif expérimental

Cette section est consacrée à la description du dispositif expérimental utilisé durant ce travail de thèse. Nous rappellerons dans un premier temps le principe de la spectroscopie pompe-sonde résolue en temps puis nous détaillerons les sources laser femtoseconde utilisées ainsi que les étapes de conversion de fréquence permettant de créer les fréquences souhaitées.

1.4.1 La spectroscopie pompe-sonde résolue en temps

1.4.1.a Principe des mesures pompe-sonde

Les phénomènes que nous souhaitons étudier se déroulent sur des échelles de temps allant de quelques picosecondes à la dizaine de femtosecondes. Ils sont donc inaccessibles directement avec des dispositifs électroniques, dont la limite de résolution typique est de l'ordre de la picoseconde, mais sont accessibles par les techniques optiques utilisant des sources laser ultra-courtes. Si il est impossible de contrôler la synchronisation de sources femtosecondes à l'échelle de quelques femtosecondes, il est en revanche possible de contrôler des longueurs l de l'ordre de $l = c\tau = 0.3 \mu m$ correspondant à un retard temporel $\tau = 1 fs$. Ainsi, le contrôle de déplacements sub-microniques permet de connaître la durée de parcours d'impulsions avec une précision de l'ordre de la femtoseconde. Cette correspondance temps-distance est le fondement des dispositifs optiques *résolus en temps* à l'échelle femtoseconde.

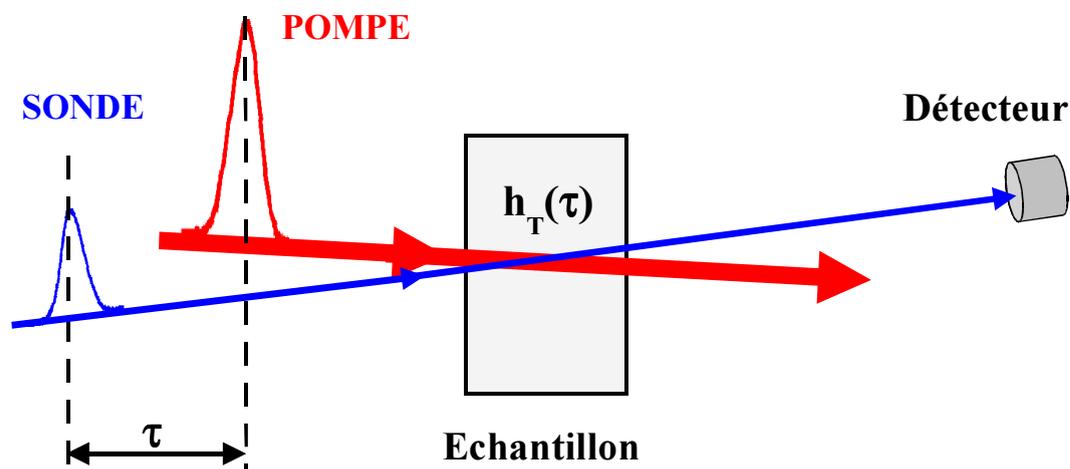


FIG. 1.12: Principe d'une expérience de spectroscopie pompe-sonde.

Dans une expérience « pompe-sonde », une première impulsion très énergétique, dite

impulsion de pompe, porte le système étudié hors-équilibre. Une seconde impulsion d'énergie plus faible, dite *impulsion de sonde*, est envoyée sur l'échantillon avec un retard temporel τ variable par rapport à la pompe (figure 1.12). Le retard temporel entre les deux impulsions est contrôlé en modifiant le trajet optique de la sonde ou de la pompe. Si $h(t)$ est la réponse impulsionnelle du système, la réponse $y(t)$ à une excitation de pompe de forme temporelle $I_p(t)$ est la convolution $y(t) = (h \otimes I_p)(t)$. Le signal $S(\tau)$, changement de transmission ou de réflexion de la sonde de forme temporelle $I_s(t)$ est donc [73] :

$$S(\tau) = \int y(t)I_s(t - \tau) dt = (h \otimes R_{ps})(t) \quad (1.44)$$

où $R_{ps}(\tau) = \int I_p(t)I_s(t - \tau) dt$ est la corrélation croisée entre l'impulsion de pompe et celle de sonde. Le signal observé $S(\tau)$ est donc le produit de convolution entre la réponse impulsionnelle du système et la corrélation croisée pompe-sonde. Cette dernière limite donc la résolution temporelle de l'expérience.

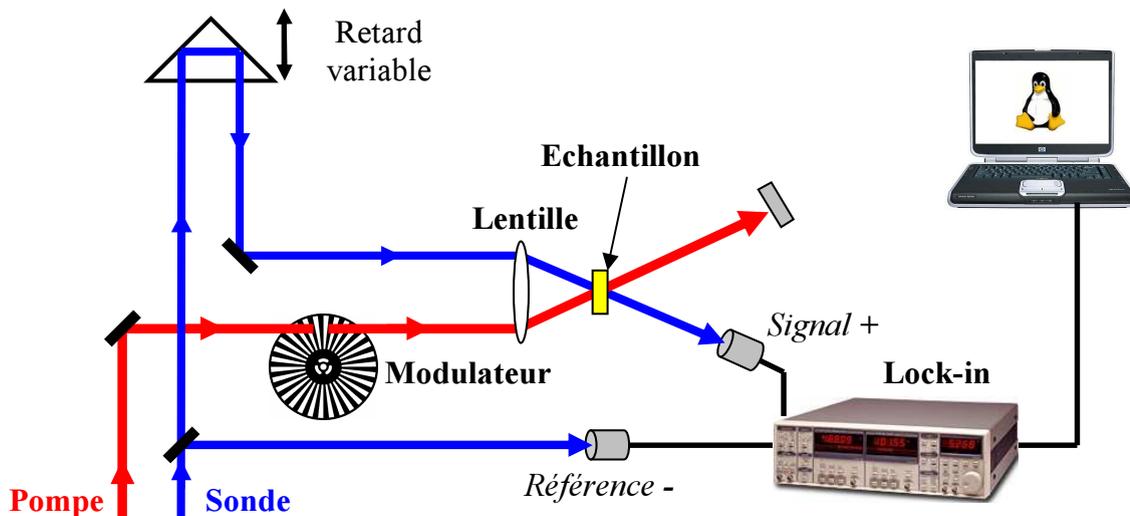


FIG. 1.13: Schéma de principe d'un dispositif pompe-sonde en transmission à détection synchrone différentielle.

Notre système expérimental est représenté schématiquement sur la figure 1.13. Les faisceaux de pompe et de sonde sont issus de la même source laser que nous décrivons au § 1.4.2. Les deux faisceaux qui empruntent des chemins différents, sont focalisés sur l'échantillon au moyen d'une lentille, ou de deux lentilles différentes, de silice fondue de distance focale d'environ 5 cm (correspondant à une tache focale de $\sim 30 \mu m$). La superposition spatiale des deux faisceaux est réalisée à l'aide d'une caméra CCD qui permet d'observer la surface de l'échantillon avec une précision d'environ $5 \mu m$. L'impulsion de sonde est partiellement réfléchi, transmise ou absorbée par l'échantillon. Un détecteur

(photodiode) mesurant l'intensité transmise (ou réfléchi) permet de suivre les modifications des propriétés optiques induites par la pompe. Pour un retard donné, la diode détecte une intensité moyenne car la cadence de répétition du laser est bien supérieure à sa fréquence de coupure. Le décalage temporel entre pompe et sonde est fixé par le chemin optique variable de la sonde (ou la pompe) qui est contrôlé par une platine de translation de marque Schneeberger² sur laquelle est monté un coin de cube participant au trajet d'un des deux faisceaux. La platine est actionnée par un moteur pas à pas pouvant effectuer des déplacements élémentaires de $0.78\mu\text{m}$, ce qui permet de changer le chemin optique de $1.56\mu\text{m}$, correspondant à un retard de 0.52fs . Le moteur est contrôlé par un programme informatique écrit en langage DELPHI, qui réalise également l'acquisition de données.

1.4.1.b Détection différentielle synchrone

Les variations relatives de transmission $\Delta T/T$ que nous cherchons à mesurer sont de l'ordre de quelques 10^{-6} . Les fluctuations de l'intensité lumineuse délivrée par le laser étant plus élevées, il est nécessaire d'utiliser un système efficace de rejection du bruit.

Le premier niveau de ce système consiste en l'utilisation d'une *détection différentielle*. Une partie du faisceau de sonde est prélevée avant l'échantillon et l'amplitude ainsi détectée est soustraite au signal (figure 1.13). On élimine ainsi une grande partie du bruit du laser qui affecte de la même façon les deux faisceaux et donc les deux intensités mesurées par les diodes signal et référence (figure 1.13). La détection différentielle permet de réduire le bruit d'au moins un facteur 10.

Le deuxième niveau du dispositif est constitué d'une détection synchrone du signal. Un modulateur mécanique module l'intensité du faisceau de pompe à une fréquence donnée. Le signal recherché est donc situé dans une gamme spectrale connue et peut être démodulé en utilisant un amplificateur à détection synchrone. Le bruit du laser étant réparti sur une large gamme spectrale, ce filtrage permet d'éliminer le bruit situé dans les autres domaines du spectre (sauf à très basse fréquence car le temps d'intégration est limité).

En utilisant cette approche avec un modulateur mécanique à 1.5kHz et une détection différentielle Stanford Research System³, le niveau de bruit pour les mesures de changement de transmission $\Delta T/T$ est de l'ordre de 10^{-7} (proche du bruit quantique) avec notre oscillateur femtoseconde cadencé à 80MHz (§ 1.4.2). Ce système à grande sensibilité permet de réaliser des études à faible taux d'excitation du milieu (§ 2.1.1.d), contrairement à

²<http://www.schneeberger.com/>

³<http://www.thinksrs.com/products/SR810830.htm>

ceux utilisant des sources femtosecondes amplifiées fonctionnant à beaucoup plus basse cadence ($1\text{kHz} - 250\text{kHz}$).

1.4.1.c Mesures optiques des changements de la constante diélectrique

Dans les expériences de spectroscopie pompe-sonde que nous venons de décrire, les grandeurs mesurées sont les changements de transmission $\Delta T/T$ ou de réflexion $\Delta R/R$ de l'échantillon à la longueur d'onde de la sonde, en fonction du retard imposé entre la pompe et la sonde. Ces grandeurs sont directement reliées aux changements de la constante diélectrique du milieu. Les échantillons que nous avons étudiés sont constitués d'agrégats dispersés dans une matrice diélectrique ou en suspension colloïdale. Ils peuvent être considérés comme une lame à faces parallèles d'épaisseur L et d'indice $\tilde{n} = (\tilde{\epsilon})^{1/2}$ plongée dans l'air d'indice n_0 (figure 1.14).

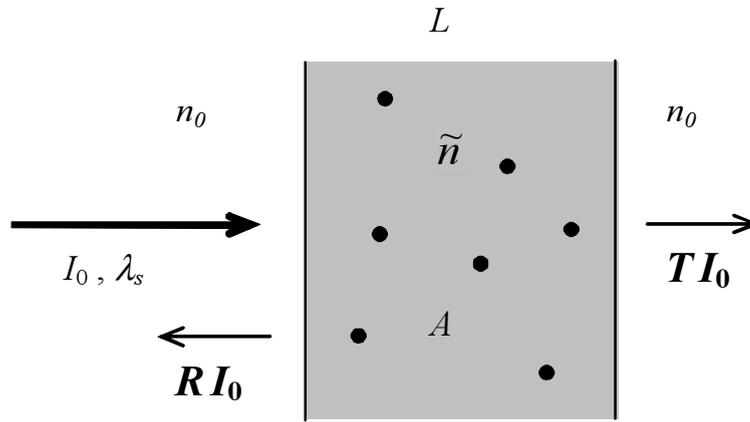


FIG. 1.14: Transmission et réflexion d'une onde électromagnétique dans un milieu composite (matrice de verre dopée par des nanoparticules métalliques).

Pour une incidence normale, le facteur de transmission de la lame s'écrit :

$$T \approx (1 - R_{12})e^{-\alpha L}(1 - R_{21}) \quad (1.45)$$

R_{12} étant le coefficient de réflexion à l'interface et α le coefficient d'absorption du milieu composite. Pour une faible fraction volumique de métal, la partie réelle de ϵ peut être identifiée à ϵ_m (équation 1.27) et nous avons donc :

$$R_{12} = R_{21} = \left| \frac{n_0 - \tilde{n}}{n_0 + \tilde{n}} \right|^2 \approx \left(\frac{1 - n_m}{1 + n_m} \right)^2 \quad (1.46)$$

Les coefficients de réflexion aux interfaces dépendent très peu des constantes diélectriques du métal et seront peu affectées par la mise hors équilibre du système. Lors de

l'excitation du système, le changement de transmission de l'échantillon peut donc être associé au changement d'absorption :

$$\frac{\Delta T}{T} = -L \Delta \alpha \quad (1.47)$$

Les changements de transmission sont alors reliés aux changements des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal par :

$$\frac{\Delta T}{T} = -L \left[\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_1} \Delta \epsilon_1 + \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_2} \Delta \epsilon_2 \right] \quad (1.48)$$

Les coefficients reliant ΔT à $\Delta \epsilon_1$ et $\Delta \epsilon_2$ peuvent être calculés à partir de l'expression de l'absorption du milieu composite :

$$\alpha = \frac{9 f_V n_m^3}{c} \frac{\omega \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2 \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1.49)$$

Cela permet de relier le changement de transmission à celui de la constante diélectrique des nanoparticules métalliques et donc à la modification de leur distribution électronique.

1.4.2 Source laser femtoseconde

1.4.2.a L'oscillateur Titane :Saphir

La source laser femtoseconde que nous avons utilisée est un oscillateur à saphir dopé titane construit au laboratoire. Il est constitué d'une cavité en forme de Z formée par un coupleur de sortie M_1 ($T \approx 28\%$), un miroir de fond de cavité M_2 , une paire de prismes en silice et deux miroirs concaves entre lesquels se trouve le milieu amplificateur (figure 1.15).

Milieu amplificateur

Le milieu amplificateur est constitué par un cristal de saphir (Al_2O_3) dopé au titane Ti^{3+} . Ce milieu correspond à un système à 4 niveaux. Les spectres d'absorption et de fluorescence, représentés sur la figure 1.16, montrent que le cristal absorbe entre 400 nm et 600 nm et fluoresce entre 700 nm et 1100 nm. L'inversion de population est réalisée par pompage optique au moyen d'un laser continu à diodes émettant à 532 nm, un Verdi 10W⁴ de *Coherent*. Nous utilisons un cristal de saphir de 3 mm, fortement dopé au titane (0.2 %), afin de limiter la dispersion des impulsions et donc générer des impulsions plus courtes.

⁴<http://www.coherent.com/Lasers/index.cfm?fuseaction=show.page&id=873&loc=834>

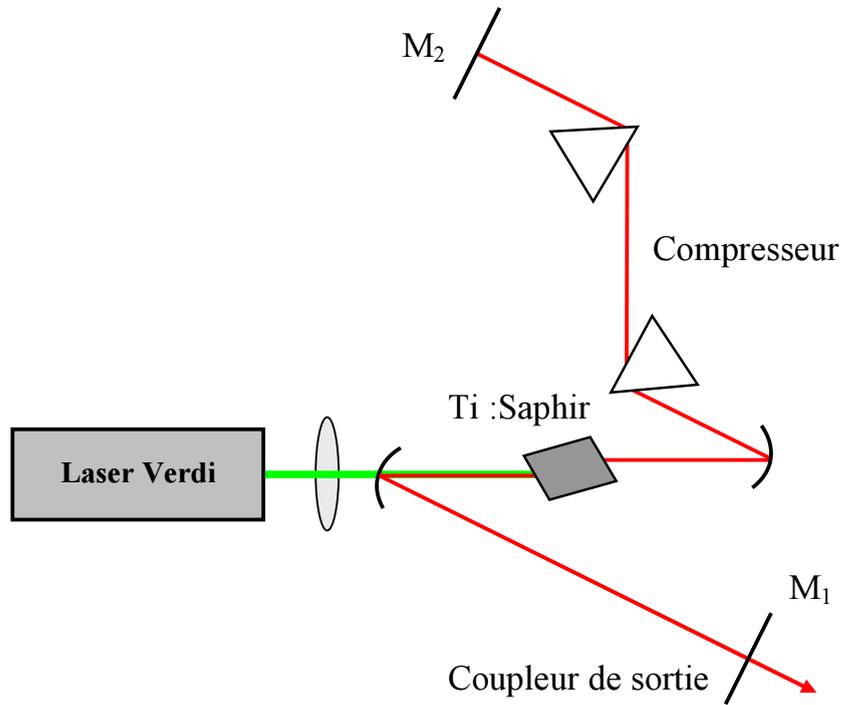


FIG. 1.15: Schéma de principe de la cavité laser.

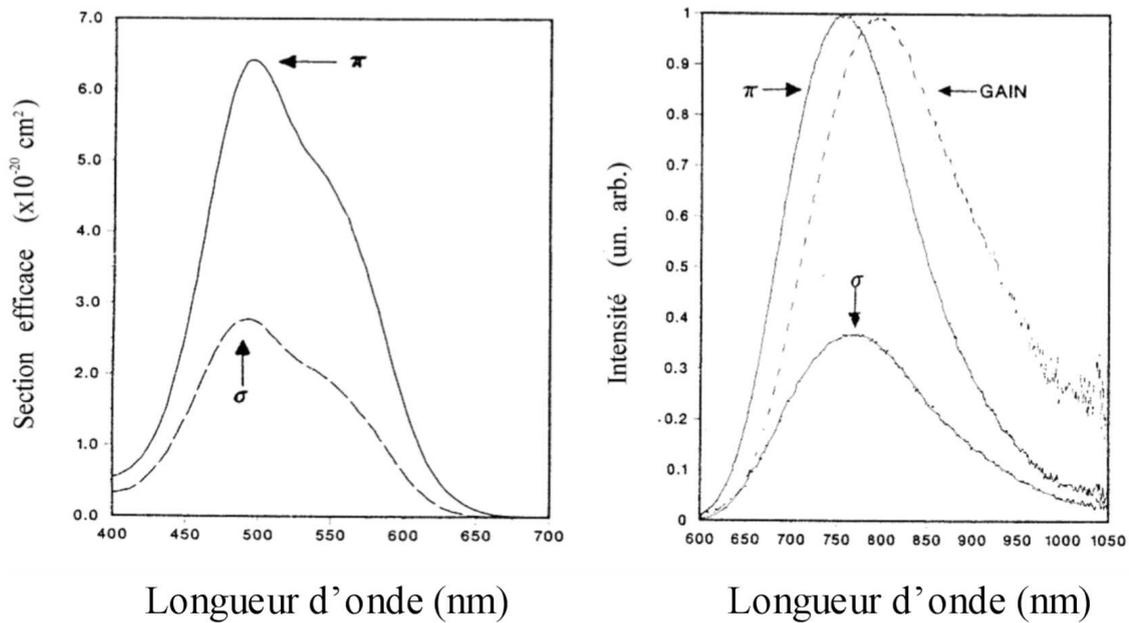


FIG. 1.16: (a) : Spectre d'absorption d'un cristal de saphir dopé au titane (Ti^{3+}) (b) : Spectre de fluorescence du même cristal pour les polarisations σ (ordinaire) et π (extraordinaire).

Blocage de modes

Une impulsion brève est une superposition cohérente d'un grand nombre de modes de fréquences différentes. Plus ce nombre est grand, plus l'impulsion est courte. La large bande de gain du saphir dopé au titane (figure 1.16) permet de faire osciller un grand nombre de modes longitudinaux dans la cavité laser. Pour arriver à créer une impulsion laser, il faut que les différents modes oscillent avec une relation de phase bien déterminée et fixe.

Ce blocage de modes est obtenu grâce à une non-linéarité dans la cavité laser. Dans notre cas, il s'agit du verrouillage de modes par effet Kerr (« Kerr Lens Mode-locking » : KLM). Les non-linéarités de type Kerr du cristal modifient les paramètres de stabilité de la cavité et le profil spatial du faisceau en fonction de l'intensité crête :

$$n = n_0 + n_2 I(\vec{r}, t) \quad (1.50)$$

En régime impulsionnel, le diamètre du mode est, par endroits, plus petit qu'en régime continu. Si l'extension de la zone pompée participant à l'effet laser (la zone du cristal illuminée par le faisceau du laser de pompe) est correctement choisie, elle favorise le fonctionnement pulsé pour lequel le faisceau a une plus faible taille dans le cristal. L'effet Kerr est également favorable d'un point de vue temporel : les « ailes temporelles » des impulsions correspondent à une intensité plus faible pour laquelle l'effet Kerr est moins important ; elles sont donc plus faiblement amplifiées que la crête qui bénéficie des conditions optimales d'amplification.

En général, ce fonctionnement n'apparaît pas de façon spontanée, il doit être initié. Le démarrage est effectué au moyen d'un vibreur constitué d'une paire de miroirs en regard insérés dans la cavité. Leur mouvement module légèrement la longueur de la cavité créant des fluctuations d'intensité. Le régime impulsionnel démarre sur une fluctuation assez intense pour que l'effet Kerr soit suffisant.

Les impulsions vont être stabilisées par *auto-modulation de phase* dans le cristal du laser et par *la dispersion de vitesse de groupe* présente dans le cristal et la paire de prismes, créant un fonctionnement de type soliton.

Recompression des impulsions

Du fait de la grande largeur spectrale des impulsions femtosecondes, la traversée de tout milieu matériel induit un allongement de leur durée due à la dispersion de vitesse de groupe du matériau. Pour conserver les impulsions les plus courtes possible à l'endroit de l'expérience, ces effets doivent être compensés en recomprimant les impulsions à l'extérieur de la cavité.

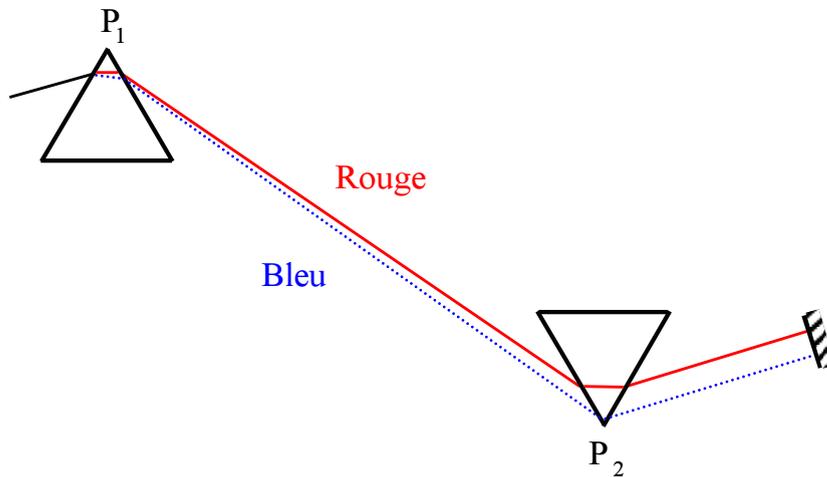


FIG. 1.17: Schéma de principe du dispositif de recompression d'impulsions femtosecondes, avec une paire de prismes. L'épaisseur de verre traversée par la partie rouge est supérieure à celle traversée par la partie bleue. Le chemin optique est donc plus important pour le rouge que pour le bleu, et peut être assimilé à une dispersion négative du système optique.

Le principe consiste à faire parcourir à la partie rouge du spectre de l'impulsion un chemin optique plus important qu'à la partie bleue (figure 1.17), c'est-à-dire réaliser une *dispersion négative* compensant celle habituelle (positive) des milieux matériels [74–77]. Nous avons utilisé un système constitué d'une paire de prismes (P_1 et P_2) et d'un miroir (figure 1.17). La dispersion négative est contrôlée par la distance entre les deux prismes [36]. Le double passage permet de s'affranchir du chromatisme latéral qui apparaît en sortie du second prisme. Les prismes sont taillés pour que l'angle minimum de déviation corresponde à l'angle de Brewster (angle au sommet de 69°). La réflexion des faisceaux incidents polarisés horizontalement est ainsi minimale (ce même système est utilisé à l'intérieur de la cavité pour compenser sa dispersion).

1.4.2.b Caractéristiques de l'oscillateur

Les caractéristiques des impulsions générées par ce laser, pour une puissance de pompe d'environ 5 W et un coupleur de sortie ayant une transmission de 28% , sont les suivantes :

Caractéristiques spectrales et temporelles :

- Durée minimale des impulsions : $\tau = 11\text{ fs}$ à 800 nm et 14 fs à 860 nm
- Taux de répétition : 80 MHz soit 12.5 ns entre deux impulsions

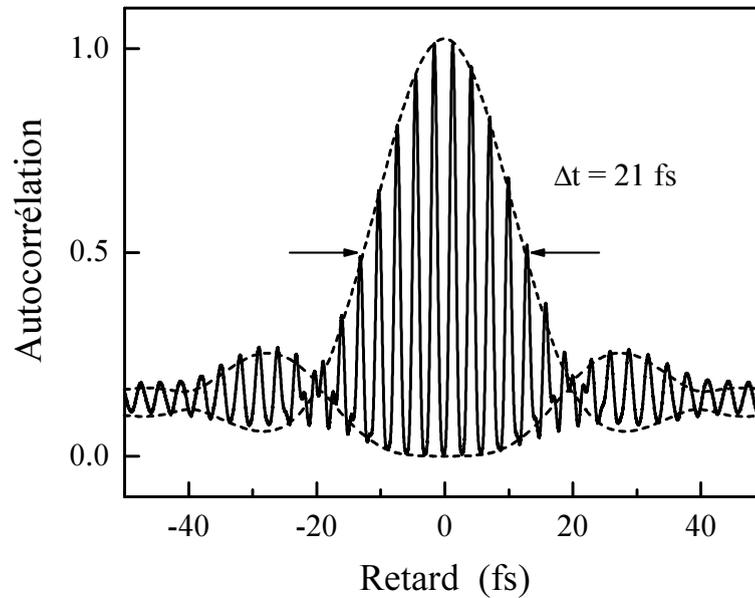


FIG. 1.18: *Mesure d'une autocorrélation interférométrique avec l'autocorrélateur fabriqué au laboratoire (trait plein). En supposant un profil temporel de type sécante hyperbolique ($\Delta\tau\Delta t = 1.89$), les impulsions ont une durée $\Delta\tau = 11$ fs. La courbe en tirets est l'enveloppe de l'auto-corrélation calculée à partir de la transformée de Fourier du spectre mesuré.*

Caractéristiques énergétiques :

- Puissance moyenne du train d'impulsions : 500 mW
- Puissance crête d'une impulsion : 0.41 MW (~ 1.2 MW intracavité)
- Energie d'une impulsion : 6 nJ

La durée des impulsions a été déterminée en réalisant une autocorrélation interférométrique. Pour cela, le train d'impulsions est séparé en deux, avec un retard contrôlé sur l'un des chemins optiques (pot vibrant à 50 Hz dans notre cas), et recombinaison sur un cristal non-linéaire générant une onde de fréquence somme (BBO de 10 ou 100 μm d'épaisseur dans notre cas). Les faisceaux (colinéaires) incidents sur le cristal donnent lieu à un signal de fréquence somme, oscillant avec la période optique (figure 1.18).

Nous déterminons ainsi la durée des impulsions en sortie de l'oscillateur après recompression externe au moyen d'une ligne de prismes : 11 fs à 800 nm, en supposant un profil temporel de type sécante hyperbolique. Le profil mesuré est en bon accord avec celui estimé à partir du spectre des impulsions, c'est-à-dire que la dérive de fréquence est presque nulle. Les changements de période observés au voisinage de ± 20 fs indiquent cependant une dérive de fréquence résiduelle (chirp), que nous n'avons pas tenté de caractériser précisément.

Pour quelques expériences, nous avons utilisé un oscillateur commercial Mira 900 de Coherent ⁵ qui peut être accordé en fréquence sur une large gamme allant de 850 nm à 1000 nm. Cet oscillateur délivre des impulsions d'environ 60 fs, avec une puissance moyenne de 700 mW pour un pompage à 7 W. Ce laser a été utilisé avec le dispositif de génération de troisième harmonique décrit au § 1.4.2.c.

1.4.2.c Spectroscopie à deux couleurs

Dans les métaux nobles, l'absorption de rayonnement infrarouge est due aux électrons libres de la bande de conduction et dépend peu de la fréquence. A l'inverse, l'absorption au seuil des transitions interbandes (4 eV pour l'argent et 2.5 eV pour l'or) et au voisinage de la résonance plasmon de surface (3 eV pour l'argent et 2 eV pour l'or) pour les systèmes confinés est très dispersée. La modification de cette absorption après excitation des électrons contient de nombreuses informations sur la dynamique électronique. Nous devons donc disposer d'impulsions capables de sonder le domaine spectral bleu et ultra-violet. Ces deux gammes de fréquence sont atteintes par conversion de fréquence des impulsions initiales.

Génération d'impulsions dans le bleu

Nous décrivons ici le dispositif de génération de seconde harmonique utilisé avec le laser développé au laboratoire. Elle est réalisée dans un cristal de BBO (métaborate de Baryum, $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$). Dans une configuration de type I, l'onde fondamentale est ordinaire (*o*) et l'onde harmonique est générée en polarisation extraordinaire (*e*). L'accord de phase s'écrit alors [78] :

$$2\vec{k}_o(\omega) = \vec{k}_e(2\omega) \Leftrightarrow n_o(\omega) = n_e(2\omega) \quad (1.51)$$

Si θ est l'angle de la direction de propagation du faisceau fondamental avec l'axe optique du cristal, on déduit de l'équation 1.51 :

$$\frac{1}{n_o^2(\omega)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(2\omega)} \quad (1.52)$$

Le cristal est coupé avec un angle $\theta = 27.5^\circ$ afin que l'accord de phase soit réalisé pour une incidence normale autour de $\lambda = 850$ nm. En jouant sur l'angle entre le cristal et le faisceau, on peut réaliser l'accord de phase pour les longueurs d'onde voisines.

La polarisation horizontale en sortie du laser est rendue verticale grâce à une lame $\lambda/2$. Le faisceau est ensuite focalisé sur le cristal de BBO (de 100 μm ou 200 μm d'épaisseur)

⁵<http://www.coherentinc.com/Lasers/index.cfm?fuseaction=show.page&ID=922&loc=834&ShowMe=More>

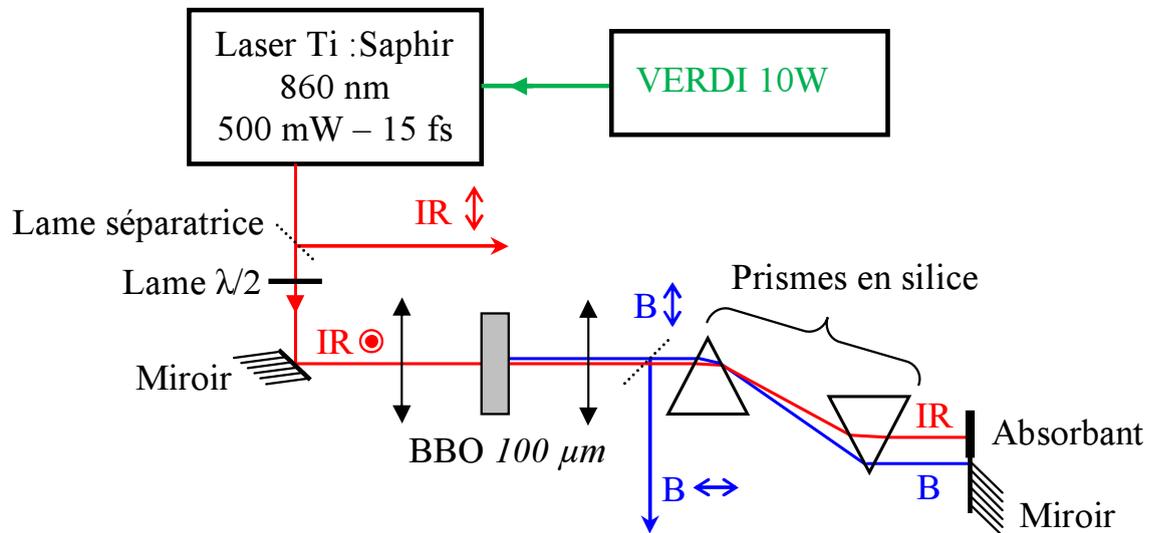


FIG. 1.19: Dispositif expérimental de génération d'impulsions femtosecondes bleues par doublage de fréquence avec un cristal non-linéaire de BBO.

avec une lentille de silice fondue de distance focale 5 cm, puis le faisceau harmonique généré et le fondamental non converti sont recollimatés par une lentille identique (figure 1.19). La polarisation du faisceau bleu est horizontale, ce qui nous permet de comprimer les impulsions bleues avec une paire de prismes.

La mesure directe de la durée de ces impulsions ne peut être réalisée par une technique d'auto-corrélation car la condition d'accord de phase ne peut être satisfaite dans cette gamme de longueurs d'onde. Nous avons donc mesuré la durée des impulsions au niveau de l'échantillon en réalisant une somme de fréquence ($IR + B \rightarrow UV : \omega + 2\omega = 3\omega$) entre le faisceau de pompe et de sonde avec un cristal de BBO dans une configuration d'accord de phase de type I. En supposant une forme temporelle gaussienne, nous estimons la durée des impulsions bleues à 18 fs au niveau de l'échantillon, où la puissance disponible est d'environ 8 mW. La corrélation croisée entre les faisceaux pompe et sonde, de largeur à mi-hauteur 25 fs, est la limite de résolution du système expérimental en configuration dégénérée.

Génération d'impulsions dans l'UV

La génération d'impulsions ultra-violettes est réalisée avec l'oscillateur femtoseconde Mira. Nous générons le troisième harmonique par somme de fréquence $\omega + 2\omega = 3\omega$. L'onde à 2ω est générée comme précédemment avec un cristal de BBO, mais d'une épaisseur de 500 μm afin d'obtenir un rendement de conversion important. Après avoir tourné la polarisation du faisceau infrarouge avec une lame en quartz demi-onde d'ordre 0 à 850

nm , les deux trains d'impulsions sont recomprimés séparément et remélangés dans un cristal de BBO de $200 \mu m$ d'épaisseur. A cause de la dispersion de vitesse de groupe, les impulsions infrarouges et bleues sont désynchronisées. Elles sont resuperposées temporellement en déplaçant le miroir mobile situé après le second prisme de recompression de l'infrarouge. La sommation de fréquence est réalisée dans des conditions d'accord de phase de type I [78] :

$$n_o(\omega) + 2n_o(2\omega) = 3n_e(3\omega) \quad (1.53)$$

Le cristal est coupé avec un angle $\theta = 40.8^\circ$ pour une incidence normale et une onde fondamentale à 850 nm . Les impulsions à 3ω sont séparées des impulsions source infrarouge et bleue et recomprimées par une deuxième paire de prismes (figure 1.20).

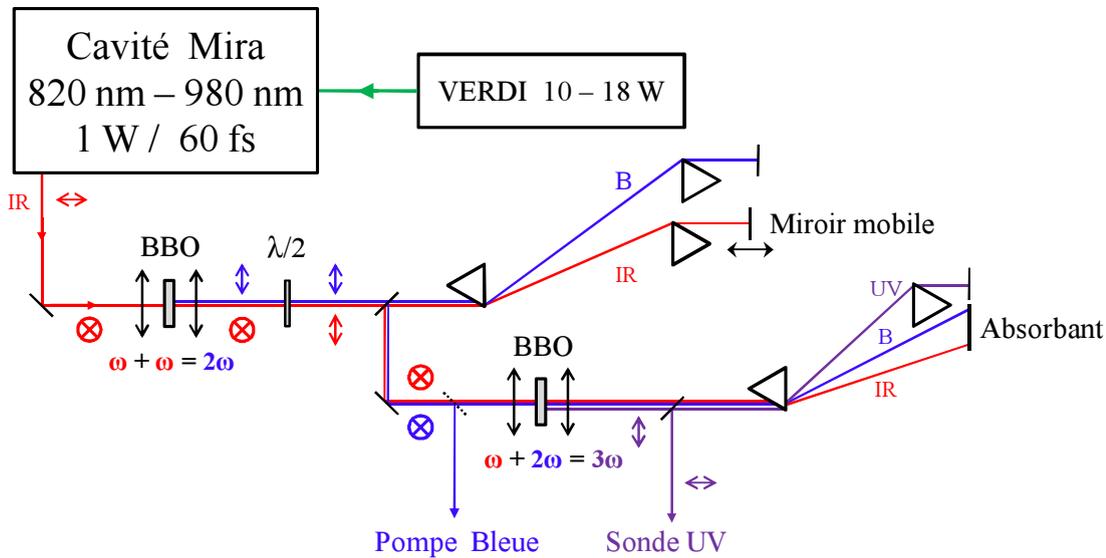


FIG. 1.20: Dispositif expérimental de génération d'impulsions femtosecondes dans l'ultra-violet. Les trois premiers prismes servent à recomprimer les impulsions bleues et infrarouges après la génération du bleu et la dernière paire sert à comprimer et isoler les impulsions ultra-violettes.

Nous avons mesuré la durée des impulsions UV au niveau de l'échantillon en réalisant la différence de fréquence ($3\omega - \omega = 2\omega$) entre le faisceau UV et le fondamental dans un cristal de BBO. La durée des impulsions estimée à 100 fs , est plus longue que celle des impulsions infrarouges qui sont de l'ordre de 60 fs . La puissance moyenne obtenue est comprise entre 5 et $20 \mu W$ pour des longueurs d'onde allant de 273 nm à 327 nm (pour un fonctionnement de l'oscillateur entre 820 et 980 nm).

1.5 Les différents échantillons étudiés

L'ensemble des échantillons étudiés sont décrits dans cette partie. Il s'agit de nanoparticules métalliques synthétisées par différents groupes de recherche avec lesquels nous collaborons. Ces nano-objets sont relativement variés : ils diffèrent par leur composition, forme et structure. Nous décrirons principalement leur procédé de synthèse et leur propriétés optiques linéaires.

1.5.1 Nanoparticules de Cuivre

Nous avons étudié des échantillons de nanoparticules de cuivre obtenus par différentes techniques afin de couvrir une grande gamme de tailles (des diamètres allant de 2.6 nm à 23 nm), et d'identifier de possibles effets liés à la synthèse ou à l'oxydation.

Synthèse par co-déposition à chaud

Les premières nanoparticules que nous avons étudiées ont été fabriquées par la méthode « Low Energy Cluster Beam Deposition » (LECBD) avec co-déposition d'alumine sur un substrat de silice. Elle repose sur un dépôt à faible énergie cinétique d'agrégats produits par une source à vaporisation laser. Le métal est évaporé par focalisation d'un laser (*Nd* : *YAG* doublé) sur un barreau de cuivre. La condensation est réalisée sous atmosphère de gaz rare : un flux à faible pression (quelques dizaines de millibars) condense et entraîne les agrégats vers une chambre à ultra-vide contenant le substrat de silice. Le dépôt d'agrégats métalliques, réalisé à faible énergie cinétique afin de ne pas détruire les agrégats, a lieu simultanément avec celui de la matrice d'alumine. Celle-ci est évaporée au moyen d'un bombardement électronique. Les échantillons finalement créés sont constitués d'un carré

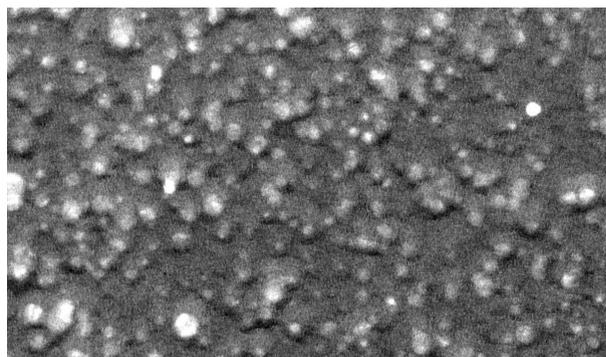


FIG. 1.21: Image TEM d'un échantillon de nanoparticules de cuivre obtenues par la technique LECBD.

de silice Suprasil de 1 cm de côté, épais de 1 mm sur lequel se trouve une couche d'alumine d'une épaisseur d'environ 200 nm englobant des nanoparticules de cuivre sphériques.

Contrairement aux autres métaux nobles obtenus par cette technique (Or, Argent), les dépôts sont réalisés à chaud afin d'éviter l'oxydation du cuivre. Le substrat de silice est maintenu à 400 °C pendant la co-déposition. Les nanoparticules obtenues par cette technique ont des diamètres allant de 2.6 nm à 4.6 nm [79]. Les spectres d'absorption présentent une résonance plasmon de surface vers 590 nm (2.21 eV), qui se situe au voisinage du seuil des transitions interbande (figure 1.22). Ces échantillons sont réalisés au LASIM⁶ (Université Lyon I) par l'équipe de M. Broyer.

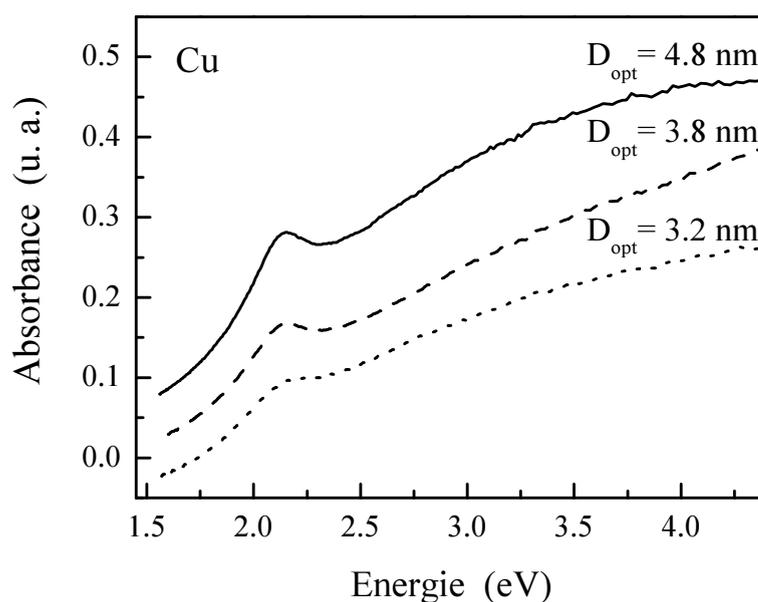


FIG. 1.22: Spectres d'absorption de nanoparticules de cuivre obtenues par la technique LECBD, de trois tailles différentes (les diamètres correspondants sont indiqués sur le graphique). La résonance plasmon de surface se situe autour de 2.21 eV (590 nm) pour les trois échantillons.

Synthèse par procédé sol/gel

Le second type d'échantillons a été synthétisé par le procédé sol/gel, pour réaliser des agrégats de diamètre proche de 10 nm dans la silice. Il est basé sur l'obtention d'une phase solide par polymérisation à température ambiante de précurseurs moléculaires en solution. Dans notre cas, la technique de dépôt employée est le dépôt par trempé (« dip-coating »). Les nanomatériaux sont obtenus en trempant une lame de silice dans un « gel » obtenu

⁶<http://www-lasim.univ-lyon1.fr/>

à partir d'une solution « sol » issue d'un mélange de $Si(OC_2H_5)$ (TEOS), $CuNO_3$, H_2O , HNO_3 , n-propanol et i-butanol [80]. Les lames de silice recouvertes d'une couche mince métallisée sont ensuite séchées à l'air à 60 °C durant 30 minutes, puis chauffées à 550 °C afin de brûler les composants organiques. Elles sont ensuite recuites dans une atmosphère hydrogénée réductrice (5% H_2 - 95% N_2), indispensable à la formation d'agrégats métalliques. Les paramètres de ce traitement à chaud (température et durée), nécessaire à l'obtention des nanoparticules, sont optimisés en observant l'évolution de la résonance plasmon de surface [80].

Le spectre d'absorption de l'échantillon étudié présente une résonance plasmon de surface centrée à 2.23 eV (figure 1.23). La taille moyenne des agrégats contenus dans ce type d'échantillon a été obtenue grâce à l'analyse de spectre de diffraction de rayons X. Cette analyse nous permet aussi de vérifier l'absence d'oxyde de cuivre. Cet échantillon a été réalisé par B. Canut au LPMCEN⁷ (Université Lyon I).

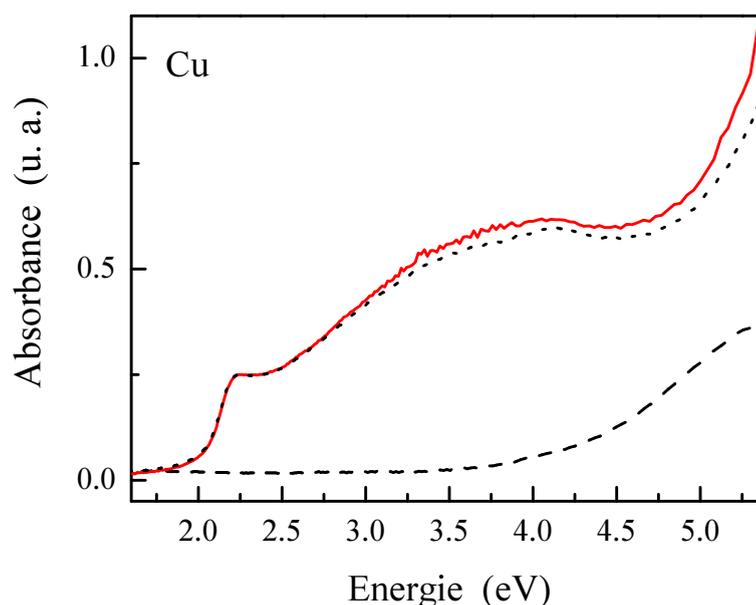


FIG. 1.23: Spectres d'absorption de nanoparticules de cuivre de 8 nm de diamètre dans une matrice de silice, obtenues par le procédé sol/gel. La résonance plasmon de surface se situe autour de 2.23 eV (556 nm) pour les spectres mesurés le jour de leur synthèse (trait plein) et le sur-lendemain (pointillés). Le spectre mesuré avant le recuit à 800 °C (tirets) ne présente pas de résonance plasmon de surface, l'échantillon ne contient donc pas de nanoparticules à cet étape de la synthèse.

⁷<http://lpmcn.univ-lyon1.fr/v2/>

Synthèse par radiolyse

Un troisième type d'échantillons contenant des nanoparticules de cuivre a été obtenu par voie physico-chimique : la radiolyse d'une solution de sel de cuivre. Le principe consiste en l'irradiation d'une solution aqueuse d'ions métalliques contenant des sels de cuivre en présence d'un agent tensioactif permettant de limiter l'agrégation. L'irradiation provoque l'excitation et l'ionisation du solvant, conduisant notamment à la formation de radicaux libres tels que $H\bullet$, $OH\bullet$ et des électrons solvatés. Ces derniers sont très réducteurs : ils réagissent avec les cations métalliques et forment des atomes qui coalescent ensuite pour former des agrégats métalliques. En choisissant la dose d'irradiation, la cinétique de formation des espèces réductrices peut être contrôlée, ainsi que la taille des agrégats formés. Les agrégats sont d'autant plus petits que la dose est élevée.

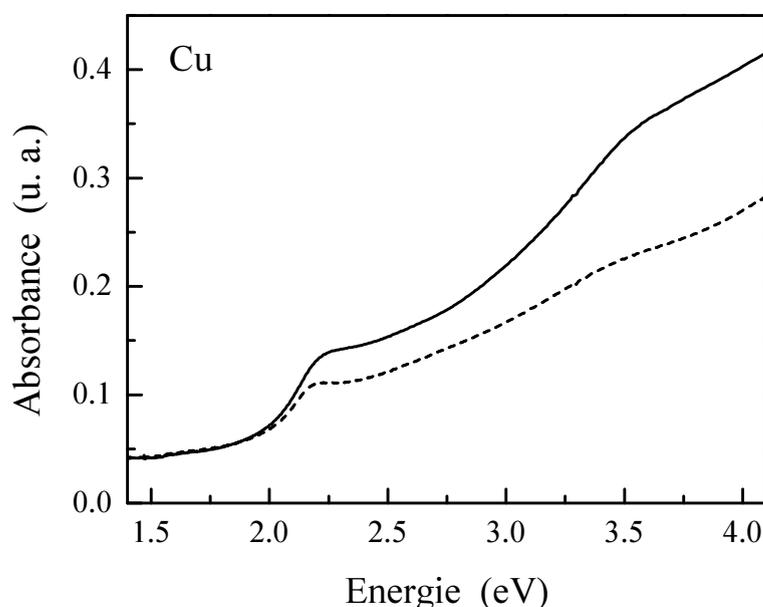


FIG. 1.24: Spectres d'absorption de nanoparticules de cuivre en solution colloïdale obtenues par voie chimique, de diamètre 17 nm (pointillés) et 23 nm (trait plein). La résonance plasmon de surface se situe autour de 560 nm, i.e. 2.21 eV.

Ces échantillons ont été réalisés à l'ICMCB⁸ (Université Bordeaux I) par L. Raison et M. Treguer. La solution mère est composée de sulfate de cuivre ($CuSO_4$) et d'un polymère (APA : acide polyacrylique). Elle est irradiée par un faisceau de rayons γ qui dépose une dose de 50 kGy⁹. La concentration en polymère de la solution initiale influence

⁸<http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr/>

⁹Le Gray (Gy) est l'unité SI de dose de radiation absorbée par un milieu homogène lorsqu'il est exposé

également la taille des particules colloïdales. En fonction des conditions expérimentales, des nanoparticules de cuivre de diamètre moyen 17 nm et 23 nm dispersées dans l'eau ont été obtenues. Les spectres d'absorption des deux échantillons étudiés sont présentés sur la figure 1.24. Il présente une résonance plasmon de surface autour de 2.21 eV (560 nm). La présence de cette résonance nous assure l'existence de nanoparticules et permet de contrôler le vieillissement de la solution, le cuivre s'oxydant très rapidement. La position de la résonance plasmon de surface varie très peu dans l'ensemble de ces échantillons. Ceci est dû au fait que celle-ci se situe au seuil des transitions interbandes, dans une région de forte dispersion de la partie interbande de ϵ_1 , ce qui « bloque » sa position spectrale.

1.5.2 Nanoparticules d'Argent

Les échantillons de nanoparticules d'argent de très petite taille (de diamètre inférieur à 2 nm) que nous avons utilisés ont été réalisés par la technique LECBD décrite précédemment (§ 1.5.1). Pour cela, la co-déposition avec l'alumine a été réalisée à froid. Le substrat est refroidi par un flux d'azote liquide afin de diminuer la mobilité des agrégats et donc d'empêcher leur coalescence. Les échantillons obtenus ont un diamètre moyen d'environ 1.5 nm (figure 1.25).

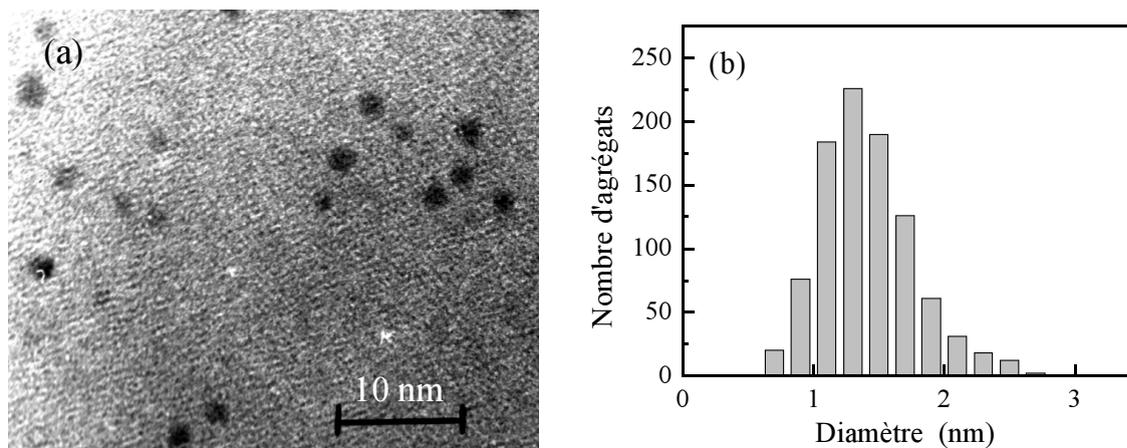


FIG. 1.25: (a) : Image TEM d'un échantillon de nanoparticules d'argent en matrice d'alumine obtenues par la technique LECBD à froid. (b) : Distribution en taille issue d'images TEM du même échantillon : le diamètre moyen est de 1.5 nm et l'écart type de 30% de la taille moyenne.

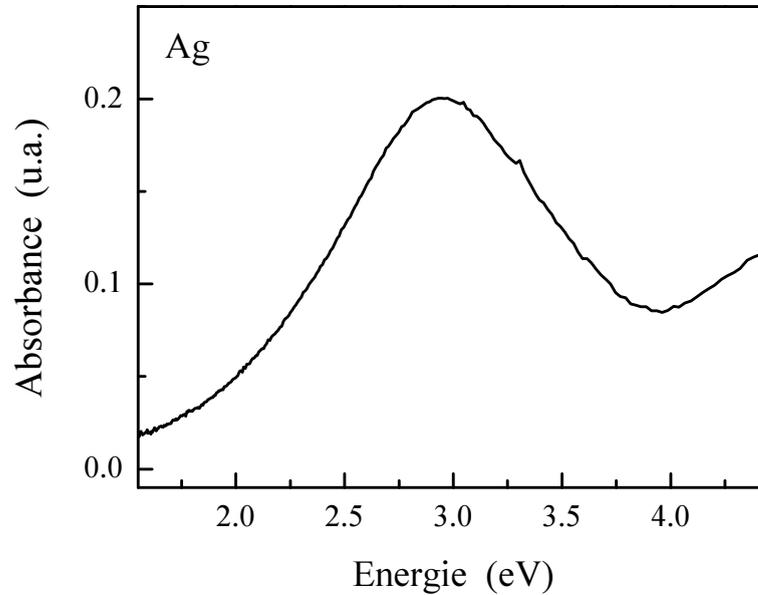


FIG. 1.26: *Spectre d'absorption de nanoparticules d'argent de diamètre $D = 1.5 \text{ nm}$. La résonance plasmon de surface est centrée autour de 2.97 eV (417 nm).*

Le spectre d'absorption présente une résonance située vers 3 eV , bien séparée du seuil des transitions interbandes (4 eV). La forte largeur de la résonance est due à la faible taille des nanoparticules (élargissement dû au terme d'interaction électrons-surface) et également aux fluctuations locales de leur environnement (élargissement inhomogène dû à la porosité locale de la matrice d'alumine).

1.5.3 Nanoparticules bi-métalliques

Alliage Or-Argent

Des nanoparticules constituées d'un alliage d'or et d'argent ont également été synthétisées avec la technique LECBD décrite ci-dessus (§ 1.5.1). Les agrégats (dénommés Au_xAg_{1-x}) ont été formés à partir de barreaux d'alliage métallique Or-Argent comportant une fraction atomique d'or x de 25, 50 ou 75 %. Des analyses par rétrodiffusion Rutherford (RBS) et par analyse dispersive en énergie avec des rayons X (EDX) ont permis de confirmer la faible concentration métallique des échantillons (fraction volumique inférieure à 5 %) et la similitude de stœchiométrie avec le barreau initial [81]. Des mesures de microscopie électronique en transmission ont permis de déterminer leur distribution de taille (figure 1.28).

Les propriétés optiques linéaires de ces agrégats en fonction de leur taille et de leur

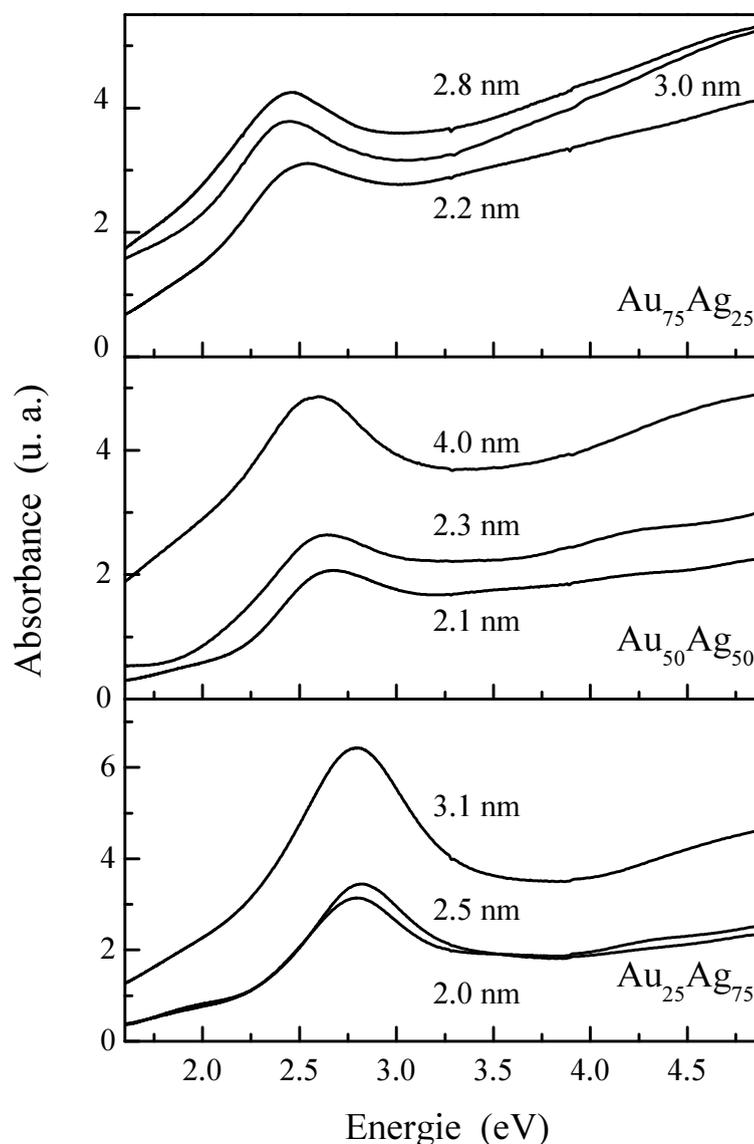


FIG. 1.27: Spectres d'absorption de nanoparticules d'alliage Au_xAg_{1-x} de trois compositions ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), pour trois tailles différentes (les diamètres correspondants sont indiqués). Source [82, 83]

composition ont été largement étudiées et analysées par l'équipe de M. Broyer au LASIM [81–83]. Nous présentons ici les spectres d'absorption linéaire mesurés à l'incidence de Brewster pour éviter les effets Fabry-Perot dus à la couche (figure 1.27). Le pic du spectre d'absorption, associé à la résonance plasmon de surface, est intermédiaire à celui observé dans des agrégats de métal pur de tailles similaires : 2.45 eV pour l'or et 2.94 eV pour l'argent. Sa position et sa variation avec la composition est en accord avec un modèle utilisant une constante diélectrique moyenne de l'alliage [83, 84]. L'absorbance augmente

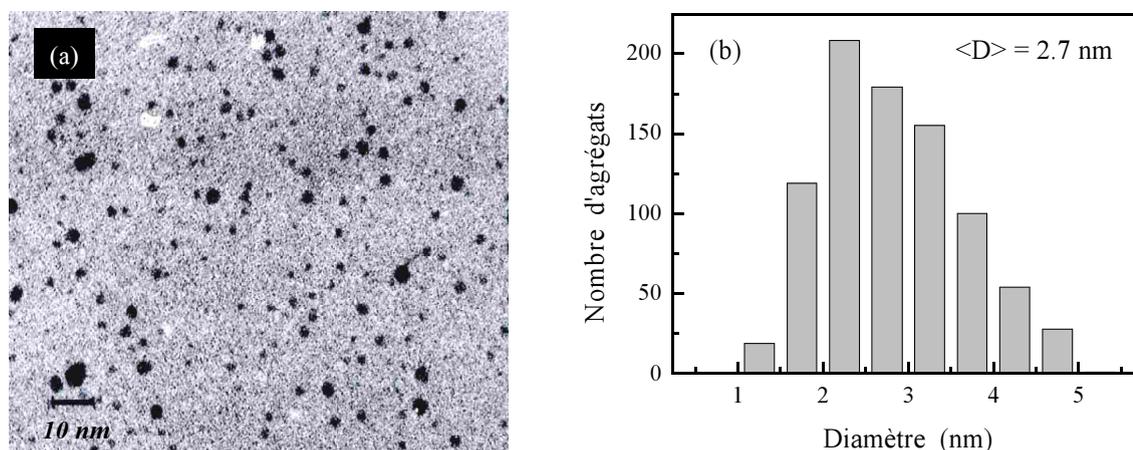


FIG. 1.28: (a) : Image TEM d'un échantillon de nanoparticules d'alliage $Au_{50}Ag_{50}$ obtenues avec la technique LECBD. (b) : Distribution en taille issue d'images TEM du même échantillon : le diamètre moyen est $D = 2.7 \text{ nm}$.

à haute énergie en raison des transitions interbandes de l'or. Les effets de taille pour une composition donnée ont aussi été étudiés : la résonance plasmon de surface est élargie, amortie et déplacée vers les hautes énergies lorsque la taille des agrégats diminue, et ceci d'autant plus que la fraction volumique d'or est importante (figure 1.27, en accord avec un modèle incluant les effets quantiques de taille ($D < 4 \text{ nm}$) [31].

Coeur-couronne Or-Argent

La technique LECBD ne permet pas de synthétiser des nanoparticules Or-Argent de type coeur-couronne car elles sont produites à une température suffisante pour évoluer vers leur configuration thermodynamique la plus stable, c'est-à-dire l'alliage. Des nanoparticules Or-Argent ségréguées de type coeur-couronne ont été réalisées par voie chimique par l'équipe de L. Liz-Marzan à l'Université de Vigo CSIC¹⁰, par une technique de croissance séquentielle.

Nous avons disposé de deux types d'échantillons d'agrégats bi-métalliques en suspension colloïdale constitués d'un coeur d'or de 15 nm de diamètre et d'une couronne d'épaisseur de 3 nm ou 9 nm , ce qui correspond à un diamètre total de 21 nm et 33 nm , respectivement. La composition moyenne de ces échantillons est respectivement $Au_{35}Ag_{65}$ et $Au_{10}Ag_{90}$.

Les images obtenues par microscopie électronique (TEM) mettent en évidence la nature ségréguée de ces agrégats : la différence de contraste entre les deux métaux est visible

¹⁰<http://webs.uvigo.es/coloides/nano/>

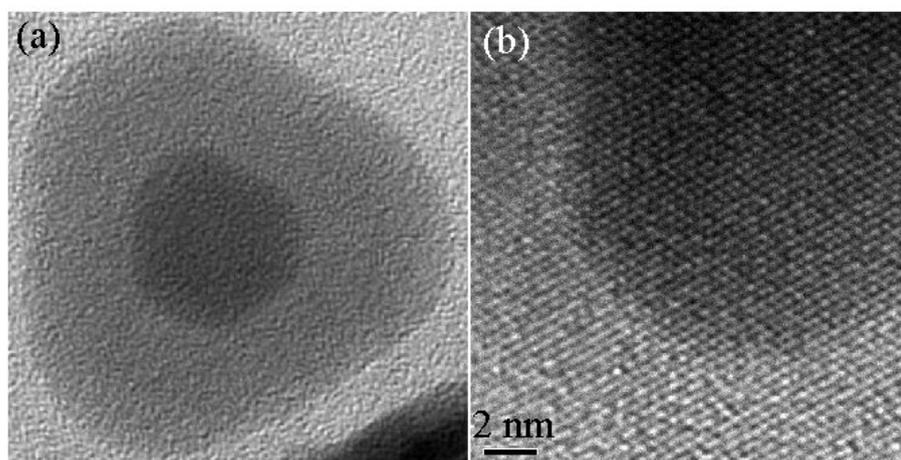


FIG. 1.29: (a) : Image TEM d'une nanoparticule coeur-couronne Or-Argent de diamètre total 33 nm avec une couronne de 9 nm d'épaisseur. (b) : Image TEM haute résolution du même échantillon montrant la synthèse épitaxiale de l'argent sur l'or.

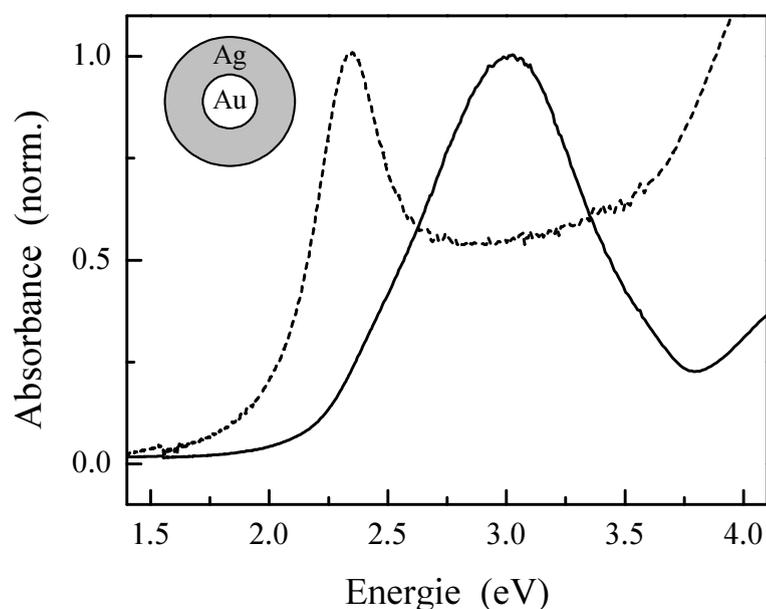


FIG. 1.30: Spectres d'absorption de nanoparticules de structure coeur-couronne Or-Argent. Le spectre de nanoparticules ayant un coeur d'or de 15 nm de diamètre et une couronne d'argent de 9 nm ou 3 nm d'épaisseur présente une résonance centrée vers 3 eV, soit 412 nm (trait plein) ou vers 2.35 eV, soit 528 nm (pointillés).

sur la figure 1.29 (a). Les images obtenues par microscopie haute résolution confirment la bonne ségrégation des métaux et la bonne continuité des plans cristallins (figure 1.29 (b)). Une inter-diffusion a cependant lieu à l'interface en raison de la grande proximité des valeurs de tension de surface (ie. l'énergie de surface) de l'or et de l'argent.

Coeur-couronne Nickel-Argent

Nos échantillons composés de nickel et d'argent ont été réalisés au LASIM, par la technique LECBD, de manière similaire aux échantillons Or-Argent [82]. Contrairement à ces derniers, la structure privilégiée est ségrégée. En raison de la faible énergie de surface de l'argent comparée au nickel, les atomes d'argent migrent vers la surface lors de la synthèse pour réaliser une configuration plus stable. La stœchiométrie des agrégats, identique au barreau vaporisé, a été vérifiée grâce à des expériences de type RPS et EDX [85, 86]. Une analyse de la surface par une technique de spectroscopie ionique à basse énergie (« Low Energy Ion Spectroscopy » : LEIS) montre que la surface est composée d'argent en très grande majorité, ce qui confirme que le structure est de type coeur-couronne. Les nanoparticules étudiées sont enrobées dans une matrice d'alumine et ont un diamètre compris entre 1.5 nm et 4 nm. Trois compositions sont étudiées : $Ni_{25}Ag_{75}$, $Ni_{50}Ag_{50}$ et $Ni_{75}Ag_{25}$.

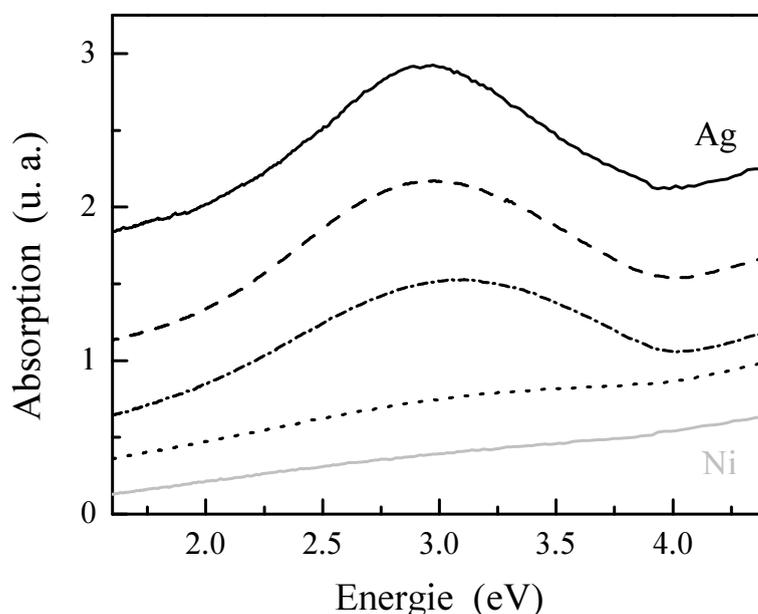


FIG. 1.31: Spectres d'absorption de nanoparticules de structure coeur-couronne Nickel Argent en matrice d'alumine. Les agrégats ont un diamètre moyen $D = 2.8\text{ nm}$ et une composition Ni_xAg_{1-x} pour $x = 0$ (trait plein), 0.25 (tirets), 0.50 (tirets pointillés), 0.75 (pointillés) et 1 (trait plein gris).

Les propriétés optiques de ces agrégats ont été étudiées pour les différentes compositions par l'équipe du LASIM (figure 1.31) [82, 85]. La résonance plasmon de surface, centrée autour de 3 eV, est d'autant plus marquée que la fraction d'argent est élevée et disparaît pour les échantillons de composition $Ni_{75}Ag_{25}$. Ce comportement est qualitativement en accord avec l'absence de résonance plasmon de surface dans le nickel, mais fait également intervenir des effets d'oxydation. En effet, des études menées au LASIM ont montré que l'utilisation de la silice comme substrat retarde l'effet de l'oxydation et prolonge la durée de vie des nanoparticules de manière significative. Ceci se traduit par une résonance plasmon de surface plus marquée. De plus, comme pour les nanoparticules de cuivre, une déposition à chaud permet de minimiser l'oxydation et d'observer une résonance marquée pour la composition $Ni_{75}Ag_{25}$ (figure 1.32). Nos études ont préférentiellement porté sur les échantillons réalisés en matrice de silice et déposés à chaud.

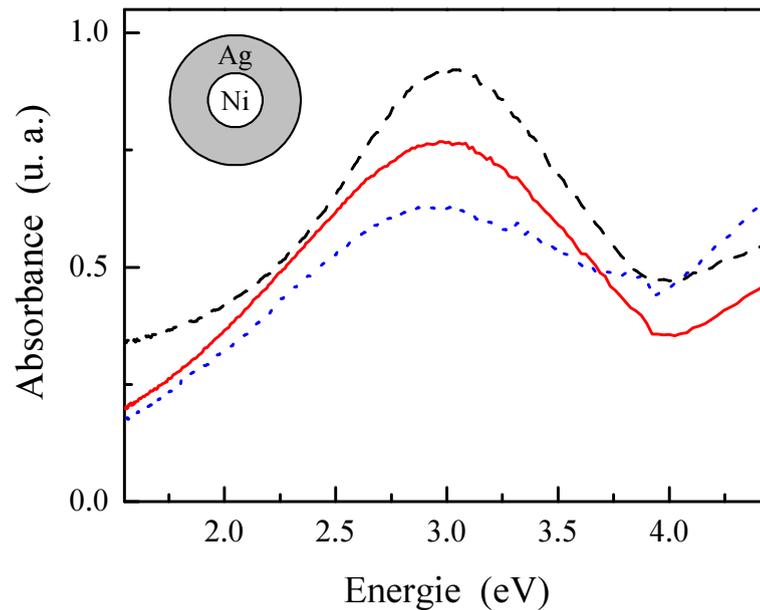


FIG. 1.32: Spectres d'absorption de nanoparticules de structure coeur-couronne Nickel-Argent en matrice de silice déposées à 400 °C. Les agrégats ont la composition Ni_xAg_{1-x} et les diamètres moyens suivants : $x = 25\%$ et $D = 4.7\text{ nm}$ (tirets), $x = 50\%$ et $D = 5.2\text{ nm}$ (trait plein) et $x = 75\%$ et $D = 5.1\text{ nm}$ (pointillés).

1.5.4 Nano-prismes d'Or

Des nano-prismes d'or en pavage hexagonal sur un substrat de quartz ont été réalisés par l'équipe de Mostafa El-Sayed (Georgia Institute of Technology, USA) ¹¹. Ces échantillons ont été synthétisés grâce à une technique de lithographie par nanosphères (« NanoSphere Lithography » : NSL). Elle a été développée dans les années 1980 [87] puis améliorée récemment par les travaux du groupe de Van Duyne [88, 89]. La synthèse se déroule en trois étapes. Un masque constitué d'une mono-couche de micro-billes de polystyrène en contact, organisées en pavage hexagonal est tout d'abord préparé. Après déposition d'une couche d'accrochage de chrome de quelques nanomètres, un film d'or de 50 nm d'épaisseur est déposé dans les interstices au moyen d'un évaporateur thermique. Les sphères sont finalement dissoutes avec du tétrahydrofuran. L'échantillon est ensuite imagé et caractérisé avec un microscope électronique ou un microscope à force atomique (figure 1.33). Ces dernières mesures montrent que des nano-pyramides tronquées sont formées plutôt que des nano-prismes.

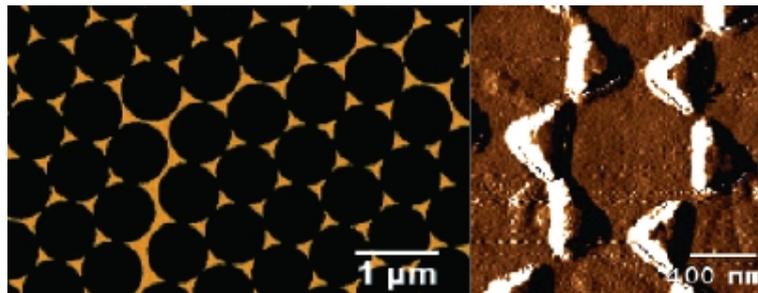


FIG. 1.33: Image d'un échantillon obtenu à partir de sphères de $0.74 \mu\text{m}$ de diamètre par microscopie électronique à gauche et par microscopie à force atomique à droite. Source : [71]

Par cette technique, on obtient des échantillons dont le côté des triangles dépend de la taille des micro-billes utilisées : l'échantillon que nous avons étudié, réalisé avec des micro-billes de $0.45 \mu\text{m}$, est constitué de prismes d'or de bissectrice 104 nm et d'épaisseur 30 nm , ayant une excellente dispersion en taille (déviations standard inférieures à 8 %).

Le spectre d'absorption linéaire de notre échantillon d'or présente une résonance plasmon de surface centrée autour de 797 nm , en accord qualitatif avec la position de la résonance calculée pour des prismes (figure 1.9, [27]). Une comparaison qualitative est cependant délicate en raison de l'asymétrie de l'environnement (présence du substrat) et de la forme des nano-prismes, proche d'une pyramide tronquée (figure 1.34).

¹¹<http://www.1dl.gatech.edu/index.html>

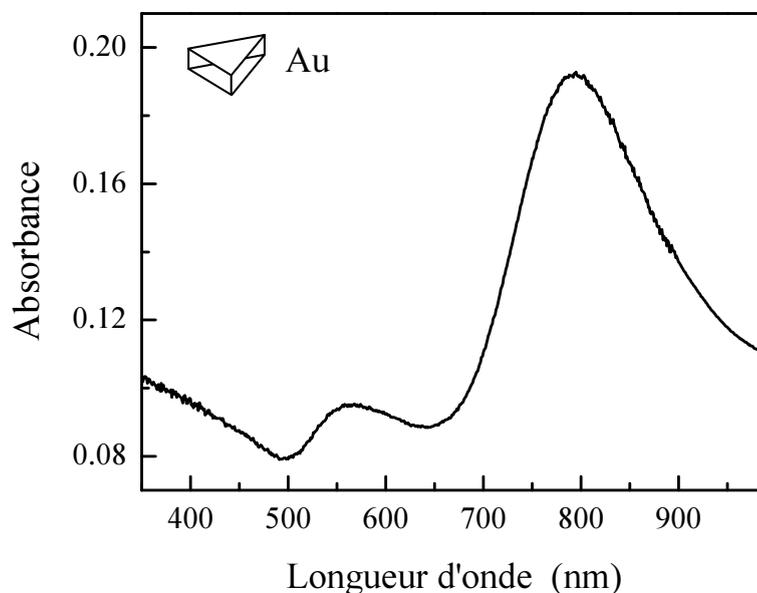


FIG. 1.34: Spectre d'absorption d'un échantillon de nano-prismes d'or de côté 120 nm et d'épaisseur 30 nm.

1.5.5 Nano-colonnes d'Argent

Ces échantillons ont été élaborés dans le groupe de C. N. Afonso à Madrid ¹², par la technique de dépôt par laser impulsif (PLD : « Pulsed Laser Deposition ») [90].

Une source laser excimère ArF délivrant des impulsions de 20 ns dans le domaine ultra-violet ($\lambda = 198 \text{ nm}$) à la cadence de 10 Hz est focalisée alternativement sur une cible d'oxyde d'alumine et d'argent dans une chambre à vide (10^{-6} mBar). Les dépôts successifs se font sur un substrat de silice créant alternativement une couche d'alumine amorphe Al_2O_3 de faible porosité et une couche de nanosphères de diamètre compris entre 2 et 3 nm qui peuvent diffuser sur la surface. L'épaisseur de la couche d'alumine entre deux dépôts métalliques permet de contrôler la nature de l'échantillon. Pour une épaisseur proche du diamètre des sphères, les nanosphères s'empilent et coalescent partiellement, formant une nano-colonne (figure 1.35, [91]). Pour une épaisseur d'alumine supérieure au diamètre des sphères, une succession de couches de nanoparticules isolées est formée. Nous avons étudié des nano-colonnes formées par la déposition successive de 5, 10 ou 20 couches d'alumine et d'argent. Les nano-colonnes ainsi formées ont des longueurs allant de 6.5 à 13 nm et un diamètre de 2.4 nm. L'image en microscopie électronique à transmission de l'échantillon de 6.5 nm de longueur montre la bonne dispersion en taille obtenue (figure 1.36) et la faible distance séparant les centres des nano-colonnes (de

¹²http://www.io.cfmac.csic.es/Web_GPL/index.html

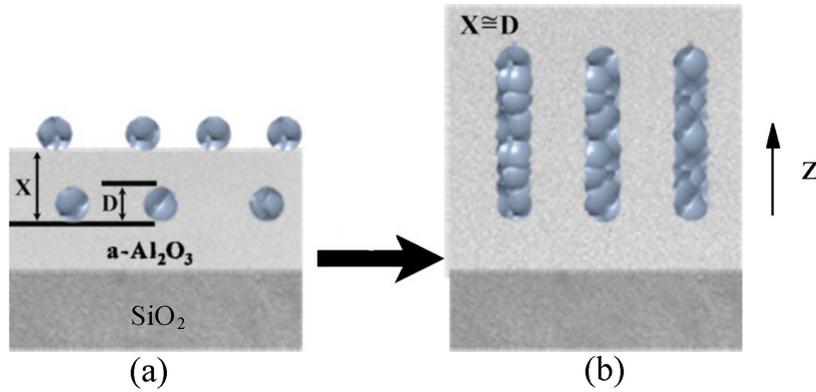


FIG. 1.35: Schéma de principe de croissance et déposition de nano-colonnes d'argent encapsulées dans de l'alumine amorphe, obtenues avec la technique PLD pour une déposition d'alumine plus grande que la taille des nanoparticules (a) ou du même ordre (b). Source [91]

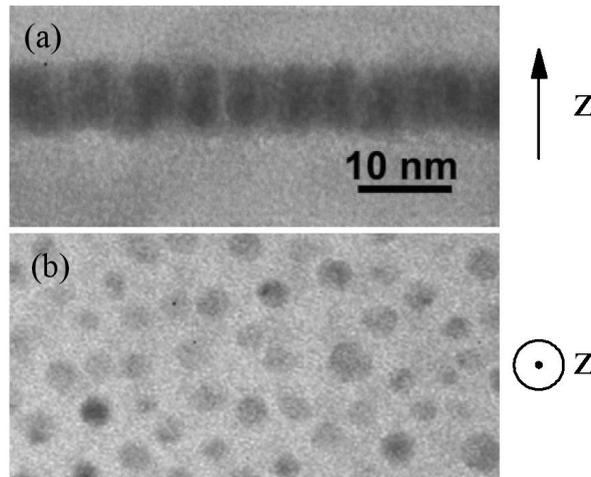


FIG. 1.36: Images par microscopie électronique (TEM) d'un échantillon de nano-colonnes de 6.5 nm de longueur et de 2.4 nm de diamètre en matrice d'alumine. (a) : Vue de côté de nano-colonnes alignées selon leur direction principale (z). (b) : Vue de dessus mettant en évidence la section des nano-colonnes. Source [92]

l'ordre de 3 nm). L'intérêt majeur de cette technique est de créer un ensemble de structures alignées dans la même direction.

Les propriétés optiques linéaires de ces échantillons reflètent leur organisation. Lorsque les nano-colonnes sont alignées dans la même direction que le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique (incidence normale), la polarisation de cette dernière est dans

un plan orthogonal à la grande longueur : le spectre d'absorption ne présente alors qu'une seule résonance centrée vers 400 nm . En assimilant en première approximation les nano-colonnes à des ellipsoïdes, cette résonance correspond à la résonance plasmon de surface suivant les axes de plus faible longueur (figure 1.37).

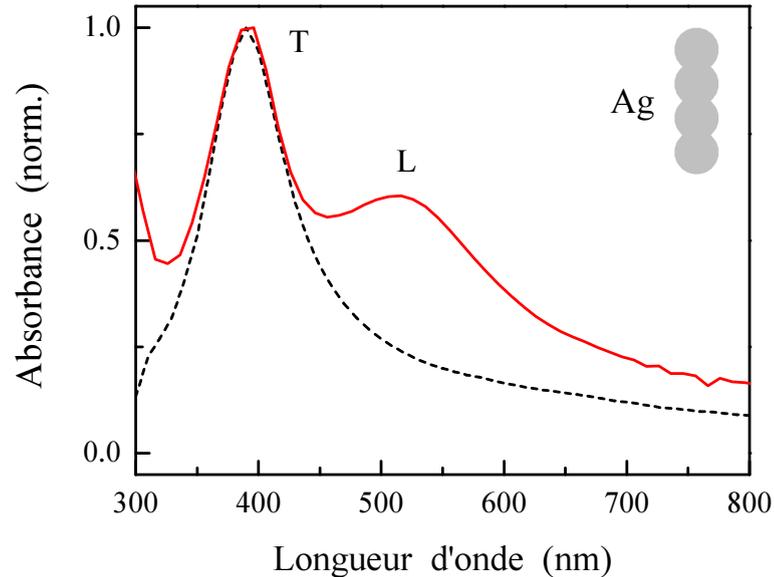


FIG. 1.37: Spectre d'absorption des nano-colonnes d'argent de longueur $L = 6.5 \text{ nm}$ et de diamètre $D = 2.4 \text{ nm}$ représenté entre 300 nm et 800 nm lorsque les nano-colonnes sont alignées avec le vecteur d'onde (pointillés) et lorsque celles-ci sont inclinées de 70° (trait plein). Dans ce cas, on observe deux résonances : l'une dite transverse (T) et l'autre dite longitudinale (L).

Lorsque l'on incline l'échantillon, le spectre d'absorption présente alors une seconde résonance, centrée vers 510 nm . Dans cette configuration, la projection de la polarisation de l'onde incidente sur l'axe des nano-colonnes n'est plus nulle et cette résonance est associée à la résonance plasmon de surface suivant le grand axe des nano-colonnes. Son décalage spectral vers le rouge est cependant plus faible que dans des nano-bâtonnets en suspension colloïdale dont le spectre est bien reproduit par le modèle quasi-statique appliqué aux ellipsoïdes (§ 1.2.1.c). Cet effet n'est actuellement pas expliqué mais pourrait être dû au couplage entre les résonances plasmon de surface des différentes nano-colonnes. Du fait de leur proximité ($f_V \sim 0.3$), elles ne peuvent pas être considérées comme indépendantes, ce qui pourrait donner lieu à un mode collectif dont la signature spectrale est déplacée vers le bleu par rapport au mode individuel [93].

Conclusion

La connection entre la constante diélectrique du métal ϵ et sa distribution électronique permet d'étudier la dynamique électronique par des techniques optiques résolues en temps à l'échelle femtoseconde. Deux termes interviennent dans la constante diélectrique : le terme interbande, dû aux électrons de la bande de conduction, correctement décrit par le modèle de Drude, et le terme intrabande, qui prend en compte les transitions entre bandes, décrit par le modèle de Lindhard. Cette approche est généralisée aux systèmes métalliques confinés de taille intermédiaire ($2\text{nm} < D < 40\text{nm}$) en introduisant un terme de collision électrons-surface dans le modèle de Drude et en négligeant la modification de la réponse interbande pour les petits diamètres.

L'absorption d'une impulsion lumineuse femtoseconde permet de mettre le gaz d'électrons hors-équilibre. Le suivi des différentes étapes de sa relaxation, dont la dynamique se déroule sur des échelles de temps allant de quelques femtosecondes à quelques picosecondes, peut être effectué en mesurant les variations de transmission de l'échantillon. Notre système expérimental délivrant des impulsions de l'ordre de 15 fs à 860 nm ou à 430 nm et présentant un très faible niveau de bruit ($(\Delta T/T)_{\text{bruit}} \sim 10^{-7}$), nous a permis d'étudier le transfert d'énergie électrons-phonons (§ 2.1) ainsi que les modes de vibration acoustiques (§ 2.2) dans différents nano-systèmes métalliques. Ce dispositif expérimental nous a également permis de mener une étude des modes de vibration dus à un ordre local dans les verres (Chapitre 3).

Chapitre 2

Dynamique électronique et vibrationnelle de nano-objets métalliques et bi-métalliques

Introduction

Nous nous sommes intéressés à la dynamique électronique et vibrationnelle de nanoparticules métalliques de composition ou de géométrie encore peu étudiées. Notre but a été d'une part, d'étudier les effets de la composition des nanoparticules ou de leur nanostructuration sur les échanges d'énergie électrons-réseau et, d'autre part, d'étudier l'impact des effets de forme, de structure et d'environnement sur les modes de vibration acoustiques des nano-objets.

2.1 Interactions électrons-réseau dans les nanoparticules métalliques et bi-métalliques

Comme nous l'avons discuté au Chapitre 1, l'excitation des électrons de conduction d'un métal par une impulsion laser femtoseconde et le suivi par une impulsion sonde des propriétés optiques transitoires permettent de suivre leur thermalisation interne et leur échange d'énergie avec le réseau. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur les interactions entre électrons et entre électrons et phonons. Les premiers travaux, réalisés dans les métaux massifs [50], ont ouvert la voie aux études d'agrégats métalliques en matrice vitreuse ou en solution colloïdale. Un aspect important est la dépendance en taille des interactions électroniques. Dans le cas des échanges d'énergie électrons-réseau, une accé-

lération a été mise en évidence en régime de faible perturbation, c'est à dire pour un faible échauffement transitoire des électrons, dans l'or et l'argent [37, 38, 61, 61]. Par contre, en régime de forte excitation des électrons, aucune variation n'a été mise en évidence [57, 59]. Ce comportement différent n'est pas encore expliqué mais est probablement dû à un couplage avec l'environnement, les cinétiques mesurées dans ce régime dépendant de la nature de ce dernier.

Nous avons étendu les études en régime de faible perturbation à des nanoparticules quasi-sphériques de cuivre, autre métal noble dont l'étude systématique en fonction de la taille n'avait pas été réalisée. Nous nous sommes ensuite intéressés d'une part, à l'impact de la forme en étudiant des nano-colonnes, et d'autre part, aux effets de structure et de composition en étudiant des composés mixtes Or-Argent et Nickel-Argent. Enfin, nous avons débuté l'étude du régime des très petites tailles, c'est-à-dire de diamètre inférieur à 2 nm qui n'avait pas encore été abordé jusqu'ici.

2.1.1 Etude optique femtoseconde de la dynamique électrons-phonons

Nous présenterons dans un premier temps le principe de la mesure permettant d'accéder expérimentalement à la dynamique des échanges d'énergie entre électrons et phonons.

2.1.1.a Changements de la constante diélectrique

Les changements transitoires des propriétés optiques d'un milieu métallique sont reliés à la perturbation du gaz d'électrons qui modifie sa constante diélectrique. Lorsque la sonde est proche du seuil des transitions interbandes, la distribution des électrons aux voisinage du niveau de Fermi domine la réponse mesurée. Il est donc très sensible à la thermalisation électronique et il a été montré que le temps de montée du signal (quelques centaines de femtosecondes) reflète la thermalisation interne des électrons [55, 56, 60]. La décroissance du signal due aux pertes d'énergie vers le réseau est également influencée par cet effet (jusqu'à un temps d'environ 1 ps), la forme temporelle du signal dépendant fortement de la longueur d'onde de sonde. Pour nous affranchir de cet effet et accéder sélectivement aux échanges d'énergie électrons-réseau, nous avons utilisé une sonde hors résonance avec les transitions interbandes (figure 2.1).

Plus précisément, la constante diélectrique d'un métal noble se décompose en deux termes : les contributions interbandes et intrabandes, cette dernière étant décrite par le modèle de Drude (§ 1.1.4) :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{cases} \quad (2.1)$$

Lorsque le gaz d'électrons est excité par l'impulsion de pompe, ces deux contributions sont modifiées. Pour une énergie de sonde faible devant le seuil des transitions interbandes ($\omega_s < \Omega_{ib}$), le changement du terme interbande peut être modélisé simplement en utilisant un modèle où la bande de conduction est supposée parabolique et la dispersion des bandes d négligée. La densité des états de la bande de conduction parabolique étant en \sqrt{E} , les changements de la partie imaginaire s'écrivent :

$$\Delta\varepsilon_2^{ib} \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}}}{\omega^2} \Delta f(\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}) \quad (2.2)$$

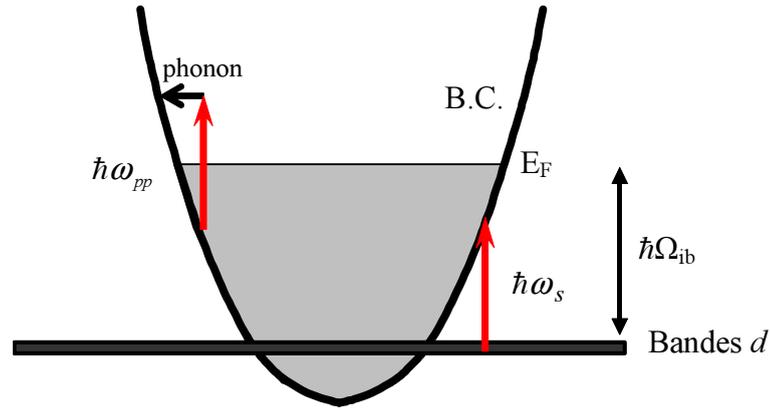


FIG. 2.1: Structure de bandes schématique pour un métal noble avec un modèle parabolique pour la bande de conduction et des bandes d non dispersées. Le principe d'excitation intrabande par une impulsion pompe d'énergie $\hbar\omega_{pp}$ et le sondage par une impulsion sonde d'énergie $\hbar\omega_s$ hors résonance avec les transitions interbandes sont illustrés par des flèches.

Pour une fréquence de sonde éloignée du seuil des transitions interbandes, nous pouvons négliger le changement de la partie imaginaire de ε^{ib} à la fréquence sonde : $\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega_s) \approx 0$. Ce changement est strictement nul à tout instant si la condition $\hbar\omega_{pp} + \hbar\omega_s < \hbar\Omega_{ib}$ est réalisée. Si ce n'est pas le cas, une « ouverture » transitoire des transitions interbandes à la fréquence sonde est créée par la dépopulation d'états électroniques éloignés du niveau de Fermi. Cependant, cet effet ne contribue au signal que sur des temps très courts, c'est-à-dire lorsque la distribution est fortement athermale (le temps de relaxation d'un état d'énergie $E = E_F - 1eV$ est de l'ordre de quelques femtosecondes).

L'hypothèse $\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega_s) \approx 0$ reste donc valable après quelques dizaines de femtosecondes. La partie réelle de la constante diélectrique interbande $\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$ est cependant modifiée car elle dépend des changements de ε_2^{ib} sur l'ensemble du spectre. En supposant que les variations de la distribution électronique une fois thermalisée sont localisées autour de l'énergie de Fermi, on peut montrer en utilisant la conservation du nombre d'électrons et la relation de Kramers-Krönig que :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto \int E\sqrt{E}(f(E) - f_0(E)) dE \quad (2.3)$$

ou de façon équivalente,

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto \Delta u_e \quad (2.4)$$

Hors résonance, le changement de la partie réelle interbande de la constante diélectrique est donc proportionnel à l'excès d'énergie du gaz électronique Δu_e , sa dépendance temporelle reflète donc les pertes d'énergie vers le réseau. Expérimentalement, nous pouvons réaliser deux types de configurations hors résonance avec notre système à deux couleurs. La sonde est nécessairement choisie dans l'infrarouge, d'énergie $\hbar\omega_s = 1.5 eV$ alors que la pompe peut être soit à la même fréquence soit à la fréquence double. Dans cette configuration de sonde, la condition hors résonance est réalisée dans les trois métaux nobles or, argent et cuivre.

La partie intrabande est également modifiée par l'excitation des électrons. En utilisant le modèle de Drude, on peut relier les changements de la contribution intrabande à la modification du taux de collision électronique : $\Delta\varepsilon^{intra} = \frac{\omega_p}{\omega_s} \Delta\gamma$ (la densité d'électrons restant inchangée lors de l'excitation intrabande). Pour une sonde hors résonance, c'est ce terme qui domine le changement de la partie imaginaire de ε . En effet, l'équation 2.1 nous indique que :

$$\Delta\varepsilon_1^{intra}(\omega) \approx \frac{2\gamma}{\omega} \Delta\varepsilon_2^{intra} \ll \Delta\varepsilon_2^{intra} \quad (2.5)$$

De plus, il a été montré expérimentalement dans les métaux massifs que $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta\varepsilon_2(\omega_s)$ sont du même ordre de grandeur. Par conséquent, la contribution majoritaire aux changements de $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ est d'origine interbande. Pour une sonde hors résonance, nous avons donc les relations suivantes :

$$\begin{cases} \Delta\varepsilon_1(\omega_s) \approx \Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto \Delta u_e \\ \Delta\varepsilon_2(\omega_s) \approx \Delta\varepsilon_2^{intra}(\omega_s) \propto \Delta\gamma \end{cases} \quad (2.6)$$

Les variations des parties réelles et imaginaires sont dues à deux mécanismes différents : $\Delta\varepsilon_1$ est relié à l'excès d'énergie du gaz électronique alors que $\Delta\varepsilon_2$ reflète les changements du terme intrabande, reliés à la modification du taux de collisions électroniques

dans le cadre du modèle de Drude. En première approximation, pour une faible élévation de température électronique ΔT_e , le changement du taux de collision électronique $\Delta\gamma$ est proportionnel à ΔT_e , lui-même proportionnel à Δu_e dans ce régime. Ceci est confirmé par le fait que la cinétique de relaxation $\Delta\varepsilon_2$ mesurée dans des films métalliques et dans des nanoparticules d'argent est identique à celle de $\Delta\varepsilon_1$. Globalement, le changement de transmission mesuré $\Delta T/T$ (équation 1.48) est donc proportionnel à Δu_e , ce qui permet l'étude de la cinétique des échanges d'énergie électrons-réseau.

Dans les milieux métalliques confinés, il peut être intéressant de tirer parti de l'exaltation de la réponse non-linéaire et donc du changement de transmission transitoire de l'échantillon, en sondant au voisinage de la résonance plasmon de surface. Cette configuration de sonde hors résonance avec les transitions interbandes mais au voisinage de la résonance plasmon de surface peut être utilisée dans des nano-systèmes d'argent, mais pas dans le cas de l'or ou du cuivre car la résonance plasmon de surface est superposée au seuil des transitions interbandes.

2.1.1.b Température équivalente d'excitation

Dans les premières centaines de femtosecondes suivant l'absorption de l'impulsion de pompe par les électrons, la distribution électronique est fortement athermale (§ 1.3.1, figure 1.11). La température électronique ne peut être définie qu'après quelques centaines de femtosecondes après redistribution interne de l'énergie électronique. Cependant, afin de quantifier l'excitation initiale du gaz d'électrons, nous pouvons définir une température électronique d'excitation T_{exc} correspondant à la température d'un gaz d'électrons thermalisé ayant absorbé la même quantité d'énergie. La densité volumique d'énergie absorbée u_{abs} , correspondant à l'excès d'énergie initial du gaz d'électrons $\Delta u_e(t=0)$, et la température d'excitation sont reliées par l'expression suivante :

$$u_{abs} = \frac{1}{2}C_0(T_{exc}^2 - T_0^2) \quad (2.7)$$

ou de manière équivalente :

$$T_{exc} = \sqrt{T_0^2 + 2\frac{u_{abs}}{C_0}} \quad (2.8)$$

T_0 étant la température initiale du système et C_0 le coefficient de proportionnalité entre la capacité calorifique par unité de volume du gaz d'électrons et la température électronique : $C_e(T_e) = C_0T_e$ (§ 1.1.1, équation 1.6). Pour l'argent, on a $C_0 = 65 J.m^{-3}.K^{-1}$, ce qui correspond à $C_e \approx 1.9 \cdot 10^4 J.m^{-3}.K^{-1}$ à température ambiante [16].

Nous allons travailler principalement dans des situations où l'élévation de température est faible devant la température ambiante : $\Delta T_{exc} = T_{exc} - T_0$ est de l'ordre de 100

K (régime de faible perturbation). Après quelques picosecondes, les échanges d'énergie électrons-réseau établissent une thermalisation globale du nano-objet à la température de quasi-équilibre $T_{q-e} = T_0 + \Delta T_e(\infty)$, supérieure à la température initiale T_0 . L'augmentation finale de la température du réseau, comme des électrons, est déterminée par :

$$\Delta T_L(\infty) = \Delta T_e(\infty) = \frac{u_{abs}}{C_e + C_L} \approx \frac{C_e}{C_L} \Delta T_{exc} \quad (2.9)$$

Pour des températures supérieures à celle de Debye Θ_D , ce qui est le cas dans notre étude ¹, la capacité calorifique du réseau, donnée par la loi de Dulong et Petit (§ 1.1.2 équation 1.10), $C_L \approx 2.4 \cdot 10^6 J.m^{-3}K^{-1}$, est environ 120 fois plus grande que celle des électrons. L'élévation finale de température est par conséquent faible, avec $\Delta T_L = 0.8K$ pour une élévation de la température électronique $\Delta T_{exc} = 100K$, la plus grande partie de l'énergie est alors stockée dans le réseau.

2.1.1.c Le modèle à deux températures

Après thermalisation interne du gaz d'électrons, les échanges d'énergie électrons-réseau d'un milieu métallique peuvent être décrits par *le modèle à deux températures*. Le réseau est supposé en équilibre thermique à la température T_L et le gaz d'électrons en équilibre thermique à la température $T_e > T_L$. L'évolution temporelle des températures T_e et T_L est alors donnée par un système d'équations couplées décrivant les échanges d'énergie entre les deux systèmes couplés ([94–96]) :

$$\begin{cases} C_e \frac{dT_e}{dt} = -H(T_e, T_L) + p(t) \\ C_L \frac{dT_L}{dt} = +H(T_e, T_L) \end{cases} \quad (2.10)$$

où H représente les échanges d'énergie entre les électrons et le réseau et $p(t)$ représente l'excitation sélective du gaz d'électrons par l'impulsion de pompe. Ce système découle de l'équation de Boltzmann (1.43), la distribution électronique pouvant être décrite uniquement par sa température en régime thermalisé. Les phénomènes de diffusion thermique qui ont lieu sur des échelles de temps plus importantes (de l'ordre de la dizaine de picoseconde) sont négligés et l'excitation est supposée uniforme dans la zone de focalisation de l'impulsion de pompe. Si on suppose l'impulsion de pompe très courte devant le temps caractéristique des échanges d'énergie ($\approx 1 ps$), le terme d'excitation peut être remplacé par la condition initiale $T_e(t = 0) = T_{exc}$.

¹Ceci est bien vérifié pour l'or et l'argent. Pour le cuivre : $T/\Theta_D \sim 0.86$ donc $C_L/3Nk_B \sim 0.93$ [16]

Pour des températures T_e et T_L grandes devant la température de Debye Θ_D , on peut exprimer l'évolution temporelle de l'excès d'énergie du gaz électronique Δu_e de la façon suivante :

$$\frac{d\Delta u_e}{dt} = C_e \frac{dT_e}{dt} = -H(T_e, T_L) = -G(T_e - T_L) \quad (2.11)$$

où G est la constante de couplage électrons-phonons habituellement utilisée dans les études femtoseconde [46, 62]. Il est possible de calculer G dans le cas d'un milieu massif métallique en fonction des composantes de Fourier de l'interaction électrons-phonons $M(\vec{q})$. En supposant une bande de conduction parabolique et en adoptant le modèle de Debye pour les phonons, nous pouvons déterminer G :

$$G = \frac{m^2 V k_B}{2\pi^3 \hbar^4} v_s \int_0^{q_D} q^2 |M(q)|^2 dq \quad (2.12)$$

où V est le volume considéré et v_s la vitesse du son introduite dans le modèle de Debye. En supposant que l'interaction électrons-phonons est de type potentiel de déformation, on obtient l'expression suivante [97] :

$$G = \frac{k_B m^2 q_D^4}{16\rho\pi^3\hbar^3} \Xi^2 \quad (2.13)$$

où Ξ est le potentiel de déformation. Dans le cas de l'argent, les mesures effectuées avec notre système expérimental [61] sont en bon accord avec les études précédentes [62] : $G \approx 2.210^{16} W.m^{-3}.K^{-1}$. Le potentiel de déformation correspondant Ξ est compatible avec celui estimé à partir de la variation de l'énergie d'un gaz d'électrons libres avec le volume : $\Xi_{th} = 2/3 E_F$, avec $\Xi \approx 0.8 \Xi_{th}$. Le système d'équations 2.10 devient alors :

$$\begin{cases} C_e \frac{dT_e}{dt} = C_0 T_e \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_L) \\ C_L \frac{dT_L}{dt} = G(T_e - T_L) \end{cases} \quad (2.14)$$

Il est non-linéaire puisque $C_e = C_0 T_e$. Sa résolution permet de calculer l'évolution de la température électronique et de la température du réseau. Il existe une solution analytique [98, 99], mais nous nous contenterons d'une solution approchée valable dans le cadre d'un régime de température particulier (faible excitation).

2.1.1.d Régime de faible perturbation

Nous avons résolu le système d'équations 2.14 dans le cas de l'argent pour une température d'excitation électronique initiale $T_e(t=0) = T_{exc} = 1500 K$. La figure 2.2 représente l'évolution temporelle des élévations de température électronique $\Delta T_e(t)$, du réseau

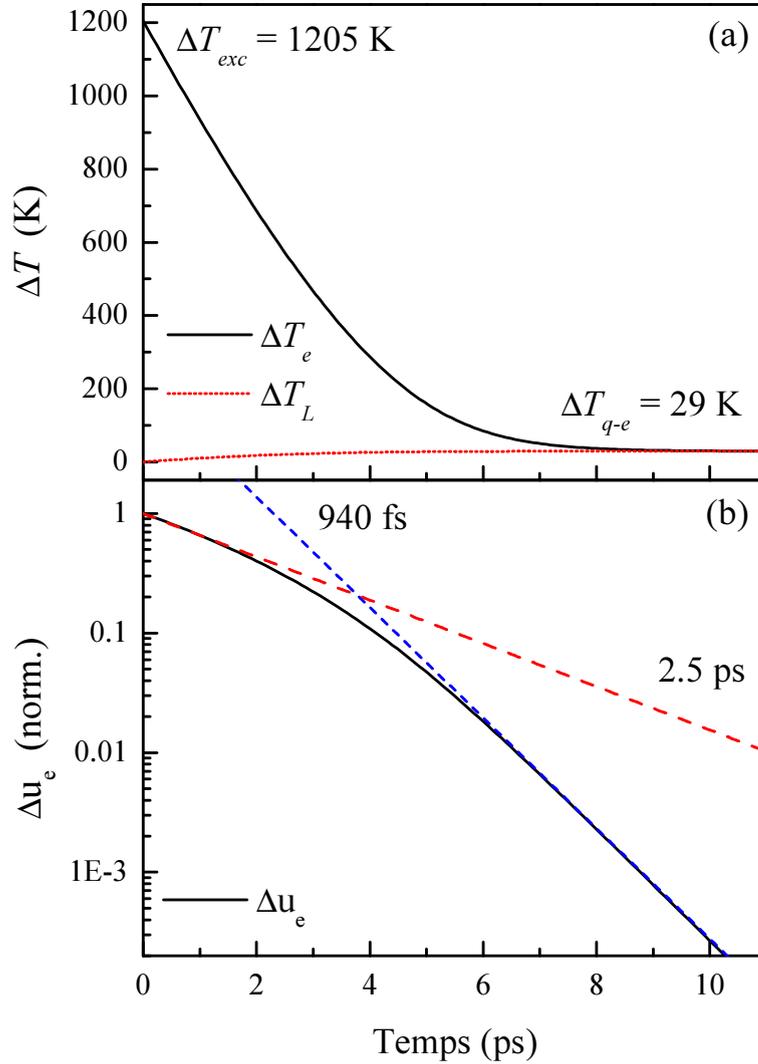


FIG. 2.2: Evolution temporelle des élévations de température ΔT_e et ΔT_L (a) et de l'excès d'énergie électronique Δu_e (b) obtenues en résolvant l'équation (2.14) pour une température d'excitation $T_{exc}=1500$ K avec $G = 2.2 \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ (cas de l'argent). Les courbes en tirets et en pointillés sont des ajustements des décroissances aux temps courts et longs avec des exponentielles de constantes de temps $\tau_{e-ph} = 2.5$ ps et 940 fs respectivement.

$\Delta T_L(t)$ et de l'excès d'énergie du gaz d'électrons, $\Delta u_e(t) = \frac{1}{2}C_0(T_e(t)^2 - T_{q-e}^2)$. Deux régimes dépendant de l'élévation de température ΔT_e peuvent être identifiés.

Pour des élévations de température supérieures à 100-200 K, la vitesse de refroidissement dépend de la température électronique T_e : nous sommes dans un régime de forte perturbation. C'est la dépendance de la capacité thermique en T_e qui est responsable de cette variation : en se refroidissant, le gaz d'électrons voit sa capacité thermique diminuer,

ce qui augmente la vitesse de perte d'énergie. A mesure que la température diminue, on atteint un régime pour lequel la décroissance de Δu_e est mono-exponentielle et caractérisée par un temps de transfert électrons-phonons τ_{e-ph} (figure 2.2). C'est le *régime de faible perturbation*.

Dans ce régime, la capacité thermique du gaz d'électrons peut être supposée indépendante de la température : $C_e(T_e) \approx C_e(T_0)$. Le système d'équations 2.14 est alors linéaire et l'excès d'énergie du gaz d'électrons $\Delta u_e(t)$ ainsi que l'élévation de température électronique $\Delta T_e(t) = T_e(t) - T_L(t)$ ont un comportement mono-exponentiel :

$$\Delta u_e(t) \approx C_e(T_0)\Delta T_e(t) = C_e(T_0)(T_{exc} - T_{q-e})e^{-t/\tau_{e-ph}} \quad (2.15)$$

avec $T_{q-e} \approx T_0$ et un temps caractéristique :

$$\tau_{e-ph} = \frac{C_e(T_0)C_L}{G(C_e(T_0) + C_L)} \approx \frac{C_e(T_0)}{G} \quad (2.16)$$

Dans le régime de faible perturbation, la mesure du temps caractéristique de la décroissance mono-exponentielle permet de déterminer la constante de couplage indépendamment de la température d'excitation. Les mesures effectuées dans ce régime sont plus précises que celles réalisées dans le régime de forte perturbation qui évaluent la constante de couplage comme l'ordonnée à l'origine d'un ajustement linéaire en fonction de la puissance.

2.1.1.e Amplitude de perturbation

La connaissance du taux d'excitation créé par l'absorption d'énergie lumineuse est fondamentale pour s'assurer de travailler en régime de faible perturbation. Pour des nanoparticules, le paramètre pertinent est l'excitation créée dans chacune d'elle. Il est donc nécessaire d'évaluer le nombre moyen de photons absorbés par nanoparticule pour définir une température équivalente du gaz d'électrons.

Si A est le coefficient d'absorption de l'échantillon, p sa fraction volumique de métal et L la longueur de la zone excitée, le nombre moyen de photons absorbés par nanoparticule de volume Ω est :

$$\langle N \rangle = A \frac{(P_p/F_{rép})\Omega}{\pi(\Phi_p/2)^2 pL} \frac{1}{\hbar\omega} = A \frac{4P_p\Omega}{\pi\Phi_p^2 pL F_{rép}} \frac{1}{\hbar\omega} \quad (2.17)$$

où $F_{rép}$ est la cadence de répétition du laser.

Pour un flux incident de $100 \mu J.cm^{-2}$, c'est-à-dire une puissance de pompe $P_p = 100 mW$ et une tache focale de diamètre $\Phi_p = 40 \mu m$ dans l'infrarouge, on obtient les données suivantes pour nos échantillons de nanoparticules d'argent de diamètre moyen 9 et 1.5 nm :

Diamètre	A (%)	pL (nm)	N_{elec}	$\langle N \rangle$
9 nm	0.8	3.25	~ 20000	4
1.5 nm	3.5	5.83	~ 100	0.05

TAB. 2.1: Coefficient d'absorption A autour de $\lambda = 860\text{ nm}$, produit pL de l'épaisseur par la fraction volumique de métal p , nombre d'électrons libres N_{elec} (c'est-à-dire le nombre d'atomes pour l'argent), nombre moyen $\langle N \rangle$ de photons absorbés par particule pour deux échantillons synthétisés par la technique LECBD (§ 1.5.2) contenant des nanoparticules d'argent de diamètre $D = 9$ et 1.5 nm , pour une puissance de pompe de 100 mW .

Dans le cas de nanoparticules suffisamment grosses pour que le nombre de photons absorbés par particule soit supérieur à un, on peut considérer que l'énergie absorbée par chaque nanoparticule est identique et donnée par :

$$u_{abs} = \frac{\langle N \rangle \hbar\omega}{4/3\pi R^3} \quad (2.18)$$

L'élévation de la température électronique équivalente est $\Delta T_e = 107\text{ K}$ pour une excitation dans l'infrarouge ($\hbar\omega_p = 1.5\text{ eV}$) et $\Delta T_e = 175\text{ K}$ pour une excitation dans le bleu ($\hbar\omega_s = 3\text{ eV}$) pour des nanoparticules de 9 nm de diamètre, ce qui correspond à une excitation en régime de faible perturbation.

En revanche, pour les petites nanoparticules, moins d'un photon est absorbé en moyenne par nanoparticule. Une faible fraction des nanoparticules est en fait excitée. Seules les nanoparticules excitées contribuent au signal : l'élévation de température de la particule correspond alors directement au nombre de photons qu'elle a absorbé. La densité d'excès d'énergie dépend donc du nombre n de photons absorbés :

$$u_{abs}^{(n)} = \frac{n\hbar\omega}{4/3\pi R^3} \quad (2.19)$$

Il est nécessaire d'estimer d'une part, le taux de particules excitées et, d'autre part, la fraction de celles-ci ayant absorbé un, deux, ou trois photons, et de calculer l'élévation de température correspondante. Celle-ci est donnée sur la figure 2.3 en fonction de la taille des nanoparticules pour l'absorption d'un ou deux photons dans l'infrarouge ($\hbar\omega = 1.5\text{ eV}$).

Si on appelle x la probabilité d'absorber exactement un photon, la probabilité d'en absorber exactement n est x^n . Le nombre moyen de photons absorbés par nanoparticule $\langle N \rangle$ est alors donné par :

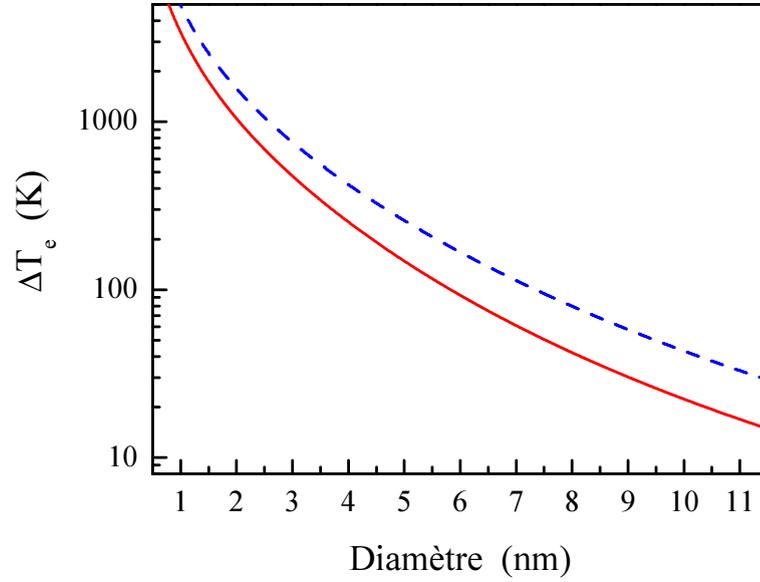


FIG. 2.3: *Elévation de température électronique correspondant à l'absorption d'un photon (trait plein) ou de deux photons (tirets) d'énergie $\hbar\omega = 1.5 \text{ eV}$ en fonction du diamètre de la nanoparticule.*

$$\langle N \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} n x^n = x \frac{d}{dx} \left(\sum_{n=0}^{\infty} x^n \right) = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (2.20)$$

soit finalement, si $\langle N \rangle \ll 1$:

$$x = \frac{\langle N \rangle}{1 + 2 \langle N \rangle} \quad (2.21)$$

Si on appelle y la probabilité d'absorber au moins un photon, alors :

$$y = \sum_{n=1}^{\infty} x^n = \frac{x}{(1-x)} \quad (2.22)$$

Dans les conditions expérimentales décrites dans le tableau 2.2, pour des particules de diamètre 1.5 nm , seulement 4.3% des particules absorbent au moins un photon. Parmi celles-ci, environ 96% en absorbent un seul, ce qui induit une élévation de température électronique de l'ordre de 1700 K , et seulement 4% en absorbent deux. La même estimation a également été réalisée pour une excitation dans le bleu ($A = 80\%$, $P_p = 1 \text{ mW}$, $\Phi_p = 30 \mu\text{m}$). Seulement 1% des particules sont alors excitées. Environ 99% d'entre elles absorbent un seul photon, provoquant une élévation de température électronique de 2550 K . Dans les deux configurations d'excitations, une très grande majorité de nanoparticules n'a absorbé qu'un seul photon, et l'excitation minimale induite par la pompe se situe bien au delà du régime de faible perturbation. Les effets de forte perturbation devront à priori être pris en compte (§ 2.1.1.b).

Nombre de photons absorbés	Excitation $\omega_p = 1.5eV$		Excitation $\omega_p = 3eV$	
	ΔT_e	Taux de particules excitées concernées	ΔT_e	Taux de particules excitées concernées
1	1730 K	95.8 %	2550 K	98.9 %
2	2550 K	4.0 %	3725 K	1.0 %
3	3190 K	0.16 %	4625 K	0.01 %

TAB. 2.2: *Elevation de température et taux de particules excitées par l'absorption de 1, 2 ou 3 photons pour des nanoparticules d'argent de diamètre $D = 1.5 nm$ et pour des impulsions dans l'infrarouge ($P_p = 100 mW$, $\Phi_p = 40 \mu m$) ou dans le bleu ($P_p = 1 mW$, $\Phi_p = 30 \mu m$, $A = 80 \%$)*

De façon générale, le régime de faible perturbation sera réalisé avec une impulsion pompe dans l'infrarouge proche ($\hbar\omega_p = 1.5 eV$) jusqu'à des diamètres d'environ 4 nm. Pour de plus faibles tailles, la diminution du flux laser ne diminue pas l'élévation de température électronique des nanoparticules excitées (car elle est fixée par l'excitation minimale par absorption d'un seul photon), mais seulement le nombre de particules excités. Pour retrouver le régime de faible perturbation, il faudrait exciter les nanoparticules avec des photons d'énergie inférieure, dans le domaine proche infrarouge-THz.

2.1.2 Effets de taille dans les nano-systèmes mono-métalliques

2.1.2.a Nanoparticules de Cuivre, comparaison avec l'Or et l'Argent

La dynamique de l'interaction électrons-phonons dans des nanoparticules sphériques d'or et d'argent a déjà été étudiée par des techniques résolues en temps à l'échelle femtoseconde [61]. Ces études, menées en régime de faible perturbation [98], ont mis en évidence une décroissance mono-exponentielle de l'énergie électronique (temps caractéristique de décroissance τ_{e-ph}) indépendante du milieu environnant et de la technique de synthèse. Pour des diamètres supérieurs à 10 nm, l'effet du confinement est faible et le temps τ_{e-ph} est proche de celui du métal massif alors que pour des diamètres inférieurs, une forte diminution du temps τ_{e-ph} est observée. Cette accélération des échanges d'énergie a été attribuée à la modification de l'écrantage de l'interaction coulombienne au voisinage de la surface. Nous nous sommes intéressés au cuivre, autre métal noble, afin de généraliser ces observations.

Résultats expérimentaux

Nous avons étudié la variation transitoire de transmission pour des échantillons contenant des nanoparticules de diamètres moyens allant de 2.6 nm à 23 nm , obtenus par différentes techniques (§ 1.5.1).

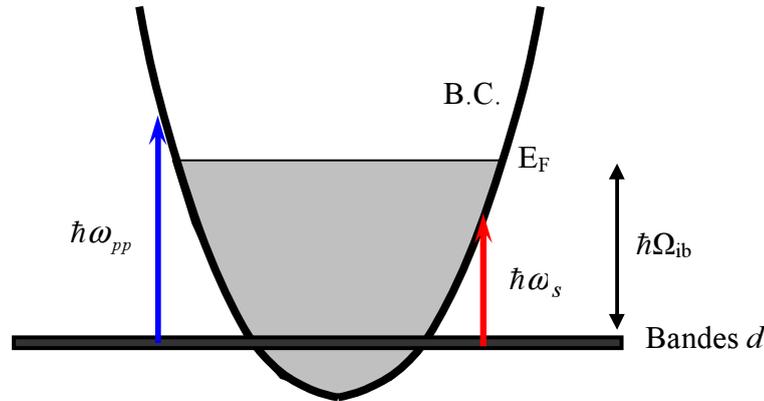


FIG. 2.4: Structure de bandes schématique pour le cuivre avec un modèle parabolique pour la bande de conduction et des bandes d non dispersées. Les énergies de pompe $\hbar\omega_{pp} = 3 \text{ eV}$ et de sonde $\hbar\omega_s = 1.5 \text{ eV}$, ainsi que le seuil des transitions interbandes ($\hbar\Omega_{ib} = 2.1 \text{ eV}$) sont indiqués.

La sonde est choisie hors résonance avec le seuil des transitions interbandes afin de s'affranchir de l'influence de la thermalisation interne des électrons (§ 2.1.1.a) : $\hbar\omega_s = 1.5 \text{ eV}$ (figure 2.4). Par ailleurs, pour faciliter la discrimination des faisceaux pompe et sonde, nous avons excité les nanoparticules en utilisant des photons d'énergie 3 eV , c'est à dire dans la région d'absorption interbande (figure 2.4). Ce régime est à priori différent de celui décrit précédemment, l'absorption intrabande étant alors négligeable. Toutefois, l'électron trou, créé dans les bandes d par l'excitation d'un électron dans la bande de conduction, relaxe sur une échelle de quelques femtosecondes par une recombinaison de type Auger conduisant à une excitation du système similaire à celle décrite au § 2.1.1.

Dans des nanoparticules de diamètres $D = 2.6 \text{ nm}$ (respectivement 17 nm), une décroissance mono-exponentielle du signal est obtenue sur deux ordres de grandeur avec un temps caractéristique de 320 fs (respectivement 550 fs) (figure 2.5). Nous avons récapitulé les résultats obtenus dans l'ensemble des échantillons sur la figure 2.6. Nous avons vérifié pour l'ensemble de ces mesures que les résultats étaient indépendants de la puissance de pompe. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des nanoparticules d'or et d'argent dans des conditions similaires [61]. Une forte dépendance en fonction de la taille est observée, avec une accélération des échanges d'énergie des électrons vers le

réseau lorsque la taille des agrégats diminue, particulièrement importante pour des diamètres inférieurs à 10 nm (figure 2.6). Pour des diamètres supérieurs, les temps mesurés sont proches de celui déterminé dans un film de cuivre : $\tau_{e-ph} = 620$ fs, [100] (figure 2.7). Les temps normalisés à ceux mesurés dans des films pour l'or, l'argent et le cuivre présentent des comportements en fonction de la taille des agrégats très semblables (figures 2.7 et 2.8), avec cependant une variation un peu plus rapide dans l'or et l'argent. La figure représente la variation de l'inverse du temps électron-phonon normalisé sur un temps obtenu dans un film, en fonction de l'inverse du diamètre. Pour des diamètres supérieurs à 5 nm, on trouve un comportement linéaire en $1/D$. Dans cette gamme de taille, la constante de couplage électron-phonon du milieu massif est donc simplement modifiée d'une quantité proportionnelle au rapport surface sur volume :

$$\frac{G^{nano}}{G^{massif}} \approx \frac{\tau_{e-ph}^{film}}{\tau_{e-ph}} \approx 1 + \frac{a}{D} = 1 + a \frac{S}{V} \quad (2.23)$$

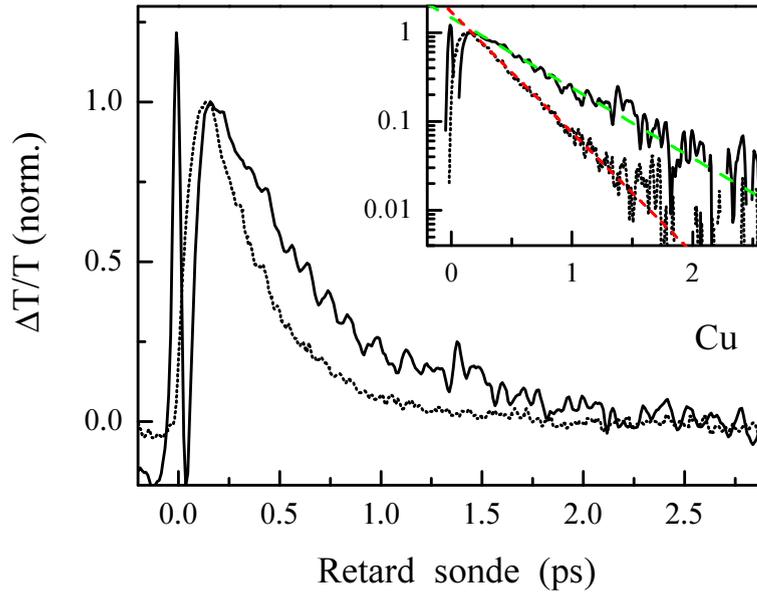


FIG. 2.5: Evolution du changement de transmission $\Delta T/T$ normalisé mesuré dans des nanoparticules de cuivre de diamètre $D = 2.6$ nm en matrice d'alumine (pointillés) et de diamètre $D = 17$ nm en solution colloïdale (trait plein), $\hbar\omega_p = 3$ eV et $\hbar\omega_s = 1.5$ eV. Le signal aux temps courts pour la solution colloïdale est dû à la réponse non linéaire non résonante de l'eau. Encart : Données identiques après soustraction du signal résiduel aux temps longs, représentées sur une échelle logarithmique. Les droites représentent les ajustements exponentiels avec des temps de décroissance τ_{e-ph} de 320 et 550 fs.

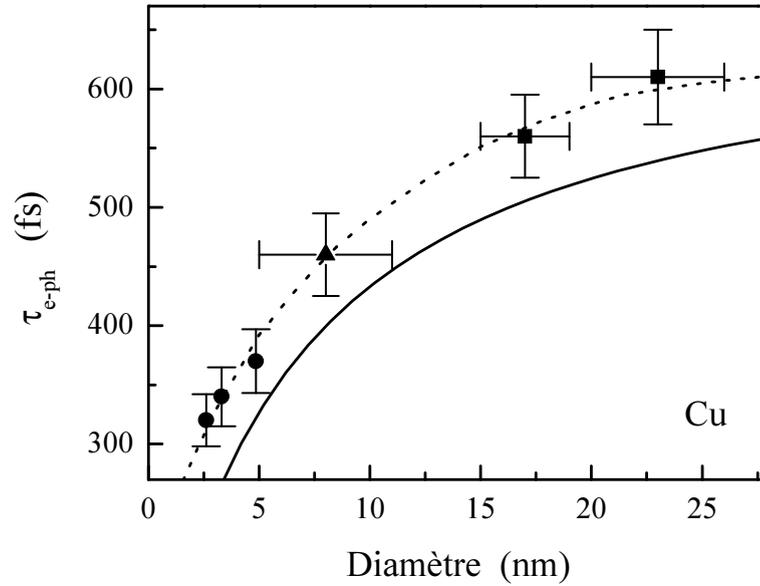


FIG. 2.6: Temps électrons-phonons τ_{e-ph} mesuré dans des nanoparticules de cuivre de diamètre compris entre 2.6 nm et 23 nm en matrice d'alumine (●), de silice (▲) ou en solution colloïdale (■). Trait plein : variation du temps électron-phonon dans le modèle de réduction de l'écrantage. Trait pointillé : ajustement effectif pour guider l'œil.

Interprétation des résultats

La dépendance en taille du transfert d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau est semblable à celle du temps de thermalisation interne du gaz d'électrons [37, 55, 56, 60]. Cette dépendance a été associée à la réduction de l'écrantage de l'interaction coulombienne au voisinage des surfaces. Les interactions électrons-électrons deviennent plus probables, accélérant la thermalisation interne des électrons lorsque l'impact des surfaces augmente, c'est-à-dire aux petites tailles. La même approche a été appliquée aux interactions électrons-ions. De type coulombienne, celle-ci dépend également fortement des effets d'écrantage dus d'une part aux électrons quasi-libres et d'autre part aux électrons quasi-liés. Les paramètres intervenant dans l'écrantage sont donc la densité d'électrons n_e et la constante diélectrique interbande ϵ_0^{ib} , tous deux variant localement au voisinage de la surface. L'impact de cette réduction de l'écrantage sur les échanges d'énergie a été estimé en évaluant localement la constante de couplage en tenant compte de l'effet local de l'écrantage, puis en moyennant sur l'ensemble de la nanoparticule [38, 61]. En exprimant les composantes de Fourier de l'interaction électrons-phonons à partir du potentiel d'interaction ainsi,

$$|M(q)|^2 \propto q^2 |V(q)|^2 = q^2 \left| \frac{V_{e-ion}}{\epsilon(0,q)} \right|^2 \quad (2.24)$$

on obtient le temps τ_{e-ph} à partir de l'expression 2.12 :

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} \propto G \propto \int_0^{q_D} q^3 \left| \frac{V(q)}{\epsilon(0,q)} \right|^2 dq \quad (2.25)$$

où q est la quantité de mouvement du phonon, q_D le vecteur d'onde de Debye, $V(q)$ le potentiel d'interaction non-écranté électrons-ions et $\epsilon(0,q)$ la constante diélectrique dans sa limite statique pour de faibles valeurs du vecteur d'onde (tableau 1.3). Elle peut s'écrire

$$\epsilon(0,q) = \epsilon_0^{ib} \left(1 + \left(\frac{\beta q_{TF}}{q} \right)^2 \right) \quad (2.26)$$

où $q_{TF} \propto n_e^{1/6}$ est le vecteur d'onde de Thomas-Fermi et β un facteur correctif phénoménologique que les résultats sur la thermalisation électronique ont permis d'estimer à 0.73 [40, 56]. Le vecteur d'onde de Thomas-Fermi est la grandeur caractéristique de l'effet d'écrantage coulombien. Le potentiel d'interaction entre quasi-particules chargées n'est pas de type coulombien mais de type Yukawa ($V \propto \epsilon_0 r e^{-q_{TF} r}$) décroissant très rapidement après une longueur écran égale à $1/q_{TF}$. Dans les métaux nobles, $1/q_{TF}$ est de l'ordre de

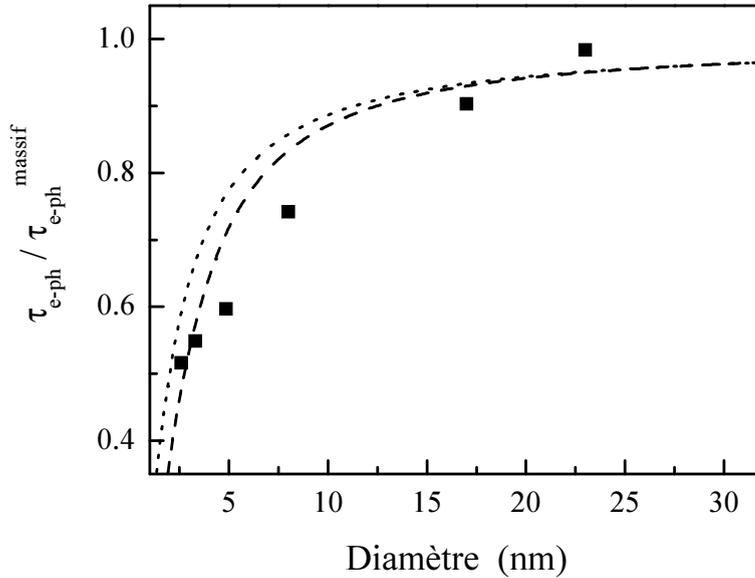


FIG. 2.7: Variation du temps électron-phonon normalisé à celui d'un film, mesuré dans le cuivre (■), l'or (pointillés) et l'argent (tirets). Pour l'or et l'argent, un fit effectif des points expérimentaux issu de la référence [61] est présenté.

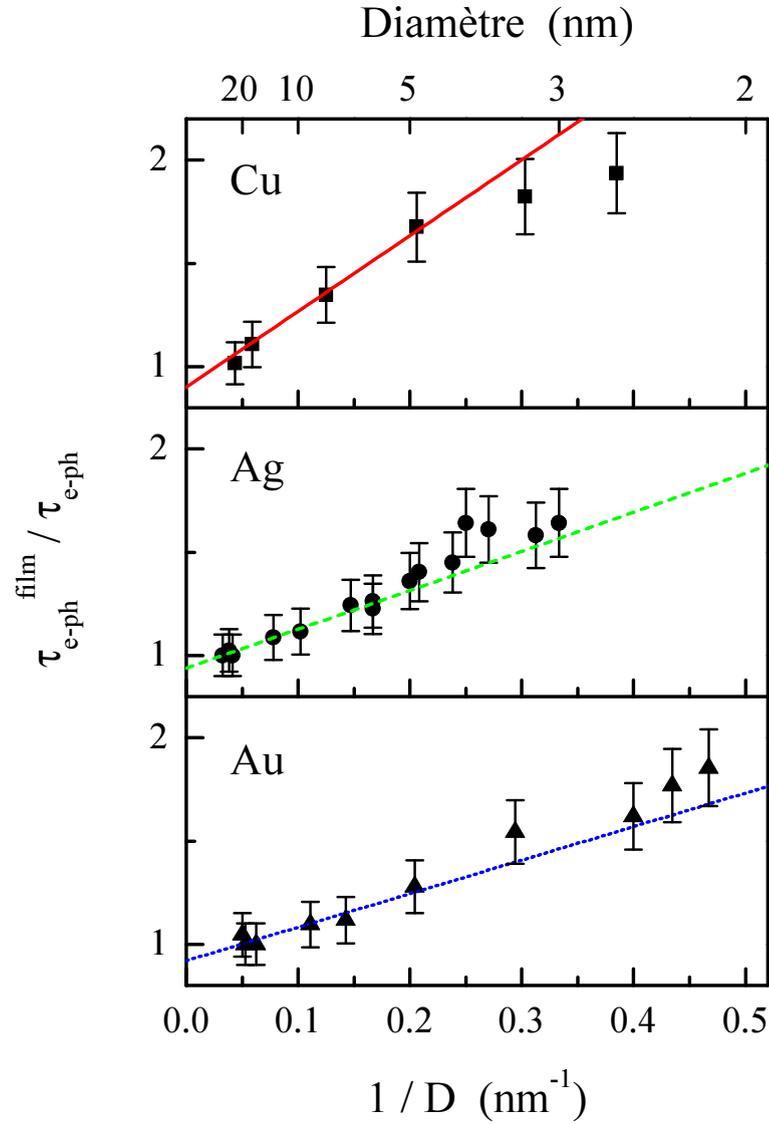


FIG. 2.8: Variation de l'inverse du temps électron-phonon normalisé à celui d'un film, mesuré dans le cuivre (■), l'argent (●) et l'or (▲). Pour l'or et l'argent, les données sont issues de la référence [61]. Les droites correspondent à un ajustement linéaire des résultats obtenus dans les diamètres $D > 5$ nm, avec l'expression $\tau_{e-ph}^{film} / \tau_{e-ph} = b + \frac{a}{D}$, avec b proche de 1.

l'angstrom, c'est-à-dire de l'ordre de la distance entre quasi-particule : l'écrantage est donc très efficace [16].

Deux effets contribuent à la modification des paramètres n_e et ϵ_0^{ib} . Ce sont les effets de « spill-out » et de réduction de polarisabilité des électrons d introduits dans la discussion des effets quantiques de taille sur la résonance plasmon de surface (1.2.1.c) (n_e et ϵ_0^{ib} dépendent donc du point considéré de la nanoparticule) [101]. Ces deux processus

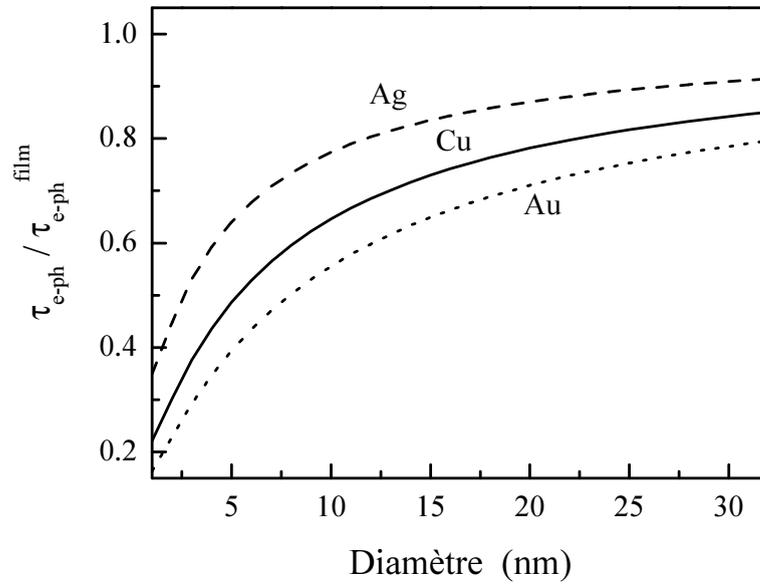


FIG. 2.9: Variation du temps électron-phonon (normalisé à celui du massif) calculé en tenant compte de l'effet de la réduction de l'écrantage au voisinage des surfaces pour le cuivre (ligne continue), l'or (pointillés) et l'argent (tirets).

ont des effets contraires : ils se compensent partiellement sur la position spectrale de la résonance plasmon de surface mais ils ont des contributions additives sur la dynamique électronique. En utilisant une approche locale, le taux d'interaction électrons-phonons pour une particule est estimé par :

$$\left\langle \frac{1}{\tau_{e-ph}} \right\rangle \propto V \int_{particule} \frac{1}{\tau_{e-ph}} d\vec{r} \quad (2.27)$$

où les variations spatiales de n_e et ϵ_0^{ib} sont imposées par les études théoriques et expérimentales (position de la RPS) précédentes.

De manière analogue à ce qui est constaté pour l'or et l'argent, les résultats obtenus sont en accord qualitatif avec les données expérimentales, mais surestiment les effets de taille (figures 2.6 et 2.9). Ce modèle très simple ne permet pas d'expliquer la grande similitude du comportement de τ_{e-ph} dans l'or et l'argent, ni de reproduire le comportement spécifique du cuivre (figure 2.7).

Le paramètre essentiel dans ce modèle est la réduction de l'écrantage pour les électrons liés. Cette réduction a un impact d'autant plus fort que ϵ_0^{ib} est grand (tableau 1.3) et se trouve à l'origine des effets calculés plus marqués dans l'or, le cuivre et l'argent respectivement. Cette approche est cependant discutable car les effets d'écrantage sont déjà à priori introduits dans le calcul de la fréquence propre des phonons. La validité du

terme d'interaction coulombien écranté (équation 2.24), pourtant souvent utilisée, peut être mise en question car elle conduit à introduire un double écrantage. Une approche plus correcte conduirait à renormaliser l'énergie des phonons. Par ailleurs, il est à noter que dans un métal massif, les électrons interagissent principalement avec les phonons longitudinaux acoustiques (LA). Cette restriction est levée dans les petites nanoparticules et devrait conduire à une augmentation du nombre de modes de vibration impliqués et donc de l'efficacité de l'interaction électrons-réseau.

2.1.2.b Nano-colonnes d'Argent

Pour analyser d'éventuels effets de forme, nous avons étudié la dynamique de l'interaction électrons-réseau dans des systèmes nanométriques allongés et nanostructurés : des nano-colonnes d'argent (§ 1.5.5). Comme précédemment, nous avons réalisé des mesures avec une impulsion sonde hors résonance ($\hbar\omega_s = 1.5 eV$) et nous avons travaillé en régime de faible perturbation.

La figure 2.10 (a) représente le signal obtenu dans des nano-colonnes de longueur $L = 6.5 nm$. Le pic transitoire au retard zero est dû à la réponse non-linéaire du substrat de silice amorphe et se superpose à la montée du signal électronique. La décroissance exponentielle du signal reflète ensuite le transfert d'énergie des électrons vers le réseau (figure 2.10(b)). Le temps de décroissance $\tau_{e-ph} = 580 fs$ est indépendant de la puissance de pompe et identique dans les échantillons de même diamètre et de longueur $L = 8.6, 12.4$ et $13 nm$. Il est cependant notablement plus court que dans les films métalliques (environ $850 fs$ pour de l'argent)

Les études précédentes sur les nanosphères [37, 38, 61] ont montré que l'accélération des échanges d'énergie était due à des effets de surface (§ 2.1.2). Pour comparer ces résultats à ceux obtenus dans les nano-colonnes, nous allons supposer que le paramètre pertinent de l'accélération des échanges d'énergie est effectivement le rapport surface sur volume. Pour une nano-colonne, $(S/V)_{cylindre} = 2/R + 2/L$, alors que pour une sphère, $(S/V)_{sphere} = 3/R$. Les nano-colonnes de longueur $L = 6.5 nm$ ont donc un rapport S/V équivalent à des sphères de diamètre $D = 3 nm$ et celles de longueur $L = 13 nm$ à $D = 3.3 nm$. Dans des nanoparticules sphériques d'argent de diamètre $D = 3.2 nm$, le temps électron-phonon est d'environ $550 fs$ [61], relativement en bon accord avec celui mesuré dans les nano-colonnes. L'effet principal de la réduction du temps τ_{e-ph} dans les nano-colonnes semble donc être dû à la réduction de taille. Dans un échantillon de nanoparticules non-coalescées et de $2.7 nm$ de diamètre (synthétisé avec la même technique), nous avons mesuré un temps τ_{e-ph} de $550 fs$, très proche de celui des nano-colonnes. La

nano-structuration due au processus de fabrication (l'ensemble des nanoparticules empilées peut conserver une part de la structure sphérique initiale si la coalescence est partielle) semble donc avoir peu d'effet sur les interactions électron-phonon.

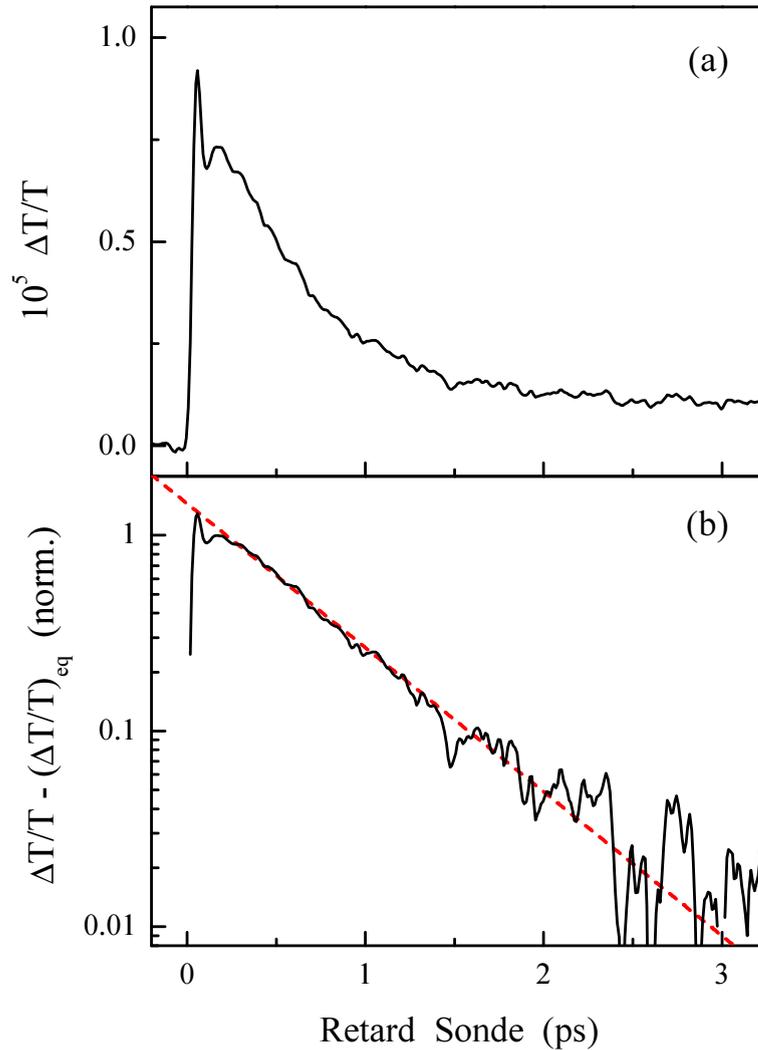


FIG. 2.10: (a) : Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ mesuré dans des nano-colonnes d'argent de diamètre $D = 2.4\text{nm}$ et de longueur $L = 6.5\text{nm}$ dans une matrice d'alumine. Les énergies des photons pompe et sonde sont $\hbar\omega_p = 3\text{eV}$ et $\hbar\omega_s = 1.5\text{eV}$. (b) : Mêmes données expérimentales représentées sur une échelle logarithmique après soustraction du signal résiduel aux temps longs (trait plein) et ajustement de la décroissance mono-exponentielle (tirets). Le temps de décroissance obtenu est $\tau_{e-ph} = 580\text{fs}$.

2.1.2.c Nanoparticules d'Argent de petite taille ($D \leq 2\text{nm}$)

Les études résolues en temps des interactions électroniques ont été réalisées principalement dans les particules de relativement grande taille ($D > 2\text{nm}$). Nous avons abordé le domaine des petites tailles dans des nanosphères d'argent de diamètre $D = 1.5$ et 1.9nm .

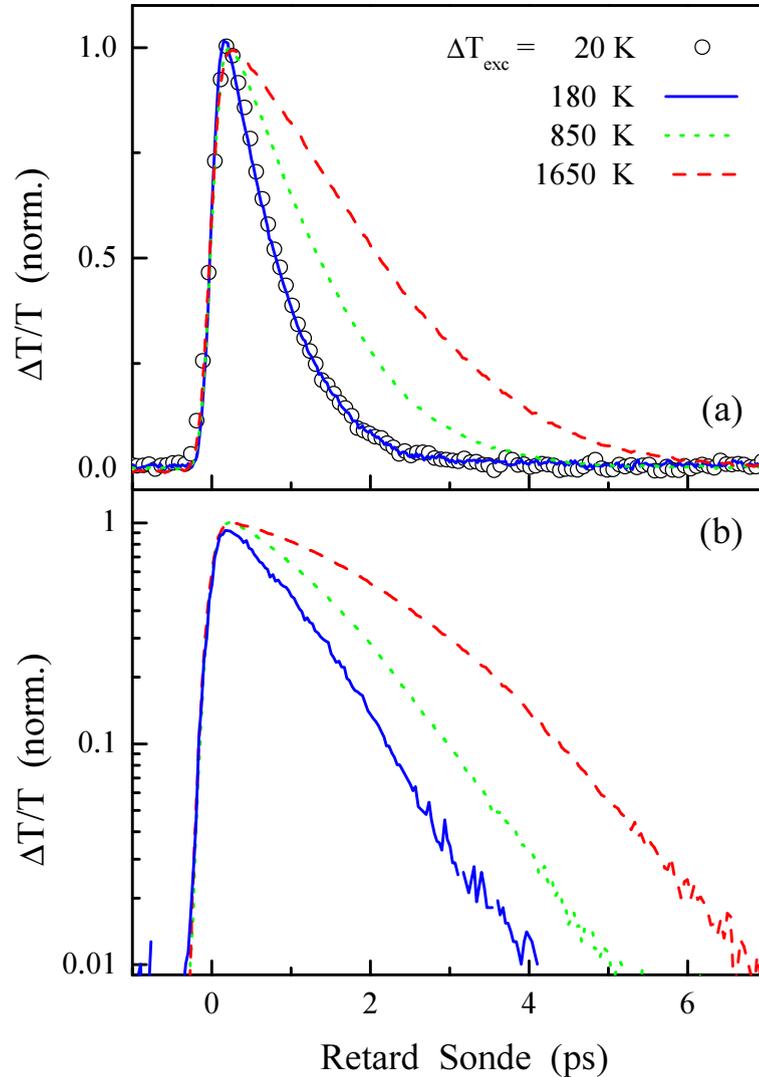


FIG. 2.11: (a) : Evolution temporelle des variations de transmission $\Delta T/T$ mesurées dans des nanoparticules d'argent de diamètre $D = 9\text{nm}$ enrobées dans une matrice vitreuse pour différentes énergies des impulsions de pompe : 0.5 nJ (cercles), 5 nJ (trait plein), 45 nJ (pointillés) et 116 nJ (tirets). Les élévations correspondantes de température sont $\Delta T_{exc} = 20\text{ K}$, 180 K , 850 K et 1650 K . (b) : Données identiques représentées en échelle logarithmique. (Source : [98]).

Nous avons vu dans la partie § 2.1.1.e que l'élévation de la température électronique pour de tels systèmes était de l'ordre de 1700 K pour une excitation dans l'infrarouge et 2500 K pour une excitation dans le bleu ($D = 1.5 \text{ nm}$). Les mesures sont donc nécessairement réalisées en régime de forte excitation. Avant de présenter les résultats obtenus dans ces petites nanoparticules, nous allons illustrer ce régime en rappelant les résultats obtenus dans des nanoparticules de diamètre moyen $D = 9 \text{ nm}$ avec une chaîne amplifiée cadencée à 250 kHz, délivrant des impulsions de l'ordre de la centaine de nJ [38, 98]. Les variations relatives de transmission ont été mesurées pour différentes conditions d'excitation : pour des énergies d'impulsions de pompe de 5, 45 et 116 nJ (figure 2.11 (a)), correspondant à une élévation de température $\Delta T_{exc} = 180, 850$ et 1650 K, respectivement.

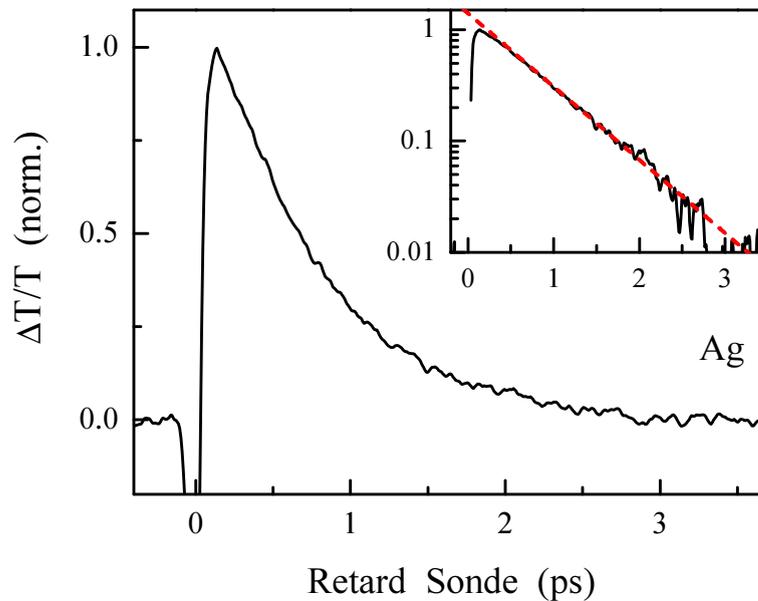


FIG. 2.12: Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ normalisé mesuré dans des nanoparticules d'argent de diamètre moyen $D = 1.5 \text{ nm}$ dispersées dans une matrice d'alumine. Les énergies des photons de pompe et de sonde sont identiques ($\hbar\omega_p = \hbar\omega_s = 1.5 \text{ eV}$). Encart : Mêmes données expérimentales sur une échelle semi-logarithmique (trait plein) et ajustement exponentiel (tirets) avec un temps caractéristique $\tau_{e-ph} = 655 \text{ fs}$.

Ces résultats sont en très bon accord avec le modèle à deux températures ($\Delta T_{exc} \approx 20 \text{ K}$). En régime de faible perturbation pour une élévation de température de 180 K, la décroissance est quasi-monoexponentielle et en très bon accord avec les résultats obtenus avec le dispositif expérimental haute cadence utilisé dans notre étude, délivrant des impulsions de l'ordre de 0.5 nJ . Pour les élévations de température supérieures, les échanges

d'énergie sont plus lents et la dynamique mesurée ne suit plus une loi mono-exponentielle (figure 2.11 (b)). Après un retard suffisant (de l'ordre de 4 ps), la dynamique redevient mono-exponentielle car l'élévation de température électronique est alors plus faible : le régime de faible perturbation est réalisé. Le temps caractéristique de relaxation est alors en accord avec celui obtenu en régime de faible perturbation, en tenant compte de l'élévation de température du réseau.

La dynamique des échanges d'énergie entre électrons et phonons dans les petites nanoparticules a été étudiée avec une sonde hors résonance ($\hbar\omega_s = 1.5 eV$), pour les deux configurations d'excitation ($\hbar\omega_p = 1.5$ ou $3 eV$). La figure 2.12 présente le signal mesuré dans des nanoparticules de diamètre 1.5 nm excitées dans l'infrarouge ($\hbar\omega_p = 1.5 eV$). L'amplitude du signal dépend linéairement de la puissance de pompe, son profil restant inchangé. Ceci est en accord avec le fait que l'augmentation de la puissance de la pompe accroît le nombre de nanoparticules excitées, et non pas leur taux d'excitation, contrairement aux nanoparticules de 9 nm de diamètre qui absorbent plus d'un photon par particule.

De plus, la décroissance de l'excès d'énergie électronique reste mono-exponentielle

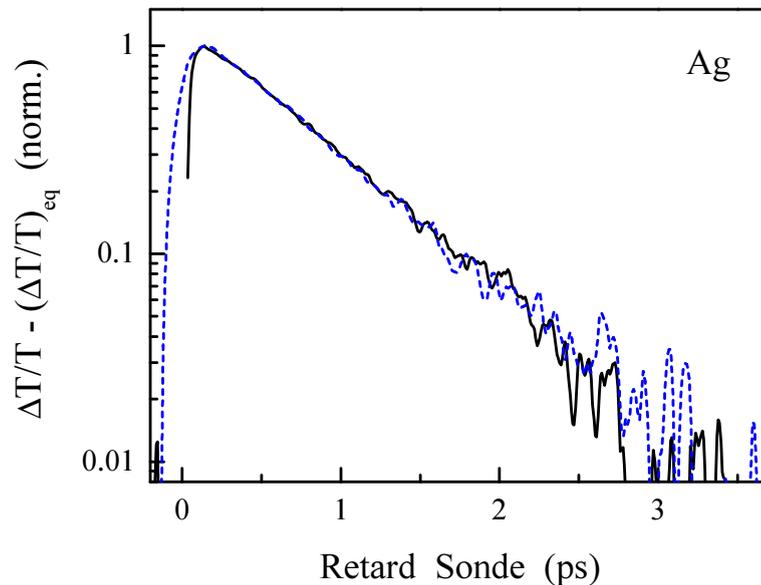


FIG. 2.13: Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ normalisé mesuré dans des nanoparticules d'argent de diamètre moyen $D = 1.5 nm$ dispersées dans une matrice d'alumine. La sonde est hors résonance ($\hbar\omega_s = 1.5 eV$) et la pompe dans l'infrarouge ($\hbar\omega_p = 1.5 eV$) ce qui correspond à une élévation de température électronique $\Delta T_e \approx 1700 K$ (trait plein) ou dans le bleu ($\hbar\omega_p = 3 eV$), correspondant à $\Delta T_e \approx 2500 K$ (tirets).

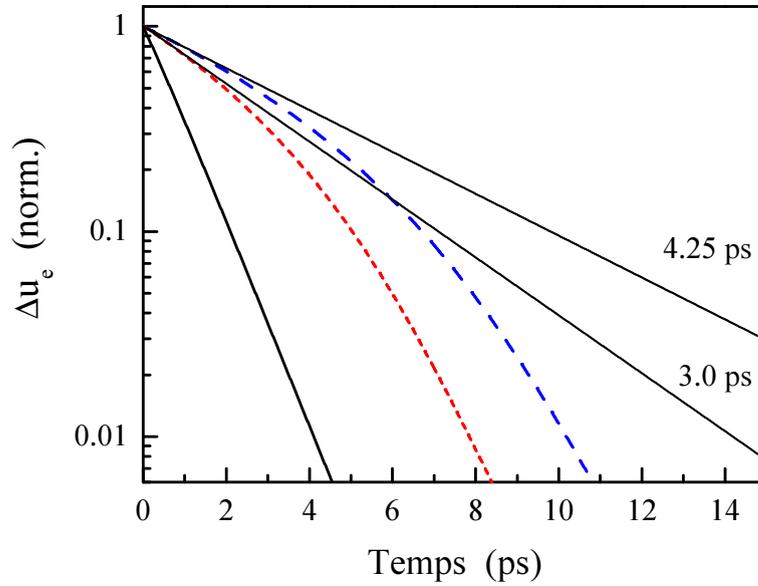


FIG. 2.14: Evolution temporelle de l'excès d'énergie électronique Δu_e prédite par le système d'équations 2.14 pour une température d'excitation $T_{exc} = 670 K$ (trait plein), $T_{exc} = 2200 K$ (pointillés) et $T_{exc} = 3000 K$ (tirets) avec $G = 2.210^{16} W.m^{-3}.K^{-1}$. Les droites en traits fins sont des ajustements aux temps courts avec des constantes de temps $\tau_{e-ph} = 4.25 ps$ et $3.0 ps$.

sur deux ordres de grandeur, avec un temps caractéristique $\tau_{e-ph} = 655 fs$, bien que l'élévation de température soit très élevée, $\Delta T_{exc} \approx 1700 K$. Pour tester cet effet, nous avons accru la température d'excitation en réalisant une excitation dans le bleu pour une même condition de sonde ($\hbar\omega_s = 1.5 eV$). Les résultats sont pratiquement identiques alors que $\Delta T_{exc} \approx 2500 K$ (figure 2.13). La différence entre les données aux temps courts est due à la durée plus importante de l'impulsion dans le bleu. La dynamique des échanges d'énergie est donc indépendante de la température électronique d'excitation, contrairement au cas des nanoparticules de plus grande taille ($D = 9 nm$) (figure 2.11).

Nous avons réalisé des mesures similaires en configuration dégénérée et non dégénérée dans un échantillon contenant des nanoparticules de diamètre $D = 1.9 nm$. Les résultats expérimentaux sont similaires, avec un temps caractéristique assez proche : $\tau_{e-ph} = 660 fs$. Les valeurs du temps de couplage électron-phonon mesurées sont comparées (figure 2.15) à celles obtenues précédemment dans des agrégats d'argent de diamètres compris entre 3 et 10 nm [38, 61]. L'accélération des échanges d'énergie dans cette gamme de taille a déjà été discutée au § 2.1.2. Les mesures que nous avons réalisées indiquent une augmentation du temps de couplage τ_{e-ph} lorsque le diamètre des agrégats diminue en deçà d'une valeur comprise entre 2 et 3 nm.

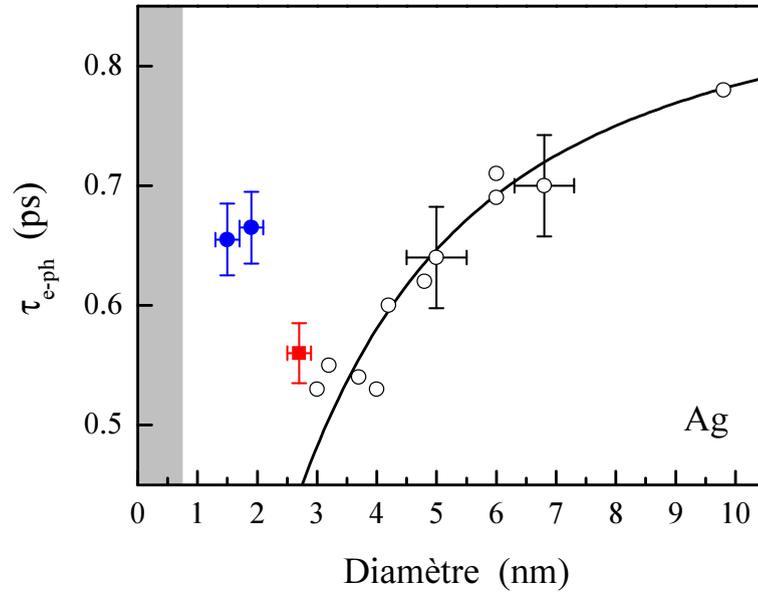


FIG. 2.15: Temps de décroissance électron-phonon τ_{e-ph} mesurés dans des nanoparticules d'argent de diamètre $D = 1.5 \text{ nm}$ et $D = 1.9 \text{ nm}$ (●) en matrice de silice et pour des nanoparticules d'argent en matrice d'alumine de diamètre $D = 2.7 \text{ nm}$ (■), comparés aux résultats obtenus dans des nanoparticules d'argent de diamètres compris entre 3 nm et 10 nm (○) [61]. Le trait plein est un guide pour l'œil. La zone grisée matérialise la région pour laquelle les agrégats contiennent moins de 10 atomes.

Cette évolution est très différente de celle prévue par le modèle à deux températures dans le cas du métal massif. En effet, pour de telles élévations de température, une forte variation du taux de perte d'énergie des électrons est prévue (figure 2.14), sur une gamme de mesure du même ordre (deux ordres de grandeur). L'évolution non exponentielle de Δu_e est due à la dépendance en température de la capacité calorifique électronique. Celle-ci est modifiée dans les petits agrégats pour lesquels la séparation des états électroniques quantifiés est importante. En effet, les nanoparticules étudiées comportent environ 100 atomes ($D = 1.5 \text{ nm}$) ou 200 atomes ($D = 1.9 \text{ nm}$), l'espacement entre deux niveaux successifs est de l'ordre de 70 meV pour $D = 1.5 \text{ nm}$ et 35 meV pour $D = 1.9 \text{ nm}$.

Un faible nombre d'états électroniques sera donc impliqué dans l'excitation modifiant à la fois la capacité calorifique électronique et les mécanismes de relaxation mis en jeu. Par ailleurs, le calcul de ΔT_{exc} repose sur l'utilisation de la capacité calorifique du milieu massif et peut ne plus être pertinente ici. Une analyse des résultats basée sur une approche de physique moléculaire plutôt que de physique des solides semble donc nécessaire ici.

Des études systématiques vont être entreprises pour des tailles comprises entre 1 et 2 nm à la fois dans l'argent et dans l'or pour s'affranchir des effets d'oxydation.

2.1.3 Systèmes hybrides Or-Argent et Nickel-Argent

Nous nous sommes intéressés aux effets de désordre et d'interface sur la cinétique électronique en étudiant des systèmes bi-métalliques de type alliage (Or-Argent) ou nanostructuré coeur-couronne (Or-Argent et Nickel-Argent).

2.1.3.a Echanges d'énergie électrons-réseau dans les systèmes Or-Argent : alliage et coeur-couronne

A l'échelle nanométrique, les composés bi-métalliques peuvent présenter deux types de structure, selon les caractéristiques des métaux les composant et la technique de synthèse. Certains prennent une structure dite d'alliage, avec un mélange homogène à l'échelle atomique alors que d'autres adoptent une structure de type coeur-couronne, avec le métal de plus faible énergie de surface à l'extérieur. Pour le système mixte Or-Argent, les deux types de structures existent : les alliages synthétisés par la technique LECBD et les composés coeur-couronne obtenus par voie chimique (§ 1.5.3). Notre étude s'intéresse à la fois aux effets de taille et de composition.

L'étude de la dynamique des échanges d'énergie entre électrons et phonons dans les alliages Or-Argent a été réalisée dans une configuration expérimentale dégénérée avec des impulsions de pompe dans l'infrarouge ($\hbar\omega_p = 1.5 eV$) et de sonde bleues ($\hbar\omega_s = 3 eV$). Cette configuration conduit a priori à une dynamique plus complexe aux temps courts (sonde au delà du seuil des transitions interbandes de l'or) mais a été choisie afin de réaliser des mesures avec un fort rapport signal à bruit. L'effet de la thermalisation interne des électrons reste cependant faible car la sonde est éloignée du seuil des transitions interbandes de l'argent.

Les variations de transmission $\Delta T/T$ en fonction du retard entre pompe et sonde sont représentées sur la figure 2.16 pour des nanoparticules d'alliage $Au_{50}Ag_{50}$ de 2.7 nm de diamètre. Nous observons un comportement mono-exponentiel après un retard d'environ 500 fs , la thermalisation interne des électrons influençant les résultats aux temps plus courts. Cette décroissance reflète la perte d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau et pour cet alliage $Au_{50}Ag_{50}$, nous obtenons $\tau_{e-ph} = 600 fs$. Cette valeur correspond à la moyenne des temps mesurés dans des nanoparticules d'or ($\tau_{e-ph} = 680 fs$) et d'argent ($\tau_{e-ph} = 520 fs$) de même taille. La variation en taille de ces temps est similaire à celle des systèmes mono-métalliques (§ 2.1.2), dans une zone où une forte variation a été observée

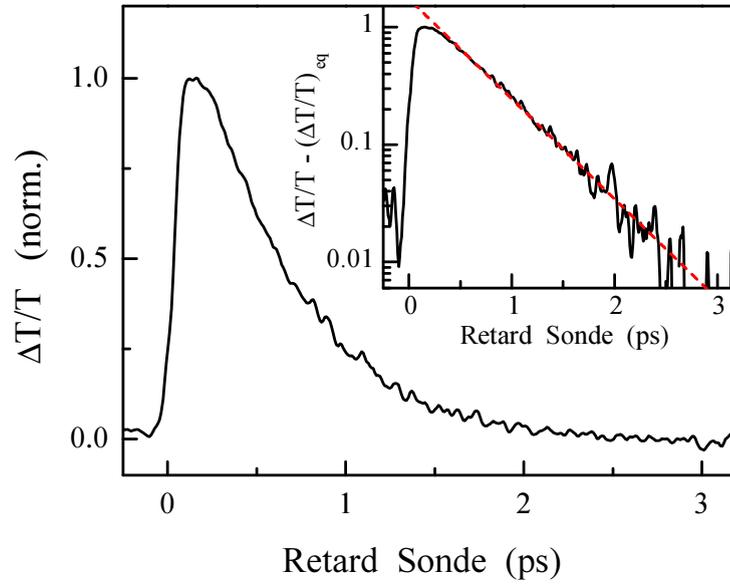


FIG. 2.16: Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ dans des nanoparticules d'alliage Or-Argent $Au_{50}Ag_{50}$ de diamètre moyen $D = 2.7$ nm. L'encart représente ces données expérimentales sur une échelle semi-logarithmique ainsi qu'un ajustement correspondant à une décroissance exponentielle de temps caractéristique $\tau_{e-ph} = 600$ fs (tirets).

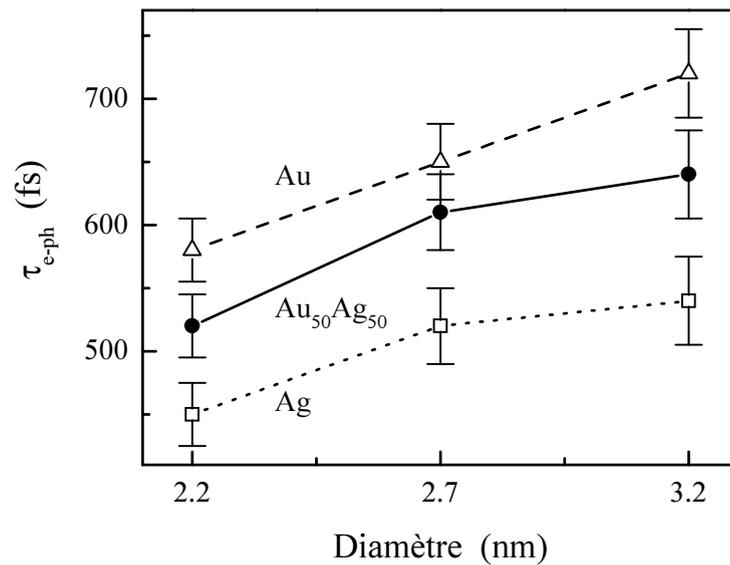


FIG. 2.17: Evolution du temps de couplage électron-réseau τ_{e-ph} en fonction du diamètre des nanoparticules pour un alliage Or-Argent de composition $Au_{50}Ag_{50}$ (\bullet), comparé à ceux des nanoparticules d'or (Δ) et d'argent (\square).

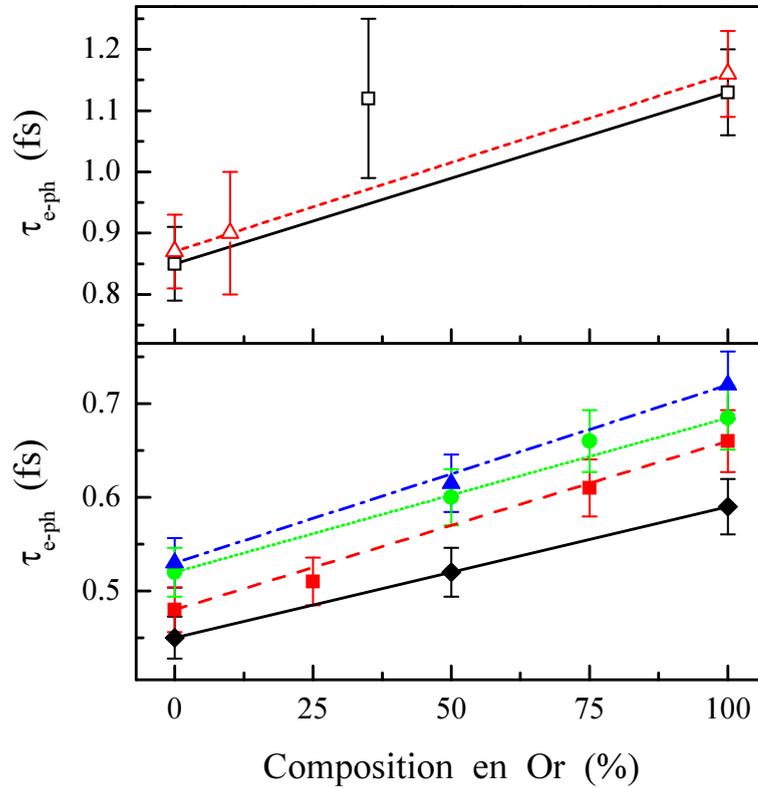


FIG. 2.18: Evolution du temps de couplage électron-réseau τ_{e-ph} en fonction de la composition en or du système (Au_xAg_{1-x}) pour des nanoparticules d'alliage en matrice d'alumine ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) et des nanoparticules coeur-couronne sous forme colloïdale ($x = 0.10$ et 0.35). Les diamètres sont de 2.20 nm (\blacklozenge), 2.45 nm (\blacksquare), 2.70 nm (\bullet) et 3.2 nm (\blacktriangle) pour les alliages et de 21 nm (\square) et 33 nm (\triangle) pour les coeur-couronnes.

(diamètres allant de 2.2 nm à 3.2 nm) [61]. En particulier, une accélération des échanges d'énergie est observée lorsque la taille diminue, la valeur de τ_{e-ph} restant intermédiaire à celle de l'or et de l'argent (figure 2.17). Le désordre introduit par l'alliage modifie peu le couplage électron-réseau, un couplage moyen étant simplement obtenu.

Ceci est confirmé par les mesures réalisées dans des alliages de différentes compositions, avec des fractions d'or de $0.25, 0.50$ et 0.75 . Les temps τ_{e-ph} mesurés dans les nanoparticules d'alliage Au_xAg_{1-x} sont présentés sur la figure 2.18. Ils correspondent à nouveau à une moyenne, pondérée par la composition, des temps mesurés pour les deux constituants purs pour des agrégats de même taille. Comme pour les propriétés optiques [81, 83], les interactions électrons-réseau dans une structure en alliage reflètent donc simplement sa stœchiométrie.

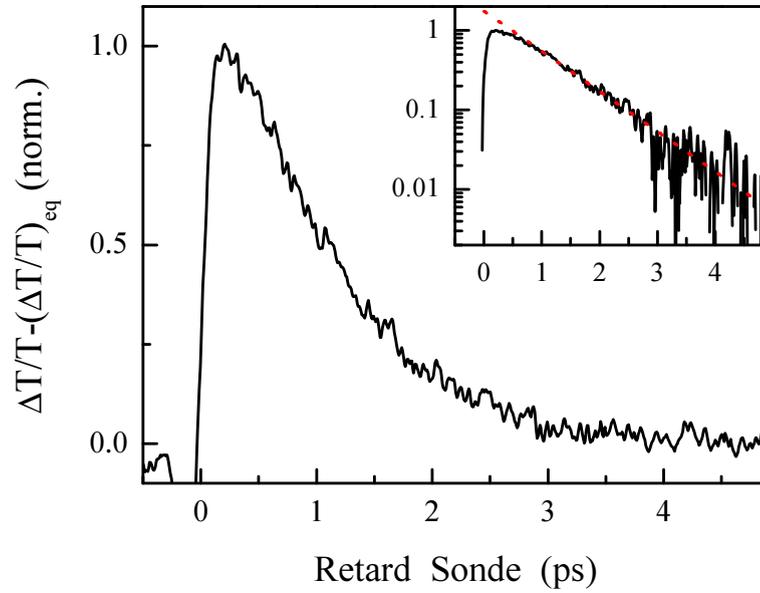


FIG. 2.19: Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ après soustraction du signal résiduel, dans des nanoparticules coeur-couronne Or-Argent ($Au_{10}Ag_{90}$) de diamètre moyen $D = 33\text{ nm}$. L'encart représente les mêmes données expérimentales sur une échelle semi-logarithmique ainsi qu'un ajustement correspondant à une décroissance mono-exponentielle de temps caractéristique $\tau_{e-ph} = 860\text{ fs}$ (tirets).

Remarquons que la gamme de taille étudiée est relativement restreinte car la technique de synthèse employée (LECBD) ne permet pas d'obtenir des agrégats de diamètre supérieur à 4-5 nm . Au vu de ces résultats obtenus dans de petites tailles, nous n'avons pas tenté de mesures systématiques sur des échantillons de plus grande taille synthétisés par voie chimique.

Dans le cas de systèmes ségrégués de type coeur-couronne en solution colloïdale, les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que pour les alliages (système en configuration dégénérée, régime de faible perturbation). La variation relative de transmission observée dans l'échantillon de 33 nm de diamètre (de composition $Au_{10}Ag_{90}$, avec un coeur de 15 nm de diamètre et une couronne de 9 nm d'épaisseur) est présentée sur la figure 2.19 et nous pouvons déterminer un temps $\tau_{e-ph} = 860\text{ fs}$. Des mesures similaires, réalisées dans l'échantillon de 21 nm de diamètre (de composition $Au_{35}Ag_{65}$, coeur de 15 nm et couronne de 3 nm) donnent un temps $\tau_{e-ph} = 1100\text{ fs}$. Ces résultats sont représentés avec ceux obtenus dans les alliages sur la figure 2.18. Ces mesures suggèrent que de manière similaire aux structures de type alliage, les systèmes

coeur-couronne adoptent un comportement moyen pondéré par leur composition, reflétant leur stœchiométrie : la structuration a peu d'effet sur les échanges d'énergie en électrons et phonons dans les systèmes bi-métalliques Or-Argent. Des mesures plus systématiques (en taille et composition) sont à envisager afin d'observer un éventuel effet de la nano-structuration qui serait alors assez fin.

2.1.3.b Systèmes hybrides coeur-couronne Nickel-Argent

Des études précédemment réalisées sur des composés ségrévés Nickel/Argent ont montré que la dynamique des échanges d'énergie ne reflétait pas la stœchiométrie de l'agrégat, contrairement à ce qui est observé pour les composés Or/Argent [102]. Pour une taille d'agrégat fixée, le temps τ_{e-ph} mesuré des agrégats Ni_xAg_{1-x} n'évolue pas de manière linéaire en fonction de la composition x , cet effet étant le plus marqué pour la composition $x = 50\%$ (figure 2.20).

Nous avons envisagé plusieurs hypothèses pour expliquer ce comportement, dont l'oxydation des agrégats et la modification de la structure de bandes. Des études menées au LASIM ont montré que l'utilisation d'une matrice de silice à la place de l'alumine retardait l'oxydation et prolongeait la durée de vie des nanoparticules de manière significative,

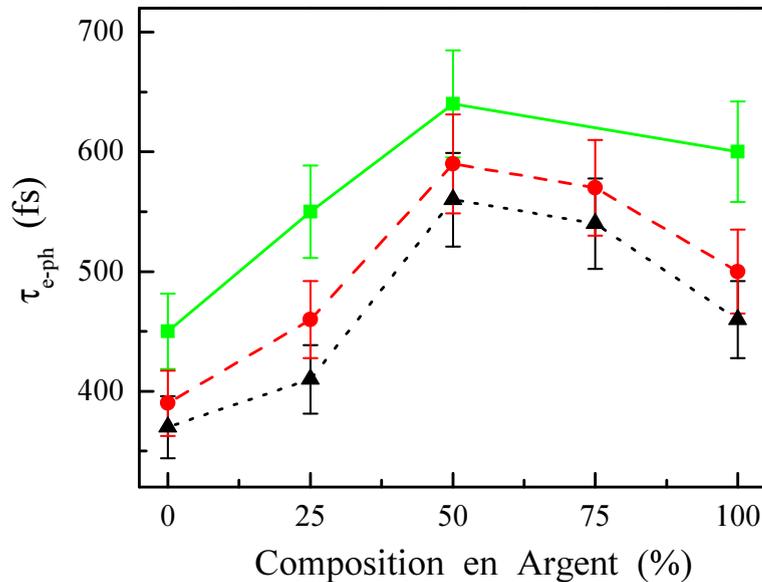


FIG. 2.20: Temps de couplage électron-phonon τ_{e-ph} dans les échantillons coeur-couronne Nickel-Argent de composition $Ni_{1-x}Ag_x$ en fonction de leur composition ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1), pour différentes tailles : $D = 4.8$ nm (■), $D = 3.2$ nm (●) et $D = 2.6$ nm (▲).

ce qui souligne également le rôle de l'oxydation. Des mesures de temps électron-phonon réalisées dans ce type d'échantillon ont montré un comportement similaire à celui mesuré en matrice d'alumine ce qui nous a conduit à écarter les effets d'oxydation.

Afin d'estimer l'impact de l'interface nickel-argent sur la structure de bandes de ce dernier, nous avons étudié la réponse transitoire de ces agrégats en fonction de la longueur d'onde de sonde au voisinage du seuil des transitions interbandes de l'argent. En effet, la thermalisation interne des électrons se traduit par une forte modification des populations des états électroniques au voisinage de l'énergie de Fermi. Ce sont ces états qui interviennent dans l'absorption au voisinage du seuil des transitions interbandes, ce qui conduit à une forte modification de la transmission du milieu. De plus, pour un retard fixé, la réponse spectrale est fortement dépendante de la structure de bandes du métal sondé. En effet, dans un schéma très simple, pour un photon d'énergie inférieure à $\hbar\Omega_{ib}$, l'absorption du métal augmente car des états en dessous du niveau de Fermi voient leur nombre d'occupation diminuer alors qu'elle est réduite pour un photon d'énergie supérieure à $\hbar\Omega_{ib}$ (figure 2.21). Dans le cas de l'argent, cet effet a été modélisé plus quantitativement en utilisant un modèle de structure de bandes, les résultats étant en bon accord avec les mesures expérimentales dans les films et les nanoparticules d'argent [37, 55, 56].

Nous avons entrepris des études similaires dans des nanoparticules de Nickel/Argent pour analyser une éventuelle modification de la structure de bandes de l'argent, au voisi-

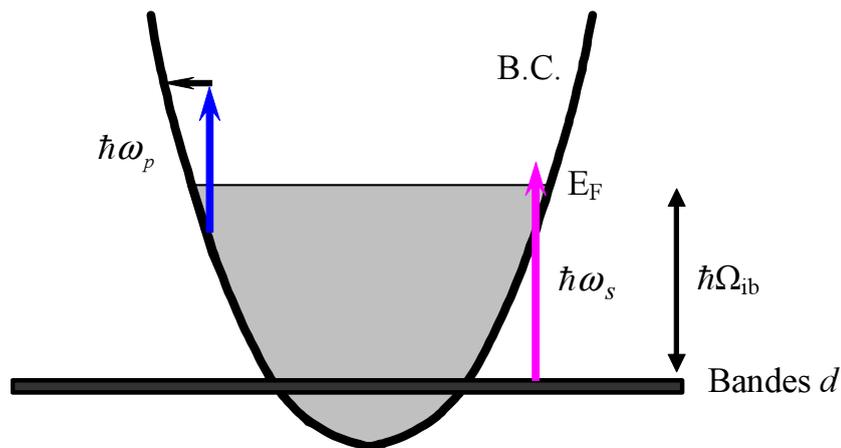


FIG. 2.21: Structure de bandes schématique de l'argent avec un modèle parabolique pour la bande de conduction et des bandes d non dispersées. L'excitation du système pour une impulsion de pompe autour de $\hbar\omega_p = 2.6\text{ eV}$ et une impulsion de sonde autour de $\hbar\omega_s = 4\text{ eV}$ en résonance avec les transitions interbandes ($\hbar\Omega_{ib} = 3.9\text{ eV}$ pour l'argent) sont indiquées.

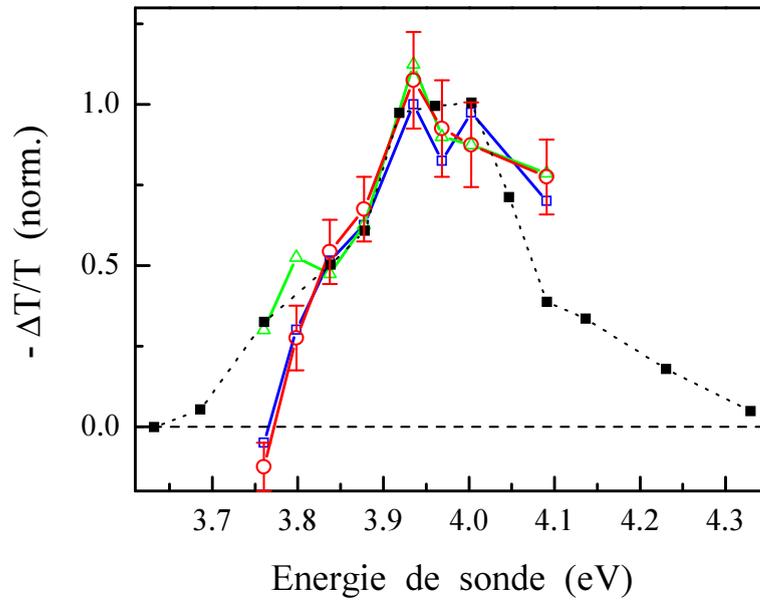


FIG. 2.22: *Changements de transmission $\Delta T/T$ mesurés pour un retard pompe-sonde de 400 fs autour du seuil des transitions interbandes de l'argent (3.9 eV) pour des nanoparticules ségréguées Nickel-Argent en matrice de silice de composition (diamètre total) : $Ni_{25}Ag_{75}$ ($D = 4.7$ nm) (□), $Ni_{50}Ag_{50}$ ($D = 5.2$ nm) (○), $Ni_{75}Ag_{25}$ ($D = 5.1$ nm) (△). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment dans des nanoparticules d'argent de diamètre $D = 6$ nm (■) [55].*

nage du seuil des transitions interbandes (c'est-à-dire au voisinage du point L de la zone de Brillouin).

Les mesures du changement de transmission dans ces échantillons ont été effectuées pour différentes longueurs d'onde de sonde autour du seuil des transitions interbandes. L'excitation a été réalisée à la fréquence harmonique de l'oscillateur (2ω) et le sondage à la fréquence triple (3ω) grâce au dispositif décrit au § 1.4.2.c. Les amplitudes des signaux sont normalisées à la puissance de pompe absorbée par l'échantillon. Pour les trois compositions étudiées, l'amplitude maximale du changement de transmission est observée autour de 3.96 eV et correspond à un changement de transmission négatif (figure 2.22). La dispersion du signal mesurée est très similaire à celle obtenue dans des agrégats d'argent de taille proche, indiquant une modification négligeable de la structure de bandes de l'argent par la présence de nickel.

Des études complémentaires sont nécessaires pour comprendre ces résultats. L'étude de systèmes ségrégués avec un coeur en nickel et une couronne d'or serait très intéressante,

notamment pour comprendre le rôle de l'oxydation. Par ailleurs, l'effet d'injection de spin à l'interface des deux métaux peut être un élément important à considérer. Des études complémentaires sur des systèmes ségrégués à deux dimensions (films nickel-argent) permettraient de mettre en évidence le rôle de cet effet sur la dynamique électronique.

2.2 Oscillations acoustiques de nano-objets métalliques

Comme pour ses propriétés optiques, la réduction de taille d'un système métallique modifie les modes de vibration de son réseau cristallin (phonons) par rapport au métal massif. A l'échelle nanométrique, les conditions limites imposées par la surface affectent les phonons de longueur d'onde supérieure ou de l'ordre de la taille de la particule. Leurs propriétés dépendent de la forme et de la structure du nano-objet. Les modes en bord de zone de Brillouin dont la longueur d'onde est petite devant la taille de l'objet seront par contre peu affectés. Ces modes acoustiques basse fréquence ont fait l'objet d'études par diffusion Raman spontanée dans des nanoparticules semi-conductrices [103, 104] et métalliques [92, 105–107]. Ce sont les modes quadrupolaires qui ont principalement été observés, les modes radiaux étant difficilement accessibles expérimentalement [108]. De nombreuses études résolues en temps ont été menées ces dernières années dans des nanocristaux semi-conducteurs [68, 109] et des nanosphères métalliques [69, 110, 111] puis dans des nano-objets métalliques de différentes formes et structures : triangles et prismes [71, 112], nano-cylindres [113], coeur-couronnes (métal-métal [114, 115] et diélectrique-métal [116]) et nano-boîtes [72, 117]. Les études résolues en temps s'avèrent être très complémentaires de la spectroscopie Raman car elles permettent d'une part, d'accéder à d'autres types de mode (modes radiaux) [118] et d'autre part, à des systèmes de relativement grande taille ($D > 20\text{ nm}$), difficilement accessibles en spectroscopie Raman du fait de leur faible fréquence de vibration.

Nous nous sommes intéressés aux effets de taille, de forme et de structure sur les modes de vibration acoustiques de nano-objets : nano-prismes d'or (§ 2.2.2), nano-colonnes d'argent (§ 2.2.3) et nanosphères bi-métalliques or-argent de type coeur-couronne (§ 2.2.4).

2.2.1 Modes de vibration de nano-objets

Les modes de vibration acoustiques de nano-objets métalliques correspondent à des phonons de longueur d'onde très supérieure à la distance interatomique ($\lambda \gg a$). La variation du déplacement atomique est donc faible à l'échelle de la maille, ce qui permet de considérer le milieu comme continu et de négliger ainsi son caractère périodique. Nous pouvons alors décrire les modes de vibration du nano-objet comme ceux d'un solide continu, isotrope, homogène et élastique à partir de la théorie élastique des milieux continus [119]. Les paramètres physiques nécessaires à la résolution du problème sont la densité et les vitesses du son longitudinale et transverse du métal et du milieu environnant.

2.2.1.a Tenseur des déformations et tenseur des contraintes

La position d'un point matériel dans un milieu continu est repérée par un vecteur position $\vec{r} = x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2 + x_3 \vec{e}_3$ dans un repère orthonormé $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$. Lorsque le solide subit une déformation, elle se traduit par un déplacement du point matériel considéré qui est alors repéré par un nouveau vecteur position \vec{r}' . La déformation est alors caractérisée par le vecteur déplacement $\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}'$. Pour de faibles déformations, le déplacement et ses dérivées spatiales sont faibles ; en négligeant les termes de déplacement du second ordre, la distance élémentaire dl' entre deux points espacés de dl avant déformation peut s'écrire :

$$dl'^2 = dl^2 + 2du_i dx_i = dl^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k \quad (2.28)$$

en utilisant la convention de sommation des indices répétés ².

Cette expression permet de définir le *tenseur des déformations* $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{ik})$ avec :

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (2.29)$$

Lorsque le solide est déformé, il apparaît des contraintes qui tendent à le ramener à sa position initiale. Pour un élément de volume V , la résultante de ces contraintes dans la direction i s'écrit :

$$F_i = \iiint_V f_i dV \quad (2.30)$$

où f_i est la force par unité de volume appliquée au système dans la direction i . Nous pouvons faire l'hypothèse que les interactions élastiques ont une portée négligeable devant la taille des objets étudiés. Par conséquent la résultante des forces internes au solide est nulle. Nous pouvons alors exprimer la résultante totale à partir d'une intégrale surfacique. Pour transformer l'équation 2.30, nous devons exprimer le vecteur \vec{f} comme divergence d'un tenseur. Le théorème de Green-Ostrogradski permet alors d'écrire :

$$F_i = \iiint_V f_i dV = \iiint_V \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint_S \sigma_{ik} dS_k \quad \text{avec} \quad f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (2.31)$$

où $\bar{\sigma} = (\sigma_{ik})$ est le *tenseur des contraintes*. Ainsi, $\sigma_{ik} dS_k$ est la $i^{\text{ème}}$ composante de la force agissant sur l'élément de surface $d\vec{S}$ et σ_{ik} est la $i^{\text{ème}}$ composante de la force exercée sur le système par unité de surface orthogonale à \vec{k} . Un élément de surface unitaire normal à \vec{x} subit une force normale $\sigma_{xx} \vec{x}$ et les forces tangentielles $\sigma_{yx} \vec{y}$ et $\sigma_{zx} \vec{z}$.

²Cette convention stipule que les indices répétés sont des indices de sommation : $\epsilon_{ik} dx_i dx_k = \sum_{i,k} \epsilon_{ik} dx_i dx_k$.

2.2.1.b Loi de Hooke et équation de Navier-Stokes

Par des considérations thermodynamiques, nous pouvons relier le tenseur des contraintes à celui des déformations (le travail des forces de contrainte et donc l'énergie libre s'exprimant en fonction de ces deux tenseurs) [119] : nous obtenons *la loi de Hooke*, valable pour de faibles déformations :

$$\sigma_{ik} = \lambda \varepsilon_{jj} \delta_{ik} + 2\mu \varepsilon_{ik} \quad (2.32)$$

ou λ et μ sont *les coefficients de Lamé* et δ le symbole de Kronecker.

Les coefficients de Lamé n'étant pas directement accessibles par l'expérience, on utilise généralement deux coefficients équivalents accessibles grâce à des expériences de déformation homogène : *le module d'Young E* et *le coefficient de Poisson ν* ³.

En résolvant le problème d'une compression ou dilatation uniforme avec la loi de Hooke, on obtient les relations suivantes entre ces deux couples de coefficients [119] :

$$\left\{ \begin{array}{l} E = \frac{(3\lambda + 2\mu)\mu}{\lambda + \mu} \\ \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \\ \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \end{array} \right. \quad (2.33)$$

En réalisant un bilan des forces sur un élément de volume de densité ρ , on obtient l'équation de *Navier-Stokes* régissant la dynamique d'un solide homogène élastique :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = \lambda \frac{\partial \varepsilon_{jj}}{\partial x_i} + 2\mu \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial x_k} \quad (2.34)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_k} + \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k \partial x_k} = (\lambda + \mu) \frac{\partial (\vec{\nabla} \cdot \vec{u})}{\partial x_i} + \mu \Delta u_i \quad (2.35)$$

que l'on peut mettre sous forme vectorielle :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \Delta \vec{u} \quad (2.36)$$

2.2.1.c Résolution de l'équation de Navier-Stokes pour une sphère

Pour trouver les solutions de l'équation de Navier-Stokes, nous devons considérer des conditions limites. Un nano-objet piégé dans une matrice peut être modélisé par un objet homogène élastique de même forme plongé dans un milieu infini ayant des propriétés

³ E est défini comme le rapport de la contrainte surfacique sur l'élongation relative lors d'une compression uniforme. ν est défini comme le rapport de la contraction transversale relative sur l'élongation axiale relative lors de la compression du milieu.

élastiques différentes. Pour calculer les modes de vibration, il faut déterminer les solutions de l'équation de Navier pour des déplacements $\vec{u}_i(\vec{r}, t)$ à l'intérieur et $\vec{u}_e(\vec{r}, t)$ à l'extérieur satisfaisant les conditions de continuité du déplacement et de la contrainte à l'interface délimitée par une surface S définie par un ensemble de vecteurs \vec{r}_S :

$$\begin{cases} \vec{u}_i(\vec{r}_S) = \vec{u}_e(\vec{r}_S) \\ \vec{\sigma}_i(\vec{r}_S) = \vec{\sigma}_e(\vec{r}_S) \end{cases} \quad (2.37)$$

L'équation de Navier-Stokes a été résolue pour une sphère par Lamb en 1882 [120] en introduisant trois types de solutions s'exprimant chacune à partir d'un potentiel scalaire :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 + \vec{u}_1 + \vec{u}_2 \quad (2.38)$$

avec

$$\vec{u}_0 = \vec{\nabla} \Psi_0, \quad u_1 = \vec{\nabla} \wedge (\Psi_0 \vec{r}) \quad \text{et} \quad u_2 = \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge (\Psi_2 \vec{r})) \quad (2.39)$$

\vec{u}_0 décrit des solutions avec une déformation et un changement de volume : il s'agit de *modes sphéroïdaux*. Par contre, \vec{u}_1 et \vec{u}_2 correspondent aux *modes torsionnels*, c'est-à-dire sans changement de volume, car leur divergence est nulle. A partir de l'équation de Navier, on obtient aisément que les Ψ_i vérifient l'équation de d'Alembert avec des célérités différentes. Les modes sphéroïdaux correspondent à la propagation d'une onde acoustique longitudinale de célérité :

$$c_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2.40)$$

alors que les modes torsionnels correspondent à la propagation d'une onde acoustique transverse de célérité :

$$c_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad (2.41)$$

.

Le tableau 2.3 rassemble les valeurs des différentes caractéristiques des milieux que nous utiliserons.

Les solutions pour l'intérieur de la sphère qui vérifient un déplacement nul en son centre (exclusion des modes de translation) sont de la forme suivante :

$$\Psi_i(\vec{r}, t) = \sum_l \sum_{m=-l}^{m=l} A_{l,m}^i \quad j_l \left(\frac{\omega_{l,m} r}{v_i} \right) \quad Y_l^m(\theta, \varphi) \quad e^{i \omega_{l,m} t} + c.c. \quad (2.42)$$

où la partie angulaire correspond aux harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et où la partie radiale s'exprime à partir des fonctions de Bessel vérifiant :

<i>Milieu</i>	$c_L (m.s^{-1})$	$c_T (m.s^{-1})$	$\rho (kg.m^{-3})$	$E (GPa)$	ν
Argent	3650	1660	10490	83	0.36
Or	3240	1200	19300	78.5	0.42
Alumine (Al_2O_3)	10 400	6200	3900	370	0.22

TAB. 2.3: Propriétés élastiques de l'or, de l'argent et de l'alumine : vitesse longitudinale (c_L), vitesse transverse (c_T), masse volumique (ρ), module d'Young (E) et coefficient de Poisson (ν).

$$j_l(x) = x^l \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \left(\frac{\sin x}{x} \right) \quad (2.43)$$

Le déplacement dans le milieu interne est décrit par les fonctions de Bessel de première espèce alors que le milieu externe est décrit par les fonctions de Bessel de troisième espèce afin de respecter la condition $\vec{u}(+\infty) = \vec{0}$.

Il reste à déterminer les six coefficients $A_{l,m}^i$ pour chaque mode (l, m) en tenant compte des conditions limites (équation 2.37) et de la loi de Hooke (équation 2.32) dans les équations 2.38. On peut montrer que les fréquences propres $\omega_{l,m}$ ne dépendent pas de m et que pour un l donné, il existe une infinité de modes de pulsation ω_l^n dégénérés $2l + 1$ fois.

Les modes torsionnels, qui existent pour $l \geq 1$, ont leur composante de déplacement radial nulle : ils correspondent à des torsions élastiques à volume constant. Les modes sphéroïdaux, qui existent pour $l \geq 0$, ont une composante radiale non nulle : ils correspondent aux dilatations du milieu. Le cas $l = 0$ décrit les modes sphéroïdaux dont le déplacement est uniquement radial et isotrope (modes radiaux).

L'excitation des modes de vibration au cours des expériences pompe-sonde résolues en temps que nous réalisons provient de l'absorption d'une partie de l'énergie des impulsions de pompe par le gaz d'électrons de la nanoparticule. Il s'agit d'un mécanisme totalement isotrope : seuls les modes propres associés à des déplacements isotropes peuvent être excités [36, 37, 66]. Dans le cas de la sphère, il s'agit des modes de vibration radiaux : le mode fondamental ($l = 0, n = 0$) et ses harmoniques ($l = 0, n$).

Les modes de respiration des sphères admettent une résolution analytique, que nous venons de présenter. Les fréquences propres de ces modes s'expriment analytiquement, mais de manière implicite. Dans le cas d'une sphère de diamètre D , la période des modes de respiration ($l = 0, n$) est donnée par l'expression suivante :

$$T_{sph}^{(n)} = \frac{\pi D}{\xi_n c_L} \quad (2.44)$$

avec ξ solution de l'équation suivante : $\xi_n \cotan(\xi_n) = 1 - \xi_n^2/4\delta^2$ où $\delta = c_T/c_L$. Pour le mode de respiration fondamental, nous obtenons $\xi_0 = 2.94$ pour l'or et $\xi_0 = 2.83$ pour l'argent.

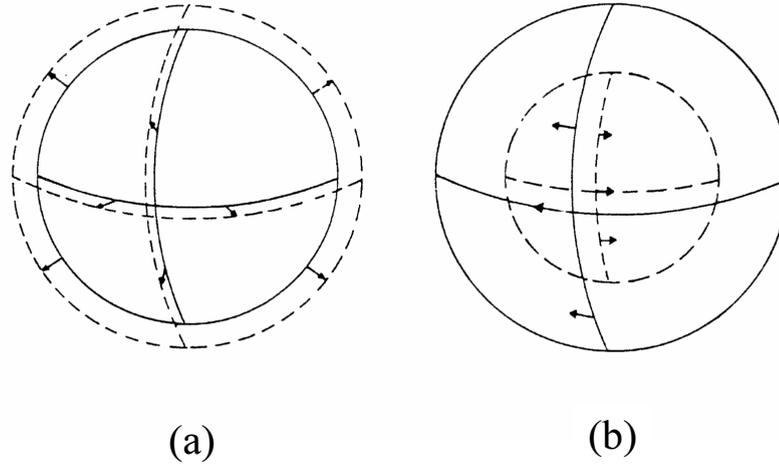


FIG. 2.23: Allure générale des déplacements associés aux modes sphéroïdaux (a) et torsionnels (b).

2.2.1.d Modes de vibration d'un cylindre

Dans le cas d'un cylindre de diamètre d et de longueur L très allongé ($L \gg d$), il existe une solution analytique [113]. Pour des raisons de symétrie de l'excitation expérimentale, nous sommes amenés à considérer seulement deux types de modes : les modes longitudinaux (ou extensionnels) et les modes purement radiaux, dits de respiration par analogie avec les sphères. Ces modes forment une base vectorielle orthogonale, ils sont parfaitement découplés dans le cas d'un cylindre allongé [113].

La période du mode de respiration d'ordre n est donnée par :

$$T_{cyl}^{resp,(n)} = \frac{\pi d}{\varphi_n c_L} \quad (2.45)$$

avec φ_n solution de l'équation $\varphi_n j_0(\varphi_n) = (1 - 2\nu) j_1(\varphi_n)/(1 - \nu)$, faisant intervenir les fonctions de Bessel. Pour de l'argent, la solution correspondant au mode fondamental est $\varphi_0 = 2.22$. Pour un diamètre donné, la période du mode fondamental de respiration d'une sphère est inférieure à celle d'un cylindre ($\xi_0 > \varphi_0$).

La période du mode d'élongation d'ordre n est donnée par :

$$T_{cyl}^{ext,(n)} = \frac{2L}{(2n+1)\sqrt{E/\rho}} \quad (2.46)$$

Mode de Respiration (Fondamental)

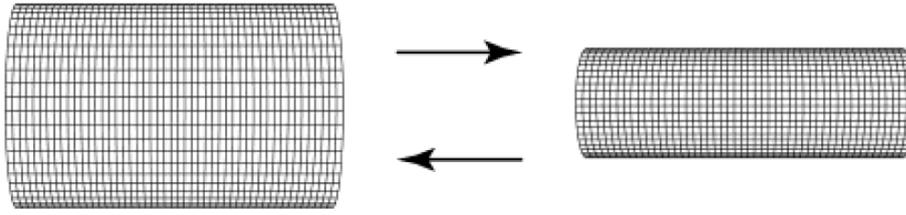


FIG. 2.24: Allure générale des déplacements associés au mode de respiration fondamental d'un cylindre. Source : [113]

Mode Extensionnel (Fondamental)

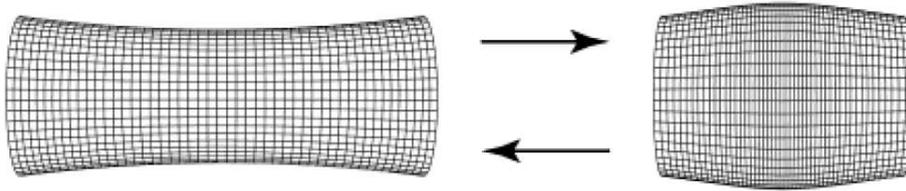


FIG. 2.25: Allure générale des déplacements associés au mode extensionnel fondamental d'un cylindre. Source : [113]

Contrairement au mode de respiration, le mode d'élongation ne dépend pas du coefficient de Poisson ν via la célérité c_L . Cela peut s'interpréter par le fait que dans notre approximation ($L \gg d$), les variations de diamètre, caractérisées par le coefficient de Poisson, influencent peu la dynamique.

2.2.1.e Modes de vibration d'une structure coeur-couronne

Ces structures sont constituées d'un coeur sphérique de rayon R_1 enrobé dans une couronne d'épaisseur $R_2 - R_1$, R_2 étant le rayon externe. Nous ne nous intéressons qu'aux modes radiaux, pour les raisons que nous avons évoquées précédemment. Le mouvement des frontières de la couronne est décrit par le déplacement radial $u(r)$, qui vérifie l'équation de Helmholtz [116] :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + k^2 u = 0 \quad (2.47)$$

avec $k = \omega/c_L$.

La résolution numérique de cette équation est assez complexe. Nous avons travaillé en

collaboration avec T. Shahbazyan ⁴ (Jackson State University), qui a développé un algorithme de résolution pour une structure coeur-couronne enrobée dans un environnement.

2.2.1.f Excitation des modes de vibration de nano-objets métalliques

Les lasers impulsionnels ont permis l'excitation et la détection cohérente de modes de vibration de différents milieux transparents ou opaques. La génération de phonons cohérents dans un milieu transparent se fait grâce à une interaction entre lumière et matière de type Raman [121, 122]. La vibration des modes, considérés comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques amortis, peut être décrite phénoménologiquement par :

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + 2\gamma\frac{dQ}{dt} + \Omega^2Q = F(\vec{r}, t) \quad (2.48)$$

où Q est l'amplitude de vibration d'un mode de pulsation Ω , et $F(\vec{r}, t)$ la force excitatrice d'origine électromagnétique : $F(\vec{r}, t) \propto E(\vec{r}, t)E^*(\vec{r}, t)$, où E est le champ électrique de l'onde électromagnétique appliquée. Un mode ne pourra être excité efficacement que si la force appliquée sur l'oscillateur contient des composantes spectrales à sa fréquence (Ω), c'est-à-dire si la durée de l'impulsion d'excitation est inférieure à $1/\Omega$.

Dans le cas d'un milieu transparent, une impulsion laser de durée inférieure à $1/\Omega$ se comporte comme une force impulsionnelle et induit un mouvement oscillatoire sinusoïdal :

$$Q(t) \propto \sin(\Omega t) \quad (2.49)$$

Ce mécanisme d'excitation, dit direct, correspond à l'application soudaine d'une force sur un oscillateur (figure 2.26), comme nous le verrons pour les verres dans le Chapitre 3.

Dans le cas d'un milieu absorbant, le mécanisme responsable de la génération de phonons cohérents est dit indirect, ou de type *DECP* (« Displacive Excitation of Coherent Phonons ») [122, 123]. L'interaction est alors plus complexe et dépend du système étudié. Dans le cas d'un mécanisme purement indirect, c'est le déplacement photoinduit de la position d'équilibre des atomes du réseau cristallin qui entraîne leur oscillation autour de cette nouvelle position d'équilibre. La force appliquée est donnée par une fonction de type Heavyside. La solution de l'équation 2.48 est donc de la forme :

$$Q(t) \propto 1 - \cos(\Omega t) \quad (2.50)$$

Ce mécanisme d'excitation indirect correspond au déplacement soudain de la position d'équilibre d'un oscillateur (figure 2.26).

⁴http://msp.jsums.edu/personnel/show_faculty.php?FirstName=Tigran&LastName=Shahbazyan

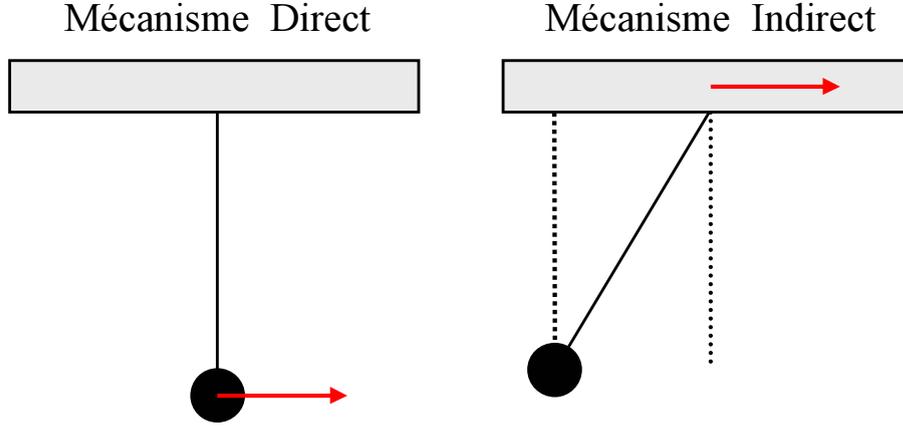


FIG. 2.26: Schéma de principe des différents mécanismes d'excitation des oscillations acoustiques de vibration.

Dans les expériences de spectroscopie résolue en temps que nous réalisons, l'excitation des nanoparticules métalliques se fait par absorption d'impulsions de pompe par le gaz d'électrons. L'excitation résultante des modes de vibration symétriques est due à deux mécanismes ; l'un direct et l'autre indirect, qui correspondent aux deux mécanismes intervenant dans la dilatation thermique d'un solide : la pression électronique et l'anharmonicité du réseau. Le mécanisme direct correspond à un couplage des électrons excités avec le mode de respiration (pression des électrons). C'est une excitation transitoire et impulsionnelle du mode car le temps caractéristique de la durée d'excitation est le temps de perte d'énergie des électrons τ_{e-ph} , inférieur à $1/\Omega$ dans nos études. Le mécanisme indirect correspond à un transfert non sélectif de l'énergie électronique vers le réseau : l'échauffement rapide du réseau à une température proche de T_{q-e} (§ 2.1.1.d) augmente rapidement le rayon d'équilibre thermique de la nanoparticule qui, n'ayant pas le temps de se dilater, se trouve hors équilibre mécanique. Dans les nanoparticules sphériques, en régime de faible perturbation, c'est ce mécanisme d'excitation qui domine [66].

La force excitatrice du mécanisme indirect due à l'anharmonicité du réseau cristallin peut s'écrire sous la forme suivante :

$$F(t) = \Omega^2 Q_0 \left(1 - e^{-t/\tau_{e-ph}} \right) \quad (2.51)$$

La partie oscillante de la solution de l'équation 2.48 est alors :

$$Q(t) = - \frac{Q_0}{\sqrt{1 + (\Omega\tau_{e-ph})^2}} e^{-\gamma t} \cos(\Omega t - \varphi) \quad (2.52)$$

avec

$$\varphi = \arctan \left(\frac{\gamma}{\Omega} + \frac{\Omega}{1/\tau_{e-ph} - 2\gamma} \right) \quad (2.53)$$

2.2.2 Etude résolue en temps des oscillations acoustiques de nano-prismes d'Or : ensemble et paire de prismes

L'étude de la vibration acoustique de nano-prismes fabriqués par une technique de nano-lithographie ou de prismes en solution a été réalisée sur des ensembles par les groupes de M. El-Sayed et M. Chergui respectivement [71, 112]. Nous nous sommes intéressés à ces systèmes, d'une part pour étudier un faible nombre de prismes (une paire) et d'autre part pour analyser le rôle d'éventuels effets d'interactions acoustiques inter-prismes mis en avant par le groupe d'El-Sayed [124]. C'est donc sur ces mêmes échantillons que nous avons réalisé des mesures et les avons comparées à un modèle théorique.

Changement de transmission au voisinage de la RPS

Le changement de transmission des nano-prismes de côté 120 nm et d'épaisseur 30 nm mesuré sur des temps longs grâce au dispositif pompe-sonde décrit au chapitre 1 est présenté sur la figure 2.27. La longueur d'onde de sonde est choisie proche de la résonance plasmon de surface ($\lambda_s = 860\text{ nm}$), tout comme la longueur d'onde de pompe pour maximiser les signaux. Le signal aux temps courts ($t < 3\text{ ps}$) correspond à la cinétique électronique (mise hors équilibre du gaz d'électrons puis transfert de l'énergie vers le réseau). Il est similaire à celui mesuré dans les films d'or à la même longueur d'onde et ne sera donc pas discuté ici. Aux temps longs, le changement de transmission présente une modulation avec une période principale de plusieurs dizaines de picosecondes et la présence de plusieurs modes (figure 2.27).

Cette modulation traduit celle de l'absorption de l'échantillon qui est due à l'excitation cohérente des modes de vibration de l'ensemble des nano-prismes sondés. Leurs oscillations mécaniques induisent une modulation des propriétés optiques du milieu qui est détectée par le faisceau sonde. Il a été montré dans les nanoparticules sphériques que la modulation de l'absorption est due à une oscillation de la fréquence de la résonance plasmon de surface [125, 126]. Le même effet est observé ici, la variation de volume consécutive à l'excitation des modes induisant une variation de la densité des électrons de conduction (et donc de la pulsation plasma ω_p) et de la partie réelle de la constante diélectrique interbande (modulation de la position des bandes électroniques avec la distance interatomique) et donc de la fréquence de la résonance plasmon de surface qui en dépend (§ 1.2.1, équation 1.30 pour les sphères).

Les caractéristiques de la réponse temporelle, période et temps d'amortissement des oscillations, sont indépendantes de la longueur d'onde de sonde, contrairement à l'amplitude des oscillations [126].

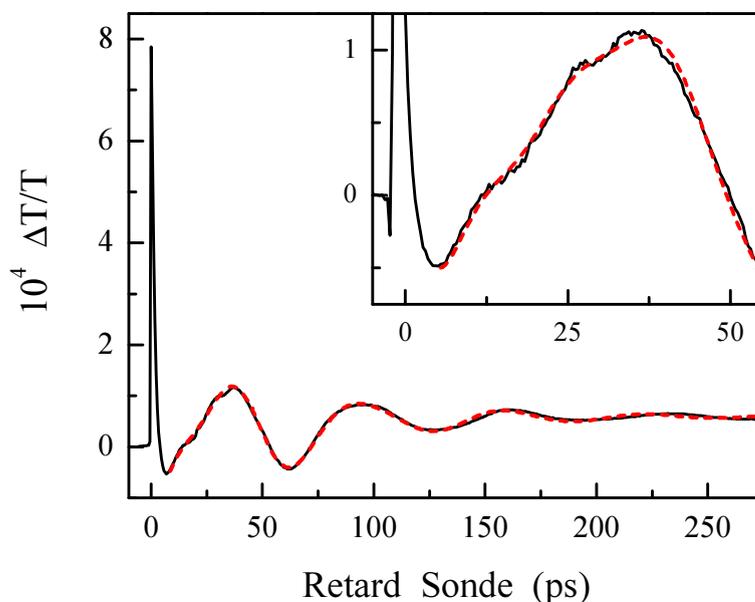


FIG. 2.27: *Changement de transmission mesuré dans des nano-prismes de côté 120 nm et d'épaisseur 30 nm, pour des longueurs d'onde de pompe et de sonde de 860 nm (trait plein), et ajustement de la réponse temporelle avec la procédure LPSVD (équation 2.54) (tirets). Encart : agrandissement des données précédentes pour de faibles retards.*

Analyse numérique des signaux

Pour déterminer les caractéristiques des modes observés, nous avons ajusté la partie oscillante des signaux expérimentaux, en supposant la présence de plusieurs modes amortis, avec l'équation suivante :

$$f(t) = \sum_i A_i \cos\left(\frac{2\pi}{T_i}t + \varphi_i\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.54)$$

Pour ce faire, nous avons utilisé la technique numérique LPSVD (« Linear Prediction by Singular Value Deposition ») [127] qui permet d'extraire le nombre de modes et leurs caractéristiques. L'ajustement réalisé reproduit très bien la courbe expérimentale (figure 2.27) et permet d'extraire trois modes du signal expérimental. Un fond thermique décroissant sur une échelle de temps de l'ordre de la centaine de picosecondes, par transfert d'énergie des nano-objets à leur environnement, a été ajouté pour décrire l'échauffement global des particules. Cependant, il est très faible sur les données expérimentales de la figure 2.27. Le mode de plus basse fréquence a une période $T_1 = 68 \text{ ps}$ et un temps d'amortissement $\tau_1 \sim 70 \text{ ps}$. Ce mode a déjà été observé dans des expériences résolues en temps avec une chaîne laser amplifiée dans les mêmes échantillons [71, 124]. La très

grande sensibilité de notre dispositif expérimental nous a permis d'observer deux modes supplémentaires. Un mode de période $T_2 = 40 \text{ ps}$ et de temps d'amortissement $\tau_2 \sim 32 \text{ ps}$ qui est responsable de l'élargissement de la seconde oscillation aux alentours du retard 100 ps (mode observé dans les nano-prismes d'argent en solution [112]) et un mode de période plus courte, $T_3 = 15 \text{ ps}$, visible par les deux inflexions qu'il crée aux temps courts pour un retard proche de 25 ps (encart, figure 2.27).

Une analyse par transformée de Fourier en utilisant l'algorithme numérique de transformée de Fourier rapide (« Fast Fourier Transform » : FFT) nous permet également d'extraire les différentes composantes spectrales du signal. Nous avons choisi de représenter la FFT obtenue pour une partie du signal comprise entre 38 ps et 250 ps afin de s'affranchir des effets d'interférences entre les deux composantes vibrationnelles [128]. La transformée de Fourier présente deux pics (figure 2.28) : le premier est intense, autour de 14.7 GHz , correspondant à une période de 68 ps alors que le second, plus faible, est centré autour de 24.7 GHz , correspondant à une période de 40 ps , en parfait accord avec l'ajustement LPSVD. Le mode de plus faible période peut également être mis en évidence dans le domaine spectral. Une FFT de l'ensemble du signal oscillant fait apparaître une faible signature autour de 75 GHz (environ 100 fois plus faible que le pic principal), alors qu'une FFT démarrant à 38 ps après le retard zéro ne présente aucune signature à cet endroit (figure 2.29).

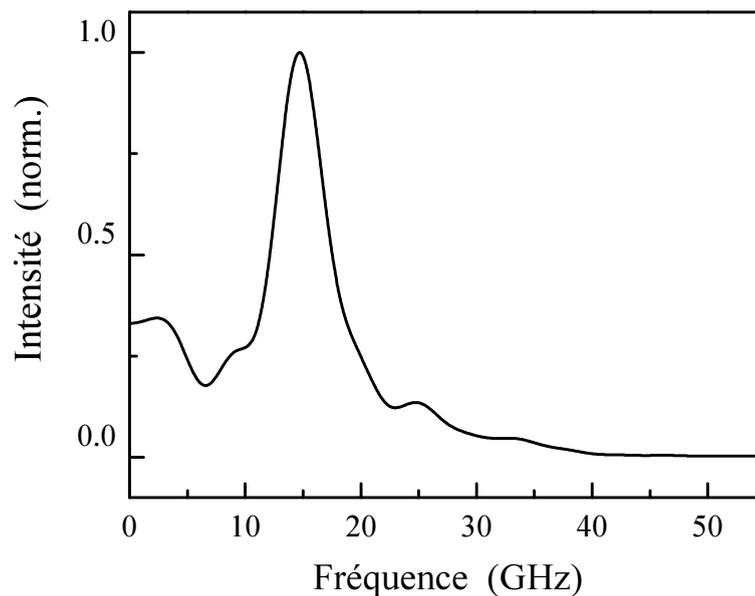


FIG. 2.28: Transformée de Fourier normalisée du signal temporel $\Delta T/T$ pour des retards entre pompe et sonde compris entre 38 ps et 250 ps .

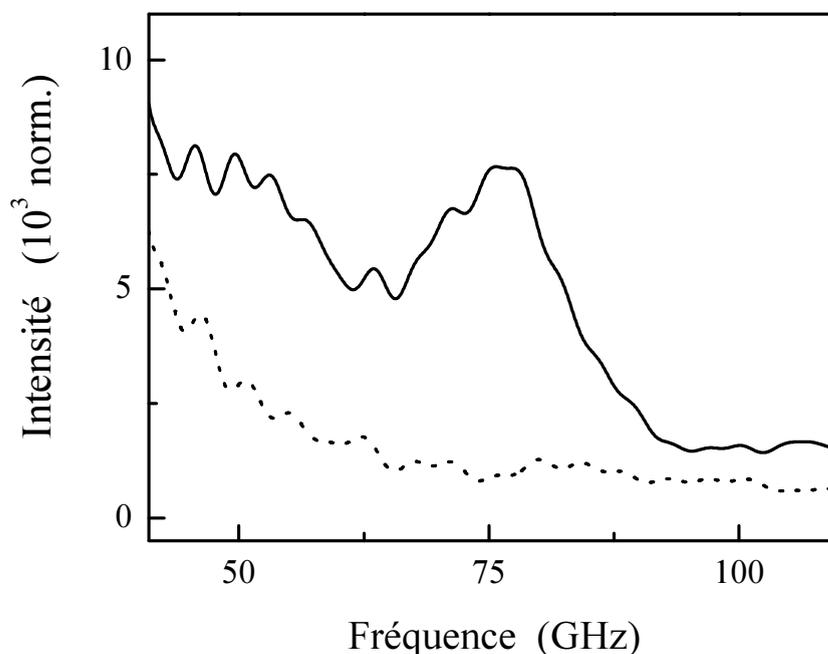


FIG. 2.29: Transformée de Fourier dans la gamme haute fréquence du signal temporel $\Delta T/T$ pour des retards supérieurs à 2 ps (trait plein) et à 38 ps (pointillés)

Nous avons attribué ce mode à un mouvement principalement perpendiculaire au plan de lithographie, similaire au mode de respiration d'épaisseur observé dans les films métalliques minces [69]. La période de vibration de ce dernier mode pour un film d'épaisseur e est donné par $T_{film} = 2e/c_L$. En considérant que les nano-prismes se comportent comme un film d'or d'épaisseur 30 nm, leur mode fondamental de respiration aurait une période d'environ 18 ps, relativement en bon accord avec le résultat expérimental ($T_3 = 15$ ps), compte tenu de la taille transverse finie du milieu.

Par ailleurs, il est important de noter que le signal mesuré est dû à l'ensemble des nano-prismes situés dans la zone de l'échantillon où pompe et sonde se recouvrent. Il correspond donc à une moyenne d'ensemble des réponses individuelles des nano-prismes (environ 10000 prismes sont sondés). Du fait des fluctuations de taille et de forme des objets, chaque réponse individuelle est différente. Ainsi, après une excitation en phase, chaque particule oscille selon sa propre fréquence, ce qui conduit à un déphasage progressif de leurs mouvements et donc à l'amortissement de la réponse globale. Ce phénomène représente la *contribution inhomogène* de l'amortissement du signal. L'autre contribution à l'amortissement, dite *homogène*, est induite par le transfert d'énergie acoustique du nano-objet vers le substrat dû au couplage mécanique de ces deux milieux.

Pour mettre en évidence l'importance de la contribution inhomogène à l'amortissement, nous avons étudié ces nano-prismes avec un dispositif permettant d'étudier des nano-objets uniques en champ lointain.

Observation d'objets uniques : bi-prismes

La première étape dans l'étude résolue en temps de nano-objets individuels est leur localisation optique. Pour cela, nous avons utilisé une technique de microscopie par modulation spatiale qui permet la mesure directe de l'absorption d'un nano-objet. Cette technique, récemment développée [38, 129], permet non seulement d'imager et de caractériser des nano-objets uniques jusqu'à des tailles de 5 nm, mais aussi, couplée à un système femtoseconde, de réaliser des expériences de spectroscopie résolue en temps [130, 131].

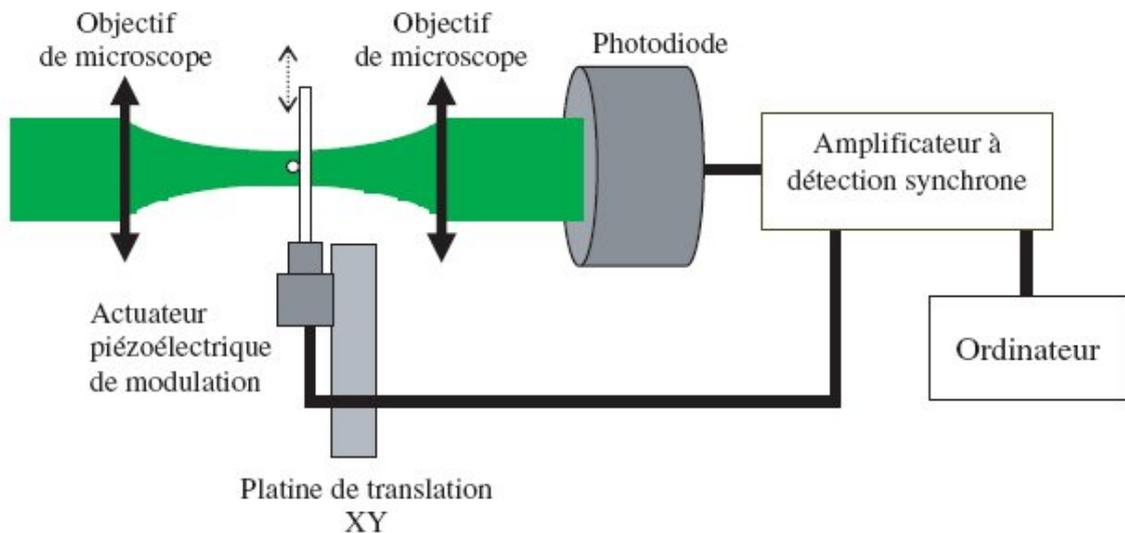


FIG. 2.30: Schéma de principe du nanoscope optique. Un faisceau laser est focalisé sur un échantillon par un objectif de microscope $\times 100$ puis recollimaté. La position de l'échantillon est modulée, induisant des variations de l'intensité transmise, détectée par une photodiode et mesurée par un amplificateur à détection synchrone.

Le schéma de principe est présenté sur la figure 2.30. Un faisceau laser est focalisé sur un échantillon transparent et l'intensité transmise est mesurée par une photodiode. La position de l'échantillon est modulée à la fréquence 1.5 kHz sur quelques centaines de nanomètres par un actuateur piézoélectrique. La modulation de l'intensité transmise induite lorsqu'un nano-objet traverse le faisceau focalisé est détectée par un amplificateur à détection synchrone. L'échantillon est déplacé dans le plan orthogonal au faisceau grâce

à une platine de translation piézoélectrique permettant de balayer une zone de $50 \times 50 \mu\text{m}$, avec une précision de 0.3 nm . La résolution spatiale de cette méthode est limitée à la taille de la tache focale, environ 300 nm à la longueur d'onde de 400 nm .

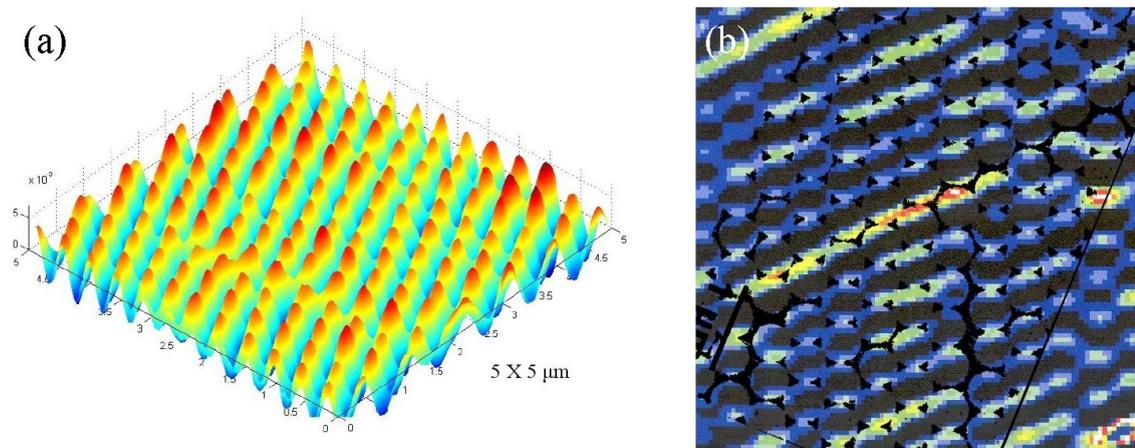


FIG. 2.31: (a) : Dépendance spatiale de la variation relative de puissance $\Delta P/P$ pour un pavage de nano-prismes d'or de côté 120 nm et d'épaisseur 30 nm pour une longueur d'onde de 408 nm . (b) : Comparaison entre images de microscopie optique et de microscopie électronique.

Nous avons réalisé des images optiques de l'échantillon de nano-prismes d'or sur une zone de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, à une longueur d'onde de 408 nm (figure 2.31 (a)). Nous observons une image de l'échantillon qui présente des maxima périodiques. Pour associer le motif observé aux nano-prismes, nous avons comparé une image obtenue en microscopie électronique à celle obtenue en microscopie optique (figure 2.31, (b)). La très bonne concordance entre les deux images permet d'associer les maxima de l'image optique aux paires de prismes contigus dans la direction de modulation. Bien que les nano-objets soient proches, nous arrivons à obtenir des informations sur la structuration de ces échantillons, l'objet élémentaire que nous pouvons résoudre étant un bi-prisme. Cette mesure d'optique linéaire permet de localiser les paires de prismes qui peuvent ensuite être étudiées par spectroscopie résolue en temps afin d'observer leurs vibrations acoustiques. L'image précédente a été réalisée in-situ à 408 nm , avec le faisceau doublé issu de l'oscillateur femtoseconde. Ce faisceau est ensuite utilisé comme faisceau pompe dans des expériences pompe-sonde réalisées sans déplacer l'échantillon. La longueur d'onde de sonde est choisie proche de la résonance plasmon de surface ($\lambda_s = 816 \text{ nm}$).

Les résultats obtenus, présentés sur la figure 2.32, sont similaires à ceux des mesures d'ensemble, trois modes de vibration acoustiques étant à nouveau observés. La différence

la plus importante concerne les temps d'amortissement des modes, beaucoup plus longs ici : 120 ps au lieu de 70 ps pour le mode fondamental et 45 ps au lieu de 30 ps pour le mode d'ordre supérieur sur cette paire de prismes particulière. Cet allongement reflète la réduction de la contribution inhomogène à l'amortissement des oscillations, et souligne leur contribution dominante dans les mesures d'ensemble. Nous avons réalisé ce type de mesures sur différentes paires de prismes et nous avons représenté la corrélation entre les périodes des deux modes sur la figure 2.33.

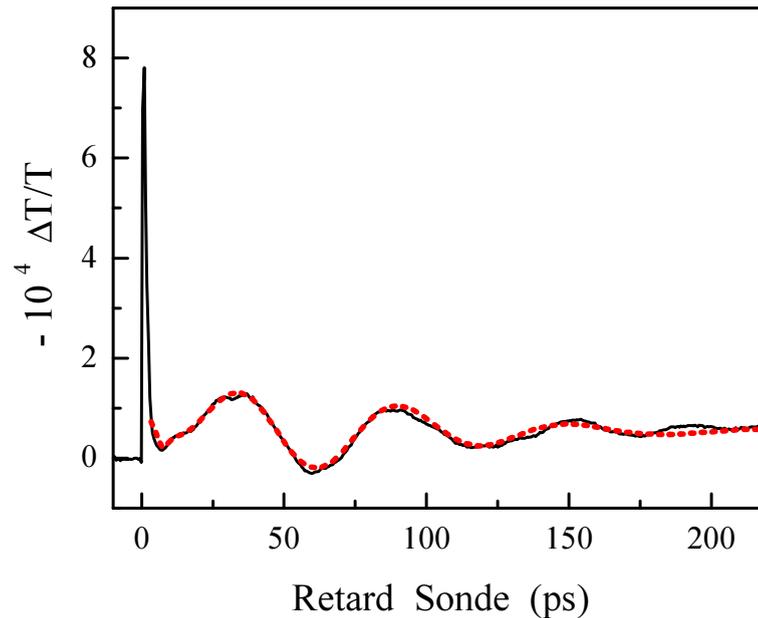


FIG. 2.32: *Changement de transmission mesuré dans une paire de prismes pour une longueur d'onde de pompe $\lambda_p = 408 \text{ nm}$ et une longueur de sonde $\lambda_s = 816 \text{ nm}$ (trait plein) et ajustement de la réponse temporelle avec la procédure LPSVD (équation 2.54) (tirets).*

La corrélation existant entre les périodes des deux modes est due aux différences de taille entre les différents prismes étudiés. Les moyennes statistiques des périodes, $\langle T_1 \rangle = 68 \text{ ps}$ et $\langle T_2 \rangle = 51 \text{ ps}$, sont en bon accord avec les résultats des mesures d'ensemble. Par contre, les temps d'amortissement mesurés dans les différentes paires de prismes présentent de grandes fluctuations ($100 \text{ ps} < \tau_1 < 500 \text{ ps}$) et sont décorrélés : ceci suggère que le couplage entre les prismes et le substrat, qui affecte fortement l'amortissement, n'est pas uniforme. Cependant, la corrélation observée pour les périodes montre que le substrat influence peu la période de vibrations, suggérant un découplage fort.

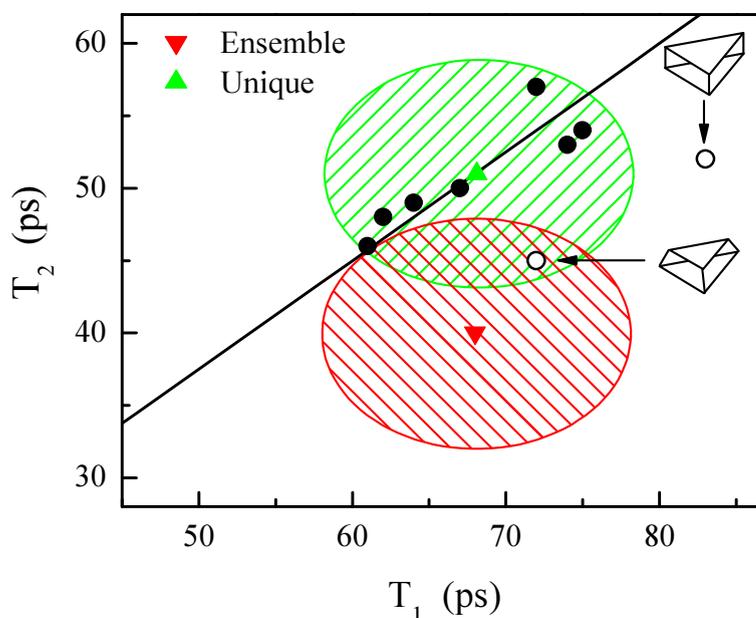


FIG. 2.33: Corrélation entre les périodes T_1 et T_2 des deux modes de vibration, mesurées sur différentes paires de nano-prismes (●). Un ajustement linéaire des données (trait plein) et la moyenne des données (▲) sont représentées. Figurent également les résultats obtenus par les mesures d'ensemble (▼) et les résultats obtenus par la simulation numérique (○). Les zones hachurées représentent la déviation des données expérimentales à 12 %.

Simulations numériques

Pour corréler les périodes mesurées à la forme des nano-objets, nous avons simulé numériquement les fréquences des modes de vibration d'un solide homogène et isotrope en utilisant une méthode de résolution basée sur une décomposition en éléments finis. Nous utilisons le module d'élastodynamique en trois dimensions du logiciel COMSOL 3.2⁵, avec les paramètres élastiques de l'or massif (tableau 2.3). Nous avons réalisé des calculs pour différentes formes : prisme et tétraèdre tronqué avec les conditions aux limites de Neumann (solide libre).

Le premier modèle envisagé est celui du prisme libre. La période obtenue pour le premier mode ($T_1^{simu} = 83 ps$) est en mauvais accord avec l'expérience, contrairement au second mode ($T_2^{simu} = 52.5 ps$) qui est consistant avec les mesures sur les bi-prismes mais assez éloignée du résultat des mesures d'ensemble (tableau 2.4). Pour expliquer cette différence, nous avons envisagé d'affiner la forme de l'objet afin de mieux le faire correspondre à la réalité. Compte tenu des résultats obtenus par des techniques d'imagerie

⁵<http://www.comsol.fr/>

(SEM, AFM) dans ces échantillons (§ 1.5.4) [71, 124], nous avons envisagé une forme de tétraèdre régulier de 120 nm de côté dont le sommet est tronqué afin que l'épaisseur du solide soit de 30 nm . Cette modification a pour effet de réduire la valeur des deux périodes : ($T_1^{simu} = 72 \text{ ps}$ et $T_2^{simu} = 45 \text{ ps}$), ce qui est en très bon accord avec les données expérimentales (tableau 2.4 et figure 2.33).

Nous avons aussi simulé les vibrations des nano-prismes en fixant la base. Cette approximation n'a pas de justification physique, mais permet de questionner la nature du contact et du couplage entre les prismes et leur substrat. Les résultats obtenus sont consistants avec les mesures, mais donnent une moins bonne estimation des valeurs absolues des périodes et prédisent un comportement en fonction du coté des prismes erroné.

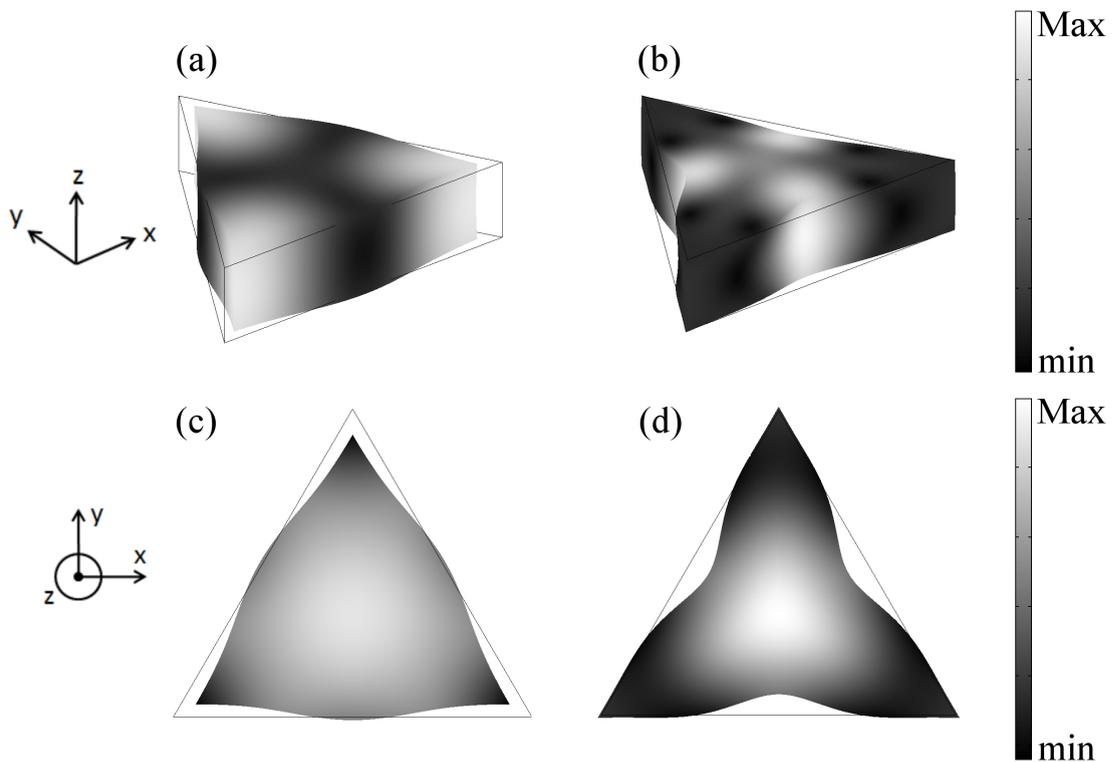


FIG. 2.34: Représentation schématique des modes de vibration d'un prisme libre de côté 100 nm et d'épaisseur 30 nm . (a) et (b) : Vue en trois dimensions du mode fondamental (a) et du premier harmonique (b). L'échelle (arbitraire) de contraste représente le déplacement total. (c) et (d) : Vue de dessus du mode fondamental (c) et du premier harmonique (d). L'échelle de contraste représente le déplacement selon la normale au plan de lithographie.

	T_1	T_2
Prisme	83 ps	52 ps
Tétraèdre tronqué	72 ps	45 ps
Mesures d'ensemble	68 ps	40 ps
Mesures d'objets uniques	68 ps	51 ps

TAB. 2.4: Périodes T_1 et T_2 des deux premiers modes symétriques obtenus à partir d'un calcul numérique basé sur des éléments finis. Deux géométries sont envisagées : un prisme de 120 nm de côté et de 30 nm d'épaisseur et un tétraèdre régulier tronqué de 120 nm de côté et de 30 nm de hauteur, toutes les faces étant libres (conditions de Neumann). Rappel des résultats expérimentaux obtenus.

La figure 2.34 est une représentation du mode fondamental (a) et (c) et du premier harmonique (b) et (d) représentés en vue de dessus et dans l'espace respectivement, pour un prisme totalement libre. Le premier mode correspond à une oscillation des extrémités du prisme selon chaque bissectrice. Le centre de chaque côté du triangle est associé à un faible déplacement total dont la composante dominante se trouve selon la normale au plan de lithographie z (déplacement latéral faible suivant $x - y$) (figure 2.35). Par contre, les extrémités du triangle se déplacent fortement dans le plan, mais peu selon z . Le second mode correspond à une oscillation de la partie centrale du prisme, marquée par maximum de déplacement au centre de chaque côté et un très faible mouvement des extrémités (figure 2.35). Le profil de déplacement en z selon le côté du triangle peut être comparé au cas d'une corde vibrante (figure 2.35) : le profil du mode fondamental est du type $\lambda/2$ alors que le profil du second mode est du type $3\lambda/2$. Ces caractéristiques sont également observées pour une pyramide tronquée libre. Les deux modes décrits ici correspondent à des déplacements essentiellement dans le plan du prisme, supposé libre, alors que le mode additionnel de faible période (13 ps) observé expérimentalement peut être associé à un mouvement dans le plan orthogonal (mode d'épaisseur). Ce n'est plus le cas si l'on suppose que le prisme est à base fixe, les mouvements des deux modes comportent alors une forte composante selon z . L'observation du mode d'épaisseur confirme l'hypothèse que la base des prismes se déplace effectivement.

Nous avons utilisé la même approche pour interpréter la variation de la période du mode fondamental avec la taille mesurée par l'équipe de M. El-Sayed sur des échantillons

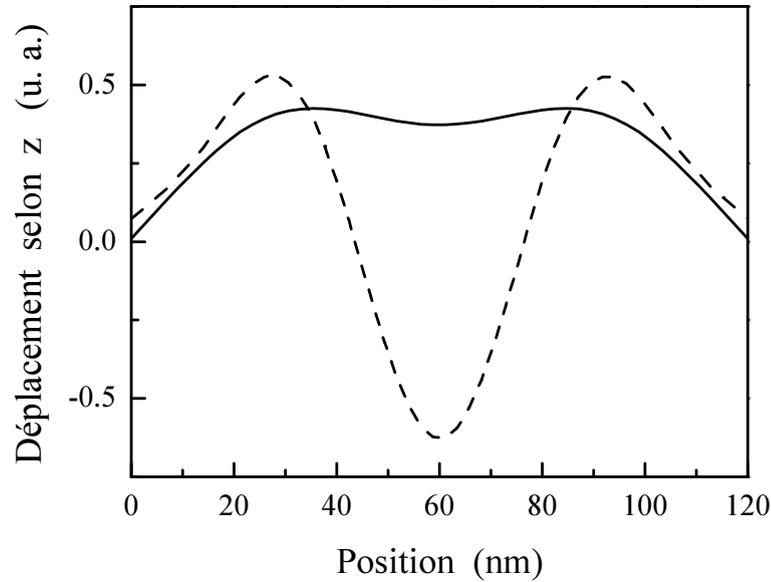


FIG. 2.35: Profil spatial de déplacement selon z , en fonction de la position sur un des côtés du prisme pour le mode fondamental de vibration (trait plein) et le premier harmonique symétrique (tirets) d'un prisme de 120 nm de côté et de 30 nm d'épaisseur.

identiques [124]. La dépendance linéaire de la période du mode de vibration fondamental en fonction de la longueur du côté est en très bon accord avec nos simulations en supposant des nano-prismes libres (figure 2.36). En effet, pour une épaisseur de 30 nm, la période du mode fondamental dépend peu de la longueur du côté lorsque la base du prisme est fixe alors qu'elle en dépend linéairement pour un prisme libre, à partir du moment où le prisme est suffisamment « aplati », c'est-à-dire pour un côté supérieur à environ 80 nm. Un très bon accord quantitatif est obtenu entre les mesures de M. El-Sayed, les nôtres et la simulation lorsque des nano-pyramides tronquées sont simulées (figure 2.36).

La dépendance en taille de la période des modes de vibration a souvent été interprétée en utilisant un modèle élémentaire issu d'une analyse dimensionnelle [70, 112, 124]. Pour le mode fondamental de vibration d'un prisme libre, elle conduit à :

$$T_1^{prisme} = 2h/c_L = \sqrt{3}a/c_L \quad (2.55)$$

où h est la bissectrice du triangle et a son côté. Les résultats obtenus dans les nano-prismes d'argent sont assez bien reproduits par cette expression [70, 112] alors que ceux obtenus dans de l'or le sont assez mal [124] (figure 2.36), conduisant le groupe de M. El-Sayed à attribuer la déviation observée dans l'or à un couplage entre particules.

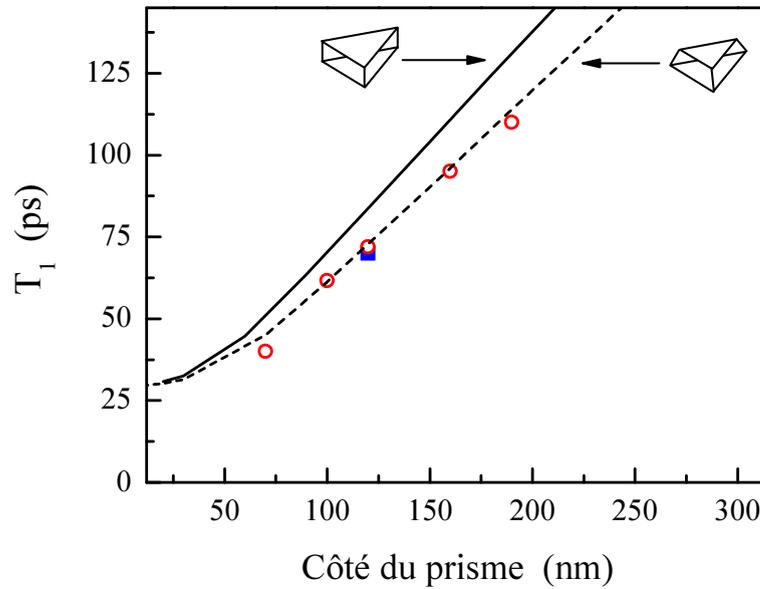


FIG. 2.36: Période du mode fondamental calculée pour un prisme d'or de 30 nm d'épaisseur et de côté variable avec des conditions initiales libres (trait plein) et pour une pyramide tronquée libre de même dimension (tirets). Comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par le groupe de M. El-Sayed (○) et les nôtres (■).

Pour analyser cette différence d'accord entre l'or et l'argent, nous avons réalisé une étude numérique de la dépendance de la période du mode fondamental de vibration (T_1) d'un prisme libre en fonction de son côté a pour différentes valeurs du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν , que nous avons fait varier (théoriquement) librement. Le rapport période sur côté du triangle (T_1/a) varie en $1/\sqrt{E}$ conformément à l'équation 2.55, via la dépendance de la vitesse du son. Par contre, la dépendance de T_1/a en fonction du coefficient de Poisson est faible (figure 2.37), alors que l'équation 2.55 implique une forte dépendance :

$$\frac{T_1^{prisme}}{a} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}{E(1-\nu)}} \quad (2.56)$$

Cette différence est d'autant plus grande que le coefficient de Poisson est élevé (figure 2.37). Dans le cas de l'or et de l'argent, les déviations sont faibles avec un meilleur accord pour l'argent. Le bon accord reporté par le groupe de G. Hartland et M. El-Sayed est donc fortuit [70, 124].

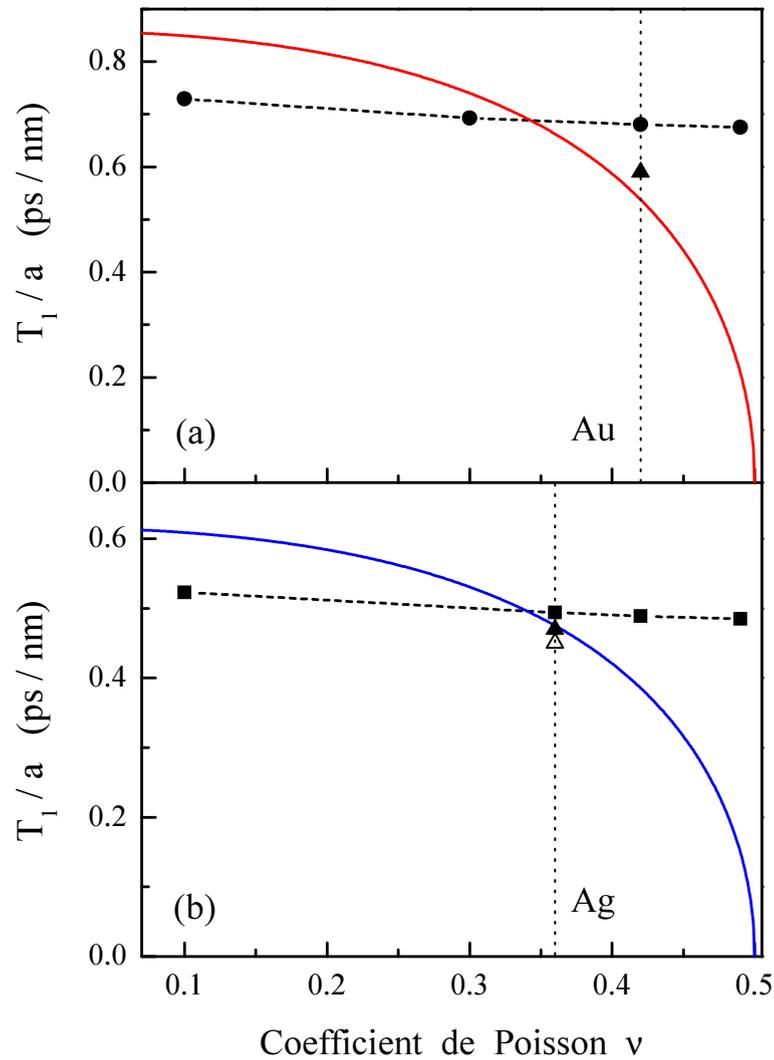


FIG. 2.37: Evolution du rapport T_1/a en fonction du coefficient de Poisson pour les paramètres mécaniques de l'or (a) et de l'argent (b). Le trait plein représente cette variation pour le modèle simple $T_1^{prisme} = \sqrt{3}a/c_L$. La variation obtenue par le calcul numérique est aussi représentée pour l'or (●) et l'argent (■). Les cas particuliers de l'or ($\nu = 0.42$) et de l'argent ($\nu = 0.36$) sont représentés par les pointillés verticaux. Les résultats expérimentaux obtenus par les groupes de M. A. El-Sayed (▲) [124] et G. V. Hartland (△) [70] sont également représentés.

2.2.3 Etude résolue en temps des oscillations acoustiques de nano-colonnes d'Argent

Les nano-colonnes d'argent synthétisées par la technique de déposition par laser (§ 1.5.5) ont été étudiées par spectroscopie Raman mettant en évidence l'existence de modes de vibrations, qui ont été associés aux modes quadrupolaires d'une ellipsoïde ($l = 2, m = \pm 2$), correspondant à des mouvements exclusivement orthogonaux au grand axe [92]. Nous avons réalisé des études résolues en temps afin d'observer les vibrations symétriques des nano-colonnes et d'analyser un éventuel effet de structure. Par ailleurs, ces modes de vibration ont déjà été observés dans des nano-bâtonnets en solution, mais pas dans des systèmes en matrice [113]. Ce dernier cas est particulièrement intéressant car il est possible d'accéder à l'amortissement homogène de ces modes, souvent dominant en matrice solide, alors que l'amortissement est dominé par la contribution inhomogène dans les solutions colloïdales.

Les nano-colonnes sont alignées selon la direction orthogonale au plan du substrat, dans la direction de propagation des faisceaux pompe et sonde incidents. Seule la réso-

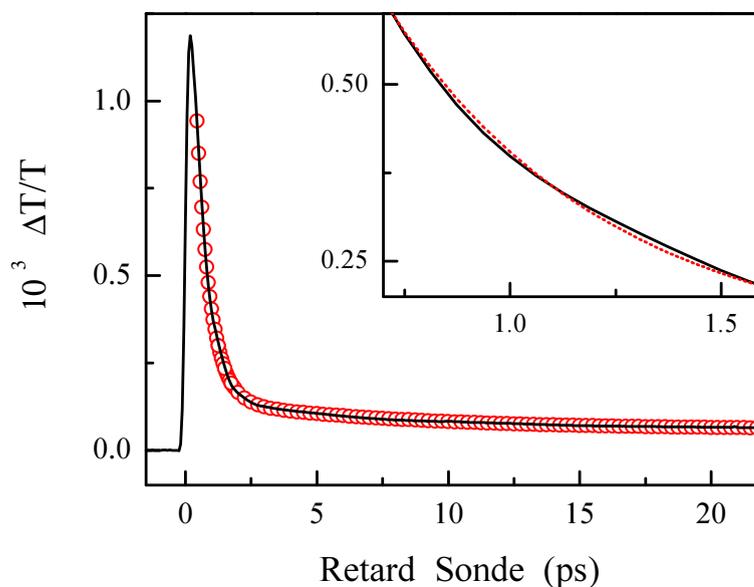


FIG. 2.38: Evolution temporelle de $\Delta T/T$ mesurée dans un échantillon de nano-colonnes d'argent de longueur $L = 12.4 \text{ nm}$ et de diamètre $D = 2.4 \text{ nm}$ composé de 10 couches (trait plein). Les cercles (\circ) représentent un ajustement du signal expérimental obtenu avec la fonction 2.57. L'encart représente un agrandissement de ces données entre 0.7 et 1.6 ps. L'ajustement est ici représenté en pointillés.

nance plasmon transverse nous est accessible, indépendamment de la polarisation incidente (§ 1.5.5, figure 1.37). Nous avons donc sondé les modulations de position de cette résonance centrée vers 400 nm avec une longueur d'onde de sonde $\lambda_s = 430 \text{ nm}$. Dans cette configuration, nous sommes sensibles aux variations de diamètre des nano-colonnes. La longueur d'onde de la pompe utilisée est $\lambda_p = 860 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus dans un échantillon de nano-colonnes de 12.4 nm de longueur et de 2.4 nm de diamètre sont présentés sur la figure 2.38 pour des retards allant jusqu'à $\sim 22 \text{ ps}$. A nouveau, le signal aux temps courts ($< 3 \text{ ps}$) est dominé par la réponse électronique. Il est suivi par une décroissance sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de picosecondes due au transfert d'énergie des nano-objets vers l'environnement. Nous avons ajusté ce signal par l'équation suivante :

$$R(t) = A \exp(-t/\tau_{e-ph}) + B \exp(-t/\tau_{fond}) \quad (2.57)$$

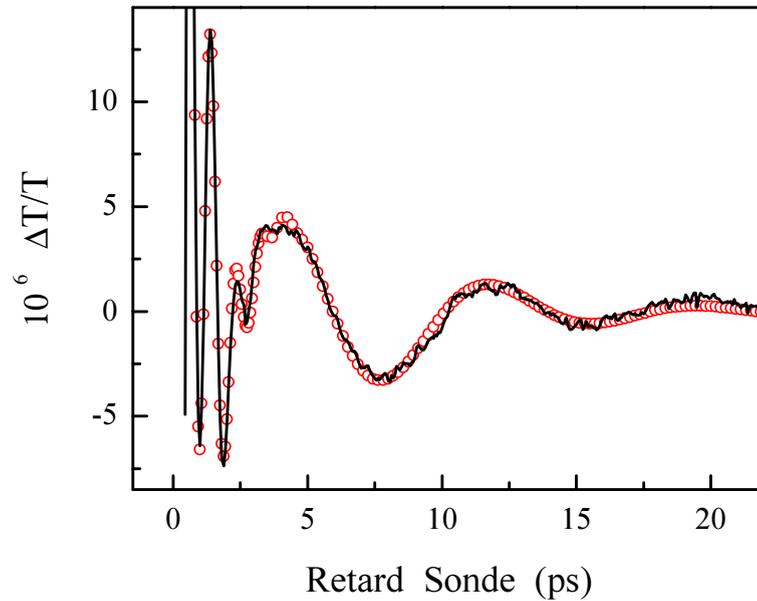


FIG. 2.39: Evolution temporelle de la différence entre le signal expérimental et l'ajustement de ce dernier par la fonction 2.57 (trait plein). Un ajustement de cette différence est réalisé par la technique LPSVD (\circ).

Le temps τ_{fond} (autour de 10 ps) caractérise la décroissance du signal due aux effets thermiques. L'ajustement par cette fonction reproduit très bien le signal expérimental (figure 2.38), qui présente cependant des oscillations autour de celui-ci (encart, figure 2.38). L'évolution de cette différence est présentée sur la figure 2.39 et fait apparaître des oscillations en fonction du retard de la sonde, d'amplitude 100 fois plus faible que le signal mesuré. Pour des retards allant jusqu'à 3 ps , des oscillations rapides de période environ

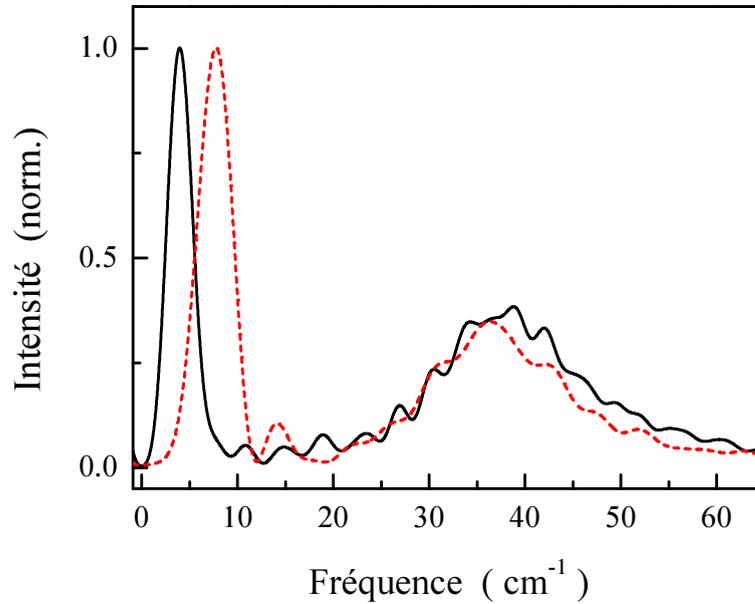


FIG. 2.40: Transformée de Fourier rapide (FFT) de la partie oscillante extraite du signal $\Delta T/T$ mesuré dans des nano-colonnes de diamètre 2.4 nm et de longueur $L = 6.5$ nm (tirets) et $L = 13$ nm (trait plein).

1 ps dominant le signal alors que pour des retards compris entre 3 ps et 25 ps, nous observons des oscillations de plus grande période, environ 8 ps. Un ajustement de ce signal oscillant par la technique LPSVD (§ 2.2.2) permet d'extraire les caractéristiques de ces deux modes (figure 2.39).

Ces résultats sont confirmés par une analyse par transformée de Fourier. La FFT du signal oscillant présente deux pics principaux (figure 2.40). Le mode autour de 38 cm^{-1} , soit une période de 0.95 ps, correspond aux oscillations visibles aux premiers instants alors que le second, centré autour de 4 cm^{-1} (soit $T = 8.33 \text{ ps}$), correspond aux oscillations de plus grande période, visibles après quelques picosecondes dans le domaine temporel.

Nous avons étudié l'effet de la longueur des nano-colonnes sur ces deux modes pour les trois autres échantillons dont nous disposons, de longueur $L = 6.5, 8.6$ et 13 nm et de diamètre identique égal à 2.4 nm . L'analyse par FFT montre que la position du mode haute fréquence est indépendante de la longueur, il reste centré vers 38 cm^{-1} alors que la fréquence du mode basse fréquence varie avec la longueur.

Les résultats sont résumés sur la figure 2.41. La partie supérieure du graphique représente la période du mode de haute fréquence, indépendante de la longueur. Elle est en bon accord avec la période du mode de respiration d'un cylindre libre homogène élastique de même dimension (§ 2.2.1) : $T_{cyl}^{resp}(D = 2.4 \text{ nm}) = 0.93 \text{ ps}$.

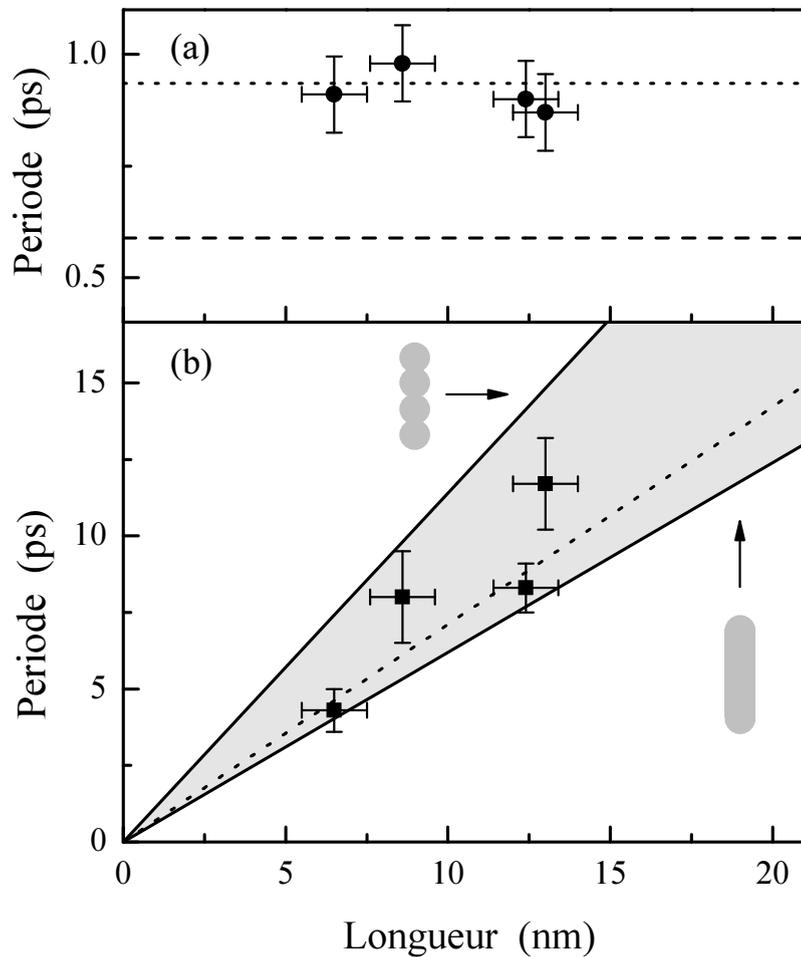


FIG. 2.41: (a) : Période expérimentale du mode haute fréquence (●) pour des nano-colonnes d'argent de diamètre 2.4 nm et de longueur variable. Les lignes représentent la période attendue pour le mode de respiration fondamentale d'un cylindre libre (pointillés) et d'une sphère en matrice d'alumine (tirets) de même diamètre.

(b) : Période expérimentale du mode basse fréquence (■) pour des nano-colonnes d'argent de diamètre 2.4 nm et de longueur variable. Les droites représentent la période attendue pour le mode d'élongation fondamentale d'un cylindre libre (pointillés) ou d'une forme plus complexe constituée d'un empilement de sphères (secteur angulaire grisé). La limite supérieure est obtenue pour un empilement de sphères dont les centres sont espacés d'une distance correspondant à 90 % de leur diamètre, alors que la limite inférieure est obtenue pour un cylindre avec des extrémités sphériques.

La partie inférieure de la figure 2.41 présente l'évolution, quasi-linéaire, de la période du mode basse fréquence en fonction de la longueur des nano-colonnes. Nous avons comparé ces valeurs à celles attendues pour le mode fondamental d'extension d'un cylindre de même taille que les nano-colonnes. En utilisant l'expression (2.46) et les constantes élastiques de l'argent massif (tableau 2.3), nous obtenons : $T_{cyl}^{resp}(ps) = 0.711 \times L(nm)$, ce qui sous-estime légèrement les résultats expérimentaux.

Pour comprendre cette différence, nous avons calculé les modes de vibration de nano-colonnes avec un programme de calcul basé sur une résolution de l'équation de Navier par des éléments finis (COMSOL 3.2). Dans un premier temps, nous avons vérifié que les valeurs simulées pour un cylindre libre sont en accord avec le résultat analytique. Ensuite, nous avons modélisé les nano-colonnes par une structure plus réaliste, constituée d'un empilement de sphères de 2.4 nm se recouvrant partiellement. Le mode fondamental d'élongation est présenté pour trois instants différents sur la figure 2.42. Il est très similaire au mode d'élongation d'un cylindre. Nous avons étudié la dépendance en taille de sa période en réalisant un ajustement linéaire de celle-ci calculée pour 5 longueurs. La loi trouvée est parfaitement linéaire : $T^{ext}(ps) = k \times L(nm)$, où le coefficient k dépend de

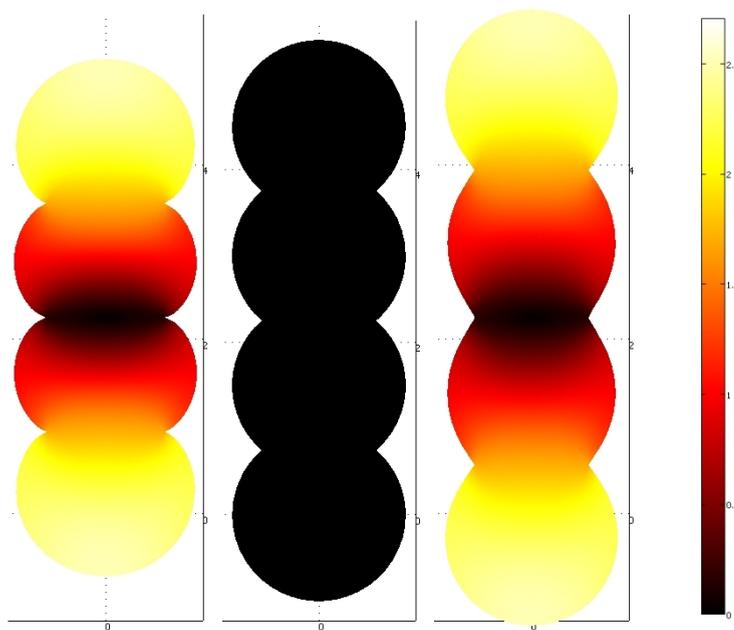


FIG. 2.42: Schéma représentant les déformations d'un système constitué de 4 nanosphères imbriquées en vibration dans le mode fondamental d'élongation. L'échelle de teintes représentant le déplacement total et la déformation est arbitraire.

l'espacement entre les centres de deux sphères consécutives. Le cas d'un cylindre dont les extrémités sont sphériques (empilement d'un grand nombre de sphères espacées d'une très faible distance) correspond à la borne inférieure du secteur angulaire grisé sur la figure 2.41 ($k = 0.623$). La borne supérieure ($k = 1.146$) est obtenue pour un ensemble de sphères dont les centres sont espacés d'une distance correspondant à 90 % de leur diamètre. Les résultats obtenus « encadrent » les données expérimentales (figure 2.41), suggérant que les échantillons étudiés ne sont pas cylindriques, mais possèdent une structuration résiduelle.

Nous avons cependant négligé la présence de la matrice d'alumine, en supposant les objets libres. Sa prise en compte conduirait à une diminution de la période, et donc à une augmentation du désaccord entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus numériquement pour un cylindre à extrémités sphériques. Cet effet de la matrice a été confirmé par des mesures réalisées dans un échantillon synthétisé avec la même technique, mais dont la couche d'alumine entre deux dépôts consécutifs est supérieure au diamètre des agrégats d'argent, constituant ainsi un échantillon de nanosphères isolées de diamètre 2.7 nm . En traitant les données expérimentales de manière similaire, nous observons également des oscillations de courte période, mais pas d'oscillations sur des temps longs, signature de la structuration en nano-colonne. La période mesurée est de $0.70 \pm 0.05 \text{ ps}$, en parfait accord avec celle de nanosphères dans une matrice d'alumine $T_{sph, Al_2O_3}^{resp}(D = 2.7 \text{ nm}) = 0.68 \text{ ps}$ (inférieure à celle calculée pour une sphère libre : $T_{sph}^{resp}(D = 2.7 \text{ nm}) = 0.82 \text{ ps}$). Ceci confirme l'impact de la matrice sur ces mesures et renforce donc l'hypothèse d'une nanostructuration résiduelle.

Ces expériences résolues en temps permettent aussi d'estimer le temps d'amortissement des modes observés. Pour le mode de respiration, nous obtenons un temps proche de 1 ps pour l'ensemble des nano-colonnes (figure 2.43). Les fluctuations observées peuvent provenir, outre les erreurs de mesure, des différences de diamètres moyens entre les échantillons (contribution homogène) ou des différences entre leurs distributions (contribution inhomogène).

Comme cela a été montré dans les sphères, nous pouvons estimer la variation en taille du temps des pertes d'énergie du nano-objet vers l'environnement (élargissement homogène) en supposant ici aussi qu'il est proportionnel au rapport entre l'énergie stockée dans le système et le flux d'énergie à travers sa surface [66]. L'énergie stockée dans un cylindre de longueur L et de diamètre D est proportionnelle à son volume $\left(\frac{\pi D^2 L}{4}\right)$. Pour le mode de respiration, nous pouvons supposer que l'énergie est perdue via la surface latérale de la colonne, c'est-à-dire à travers une surface (πDL) . Par conséquent, le temps d'amor-

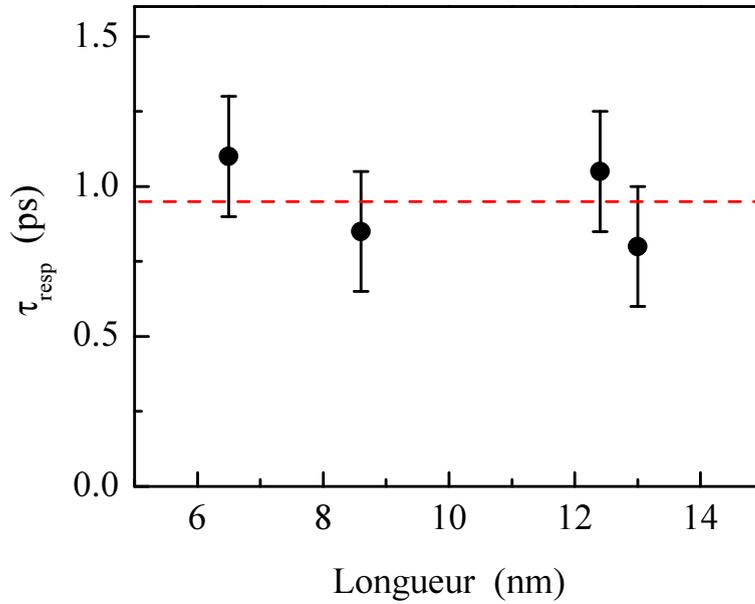


FIG. 2.43: Temps d'amortissement du mode de respiration τ_{resp} mesuré dans des nano-colonnes d'argent de diamètre $D = 2.4 \text{ nm}$ de différentes longueurs. Les tirets représentent la moyenne de ces données.

tissement du mode de respiration est proportionnel à D ($\tau_{resp} \propto D/4$) et indépendant de la longueur du cylindre, en accord avec les résultats expérimentaux pour l'absence de dépendance en L (figure 2.43).

Pour le mode de vibration extensionnel, une analyse qualitative similaire indique que son amortissement homogène est proportionnel à la longueur du cylindre : $\tau_{ext} \propto L/2$ (le flux d'énergie étant dans ce cas $\propto \pi D^2/2$). L'ajustement des signaux expérimentaux nous a permis d'estimer le temps d'amortissement dans les nano-colonnes de longueur $L = 6.5$, 12.4 nm et 13 nm à $\sim 4 \text{ ps}$, $\sim 6 \text{ ps}$ et $\sim 11 \text{ ps}$, respectivement. L'augmentation du temps d'amortissement avec L ainsi que sa plus grande valeur pour le mode extensionnel que pour le mode de respiration sont en bon accord avec le modèle simple du flux d'énergie à travers les surfaces. Il est à noter que le rapport τ_{ext}/τ_{resp} est alors donné par $2L/D$, ce qui est consistant avec les valeurs expérimentales. Ces premiers résultats suggèrent un amortissement dominé par les effets homogènes.

Des mesures complémentaires sont cependant à envisager, notamment en améliorant la sensibilité expérimentale au mode de vibration, soit en réalisant des mesures en fonction de la longueur d'onde de sonde, soit en exploitant la résonance plasmon longitudinale. De telles mesures peuvent être réalisées en inclinant l'échantillon afin d'accéder à cette résonance. L'impact du possible couplage entre les colonnes reste également à analyser.

2.2.4 Oscillations acoustiques de nanoparticules coeur-couronne Or-Argent

Pour mettre en avant la sensibilité des modes acoustiques à la nanostructuration, nous avons étudié les modes de vibration acoustiques de nanoparticules bi-métalliques Or-Argent de type coeur-couronne (§ 1.5.3), dont nous avons étudié la dynamique électronique précédemment (§ 2.1.3.a). Des études similaires ont déjà été réalisées dans des agrégats ayant un coeur en or et une couronne en plomb [114, 115], ou un coeur diélectrique et une couronne en or [116]. Les résultats n'ayant cependant pas pu être comparés qualitativement aux modèles théoriques.

Comme la détection des modes acoustiques est plus aisée au voisinage de la résonance plasmon de surface de la nanoparticule, nous avons adapté la longueur d'onde du faisceau à sa position spectrale. L'échantillon $Au_{10}Ag_{90}$ a été étudié avec le système expérimental permettant d'utiliser des impulsions sonde dans le bleu (430 nm) car sa RPS se situe autour de 412 nm, alors que pour l'échantillon $Au_{35}Ag_{65}$, nous avons utilisé le dispositif expérimental accordable en longueur d'onde basé sur l'oscillateur Mira, afin de sonder à 490 nm au voisinage de la RPS centrée à 512 nm (figure 1.30). Dans les deux

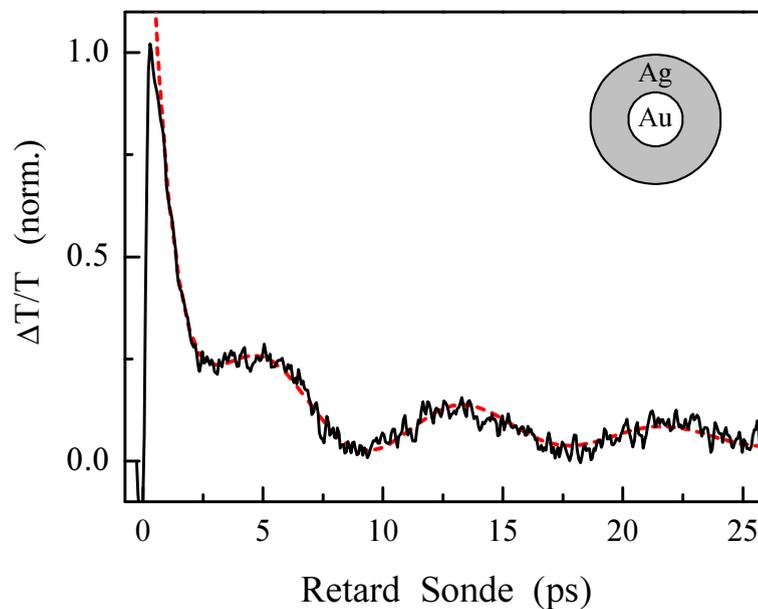


FIG. 2.44: Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ mesuré dans des nanoparticules coeur-couronne Or-Argent $Au_{10}Ag_{90}$ de diamètre total moyen $D = 33\text{nm}$ (trait plein). Un ajustement obtenu en utilisant l'équation 2.58 est également présenté (pointillés).

cas, la longueur d'onde de la pompe est le double de la sonde, c'est la longueur d'onde fondamentale du laser avant doublage de fréquence (§ 1.4.2).

La figure 2.44 présente la variation relative de transmission $\Delta T/T$ mesurée dans l'échantillon $Au_{10}Ag_{90}$. La partie oscillante du signal est ajustée avec la fonction suivante :

$$R(t) = A \exp(-t/\tau) \cos(2\pi t/T_{osc} - \phi) \quad (2.58)$$

Cela nous a permis d'extraire une période de 8.5 ps. Cette valeur est inférieure à celle attendue pour une nanoparticule sphérique de même diamètre (33 nm) constituée de métal pur : 10.0 ps pour de l'argent et 10.9 ps pour de l'or. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'échantillon $Au_{35}Ag_{65}$, la période étant alors de 6.2 ps. Ces résultats sont corroborés par une analyse par transformée de Fourier qui nous permet d'extraire la fréquence des oscillations : 0.150 THz pour $Au_{10}Ag_{90}$ et 0.115 THz pour $Au_{35}Ag_{65}$ (figure 2.45).

Ces périodes de vibration sont en excellent accord avec une simulation numérique développée par T. Shahbazyan ⁶ (Jackson State University), calculant la dépendance de la période du mode fondamental de vibration d'un composé coeur-couronne, en fonction de

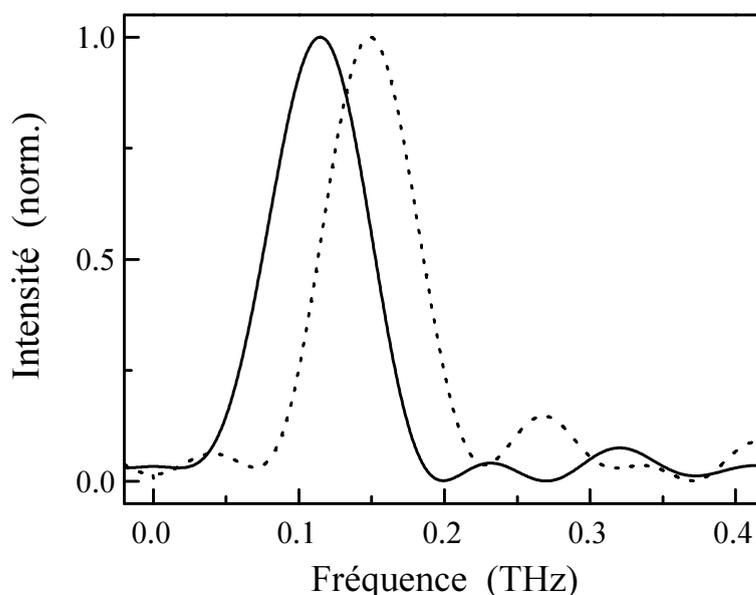


FIG. 2.45: Transformée de Fourier Rapide (FFT) de la partie oscillante du signal $\Delta T/T$ mesurée dans des nanoparticules coeur-couronne Au-Ag de diamètre moyen total 33 nm (trait plein) et 21 nm (pointillés).

⁶http://msp.jsums.edu/personnel/show_faculty.php?FirstName=Tigran&LastName=Shahbazyan

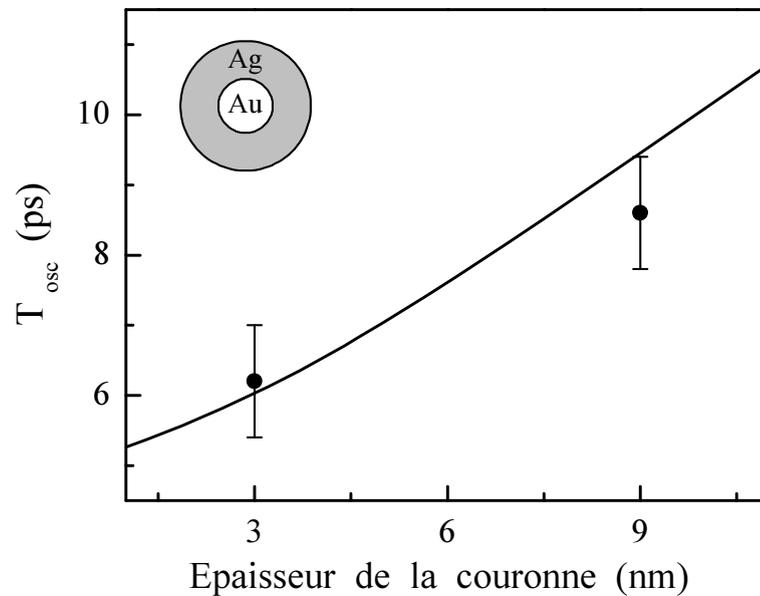


FIG. 2.46: *Période de vibration mesurée dans des composés coeur-couronne Or-Argent en suspension colloïdale ayant un coeur d'or de 15 nm de diamètre et une couronne d'argent d'épaisseur 3 et 9 nm (●). Le trait plein représente le résultat obtenu par une résolution numérique.*

l'épaisseur de la couronne d'argent pour un coeur d'or de 15 nm de diamètre (figure 2.46). Ces résultats et simulations sont également en très bon accord avec ceux obtenus par la résolution analytique des deux cas limites (rayon du coeur ou d'une couronne grand devant l'autre) [115]. Ce très bon accord, comparé aux résultats précédents, est relié à la qualité des échantillons synthétisés et en particulier à la croissance quasi-épitaxiale de la couronne d'argent sur le coeur d'or (figure 1.29).

Pour souligner l'impact de la nanostructuration, nous avons représenté les périodes calculées en fonction du rapport R_1/R_2 , R_1 étant le rayon du coeur et R_2 celui de l'ensemble (figure 2.47). Nous observons qu'entre les deux rapports correspondant à une sphère mono-métallique, la période passe par un minimum pour une valeur R_1/R_2 proche de 0.6. Notre échantillon de rayon externe 16.5 nm correspond à un rapport R_1/R_2 de 0.45, une zone où la période est réduite par rapport à un système mono-métallique, en accord avec les résultats expérimentaux.

Ce comportement est très différent de celui observé pour les interactions électrons-réseau pour lesquelles un comportement « moyen » a été mis en évidence. Comme pour les propriétés optiques, la réponse acoustique est très sensible à la forme et à la structure des nanoparticules.

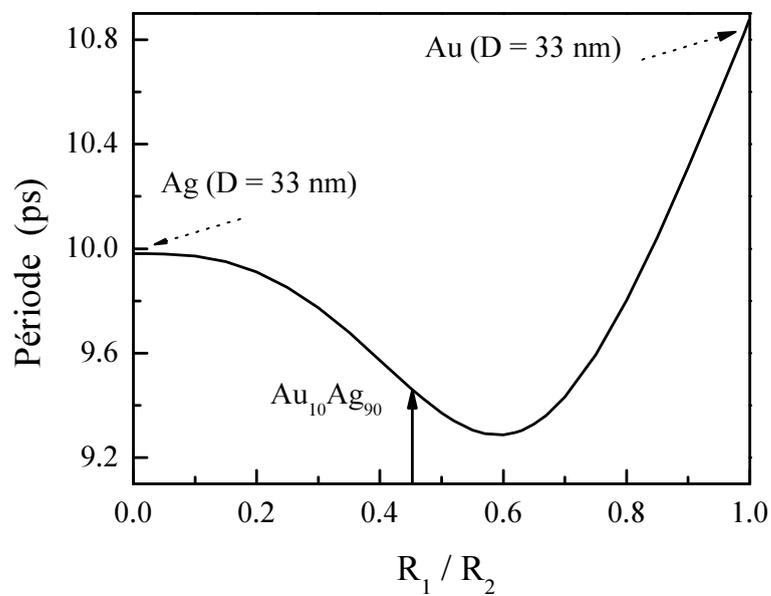


FIG. 2.47: Période du mode fondamental de vibration d'une sphère coeur-couronne Or-Argent de diamètre total 33 nm en fonction du rapport des rayons R_1 et R_2 , R_1 étant le rayon du coeur et R_2 celui de l'ensemble.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés dynamiques (électroniques et vibrationnelles) de nano-objets de différentes tailles, formes et structures en réalisant des expériences de spectroscopie pompe-sonde résolues en temps à l'échelle femtoseconde.

Nous avons dans un premier temps étudié la dynamique du transfert d'énergie entre électrons et réseau dans divers systèmes métalliques de taille supérieure à quelques nanomètres. Dans le régime d'excitation dit de faible perturbation, en accord avec le modèle à deux températures, nous avons observé une décroissance mono-exponentielle de l'énergie électronique. Ceci nous a permis d'extraire le temps τ_{e-ph} caractéristique du transfert d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau et donc des informations sur le couplage électrons-modes de vibration. Nous avons tout d'abord complété l'étude de l'impact du confinement sur ce couplage dans les métaux nobles en étudiant le cuivre [61]. Une accélération des échanges d'énergie pour des diamètres inférieurs à 10 nm a été mise en évidence, de manière analogue à ce qui avait été observé dans l'or et l'argent. Cette accélération a été associée à une modification de l'écrantage de l'interaction coulombienne au voisinage des surfaces, par analogie avec le modèle utilisé pour interpréter la dépendance en taille des interactions électrons-électrons [55], mais une modélisation plus complète reste à réaliser.

Ces études ont été étendues aux agrégats de petite taille ($D < 2\text{ nm}$) dans le cas de l'argent. Contrairement aux résultats du modèle à deux températures, et à ce qui est observé dans des nanoparticules de 9 nm, la dynamique des échanges reste mono-exponentielle dans les agrégats de petite taille, à fort taux d'excitation. Le temps de perte d'énergie mesuré augmente par rapport à des agrégats de quelques nanomètres ($\geq 3\text{ nm}$). Les forts effets quantiques affectant les états électroniques pour les petites tailles sont probablement responsables de ce comportement. Des études systématiques sur des échantillons d'argent et d'or très monodisperses de diamètre moyen compris entre 1 nm et 3 nm vont être entreprises pour analyser ces systèmes pour lesquels l'interprétation de type « petit solide » utilisée jusqu'ici n'est plus valable.

L'impact des effets de structure a été abordé en élargissant ce type de mesures aux composés bi-métalliques : alliages Or/Argent et ségrégués Or/Argent et Nickel/Argent. Pour les systèmes Or/Argent, nous avons observé un comportement moyen, pondéré par leur composition. Le désordre et la structuration jouent des rôles mineurs, l'or et l'argent ayant des paramètres structurels très proches. Pour le composé ségrégué Nickel/Argent, un comportement plus complexe, non-linéaire avec la composition a été observé. L'oxyda-

tion et la modification de la structure de bandes électroniques ne semblent pas être responsables de cet effet dont nous n'avons pas compris l'origine. Des expériences complémentaires sur des films bi-couches Nickel/Argent sont envisageables afin de tester l'effet d'injection de spin.

Nous avons ensuite étudié les oscillations cohérentes de nano-objets métalliques de différentes formes et structures. Dans les nano-prismes fabriqués par nano-lithographie sur un substrat, nous avons observé différents modes de vibration correspondant à des mouvements dans le plan et hors du plan de lithographie. Nous avons également mené une étude conjointe de paires de nano-prismes uniques et mis en évidence le rôle important de la contribution inhomogène à l'amortissement. La comparaison détaillée de ces résultats avec un modèle théorique nous a permis de mettre en évidence le fort découplage mécanique entre les nano-prismes et le substrat ainsi que de donner une interprétation plus précise des résultats précédents.

Nous avons étendu ces études aux modes de respiration et d'élongation de nanocolonnes en matrice d'alumine. Leurs dépendances ont pu être vérifiées expérimentalement et comparées à un modèle théorique. Ces études nous ont permis d'extraire des informations structurales sur les nanocolonnes, indiquant un « effet mémoire » de la méthode de synthèse.

L'impact de la structure sur les modes de vibration a été confirmé dans le cas de nano-systèmes coeur-couronne bi-métalliques. Nous avons mis en évidence les effets de la structuration sur les propriétés mécaniques de ces nano-objets. Une extension à des systèmes mixtes de type coeur métal/couronne diélectrique [132], pour lesquels un découplage des deux matériaux devrait être important, serait particulièrement intéressante.

Chapitre 3

Etude femtoseconde de l'ordre local et des non-linéarités des verres

Introduction

L'étude théorique et expérimentale des propriétés physiques des verres présente de nombreux intérêts à la fois théoriques et fondamentaux. Elle est également motivée par des enjeux scientifiques et technologiques tels que le développement des lasers de puissance, l'endommagement optique [133] et le développement des fibres optiques [134, 135]. Leurs propriétés optiques non-linéaires font largement partie du vaste intérêt que les verres suscitent à l'heure actuelle, notamment pour les applications en optique laser. Cependant, ces matériaux ont des structures très complexes, qui se reflètent sur leurs propriétés et dont la description est encore partielle. Les techniques de spectroscopie optique (Raman, absorption, spectroscopies non-linéaires, ...) constituent des moyens d'étude très utilisés. La spectroscopie résolue en temps, peu utilisée jusqu'à présent, se révèle être un outil performant.

Nous rappellerons dans un premier temps quelques propriétés des verres (optiques, structurales, vibrationnelles) puis nous présenterons les échantillons que nous avons étudiés (§ 3.1). Ensuite, nous détaillerons la technique de spectroscopie Raman impulsionnelle qui nous a permis de réaliser une étude des modes de vibration dans les verres, reliés à leur structure locale (§ 3.2). La bonne résolution temporelle ($< 20fs$) et la très grande sensibilité de notre système expérimental (niveau de bruit de la variation relative de transmission de l'ordre de 10^{-7}) nous ont permis d'observer la vibration des modes dus à l'organisation locale dans la silice normale et densifiée [136], ainsi que dans de l'oxyde de germanium [137]. Enfin, nous présenterons une technique de mélange à deux

ondes qui nous a permis d'étudier la réponse non linéaire de type Kerr dans SF₆ et SiO₂ (§ 3.3.2). Nous avons étudié la réponse optique non-linéaire ultra-rapide de ces verres afin d'extraire des informations sur les contributions non-instantanées de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3. Nous avons notamment mis en évidence le changement de l'origine physique de la contribution non-instantanée en faisant varier la durée des impulsions [138].

3.1 Généralités sur les verres

3.1.1 Propriétés physiques des verres

3.1.1.a Qu'est ce qu'un verre ?

Définition d'un verre, transition vitreuse

Il existe plusieurs définitions du *verre* : une définition opérationnelle (« un verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé ») et une définition structurale (« un verre est un solide non cristallin »). Ces deux définitions sont cependant imparfaites : la première est trop réductrice (il existe d'autres procédés de fabrication) et la seconde non réciproque (tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre). La grande spécificité des verres est due à leur changement d'état thermodynamique liquide-solide : ils subissent une transition qui n'a pas les mêmes caractéristiques que la transition liquide-solide menant à l'état cristallin. Leur transition, nommée *transition vitreuse*, peut s'obtenir en refroidissant rapidement un liquide (on parle de *trempe*). En jouant sur la cinétique, on empêche la croissance de cristaux et l'on peut obtenir un solide avec une organisation atomique semblable à celle d'un liquide. Il s'agit d'un état de la matière particulier : *l'état vitreux*.

L'observation de la variation du volume spécifique V et de la chaleur spécifique C_p en fonction de la température, est représentative de la transition vitreuse (figure 3.1). On constate une variation continue de V et C_p lors de la transition liquide-verre, transition qui a lieu à une température T_g inférieure à la température de fusion T_{fusion} . Cette transition est similaire à une transition du second ordre alors que la transition liquide-cristal est une transition du premier ordre. Cependant, la transition vitreuse ne peut être considérée comme transition du second ordre au sens propre car elle dépend de la vitesse de refroidissement et présente un cycle d'hystérésis [139]. La température de transition vitreuse n'est donc pas univoque : elle augmente avec la vitesse de trempe, on parle plutôt d'intervalle de transition vitreuse. Pour la silice fondue SiO₂, cet intervalle est compris entre 1500 K et 2000 K.

La définition du verre que nous retiendrons finalement est la suivante : « Un verre est un solide non cristallin pouvant subir le phénomène de transition vitreuse ».

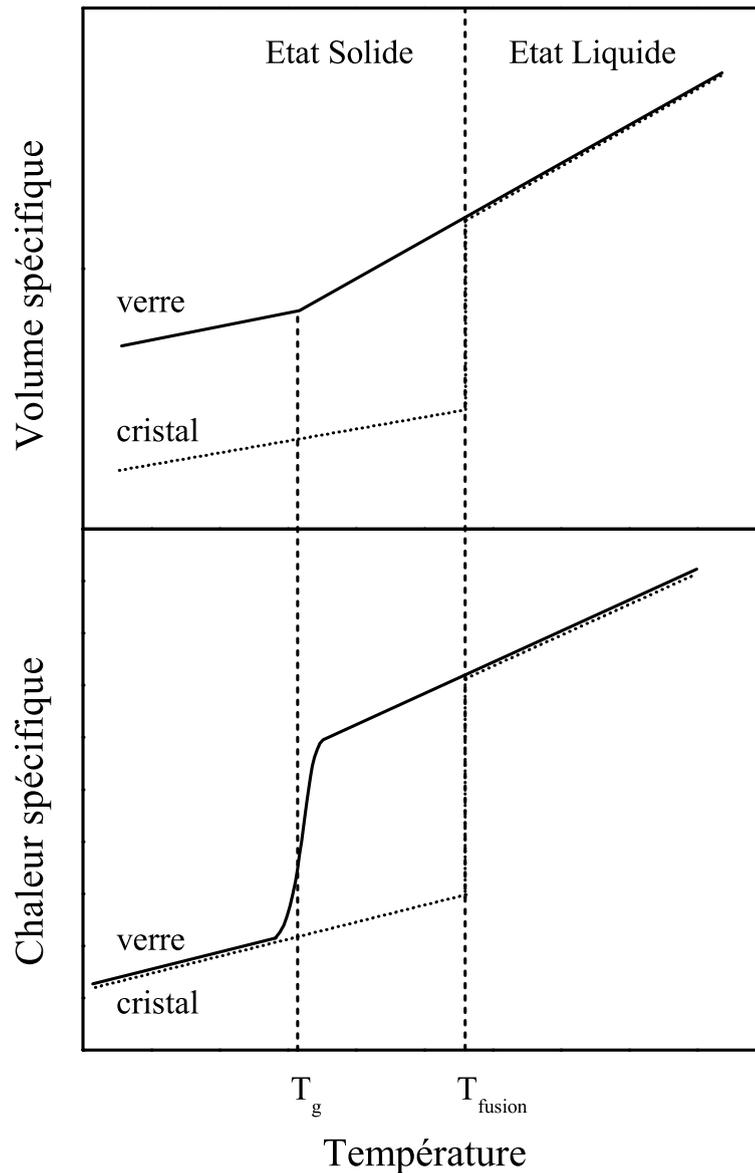


FIG. 3.1: Variation schématique du volume spécifique et de la chaleur spécifique avec la température pour un cristal (pointillés) et un verre (trait plein). La température de fusion du cristal et la température fictive de vitrification sont repérées par des tirets verticaux.

Procédés de fabrication d'un verre

Il existe de nombreuses techniques expérimentales permettant de mettre en oeuvre ce processus de transition vitreuse [140]. La formation d'un verre à partir d'une phase liquide

s'obtient en réalisant une trempe en deçà de la température de fusion du mélange initial. On peut également obtenir un verre à partir d'une phase liquide par des réactions de polymérisation, de précipitation ou par évaporation.

L'autre catégorie de procédés de fabrication est la formation à partir d'une phase gazeuse. L'évaporation sous vide d'un solide peut former un verre en se condensant sur un substrat froid. Des techniques de pulvérisation d'ions sont également utilisées. Il est aussi possible d'envisager l'utilisation de dépôts réactifs, comme la technique de Dépôt Chimique de Vapeurs (« Chemical Vapor Deposition » : CVD) qui consiste à provoquer une réaction chimique entre des vapeurs d'halogénures ($SiCl_4$, $GeCl_4$) et de l'oxygène au voisinage d'un substrat : $SiCl_4 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2Cl_2$.

3.1.1.b Ordre dans les verres

Echelles d'ordre dans les verres

Contrairement aux solides cristallins, les solides amorphes ne comportent pas d'ordre à longue distance [140]. La structure d'un solide amorphe se caractérise par la présence de plusieurs échelles d'ordre [141, 142]. Les principaux verres étudiés ici ont une composition de type AX_2 où chaque atome A est entouré de 4 atomes X, formant une structure tétraédrique (figure 3.2).

L'ordre à petite échelle (« Short-Range Order » : SRO) caractérise l'environnement proche de chaque constituant atomique, chaque voisin (et son environnement) étant considéré semblable aux autres. L'angle intertétraédral θ ainsi que la distance inter-atomique $A - X$ notée r sont des paramètres propres au SRO. Par contre, l'angle diédral δ , n'appartient pas au SRO. L'agencement des différentes structures tétraédrales correspond à une organisation sur une échelle plus grande que l'on appelle ordre à échelle intermédiaire (« Intermediate-Range Order » : IRO). Cet ordre est à considérer dans les matériaux amorphes et en particulier quand il n'y a pas de symétrie parfaite dans la distribution spatiale des entités AX_4 . La dimension caractéristique du SRO est de l'ordre de 5 Å, celle de l'IRO de l'ordre de 10 Å.

Les données expérimentales concernant ces paramètres géométriques sont résumées dans le tableau 3.1. L'angle intertétraédral moyen donné, relatif aux liaisons $Si - O - Si$, est une valeur moyenne mesurée. La détermination de sa distribution ainsi que sa valeur locale dans certaines structures particulières sont nécessaires à la compréhension de l'IRO. L'angle $O - Si - O$, c'est à dire l'angle tétraédral ϕ , est très proche de 109.5 °, les tétraèdres étant presque parfaits.

L'ordre à longue échelle (« Long-Range Order » : LRO) correspond à la possibilité

de répétitions de l'IRO, pouvant donner naissance à une périodicité s'étendant sur une grande échelle. On parle alors de microcristaux de verres [143].

Enfin, l'ordre à échelle globale (« Global-Range Order » : GRO) caractérise l'organisation à l'échelle macroscopique. Cet ordre est une sorte de rupture du LRO, car autrement, la structure du verre serait cristalline. Le GRO régit des propriétés telles que l'homogénéité et l'isotropie du verre.

Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons principalement au SRO et à l'IRO.

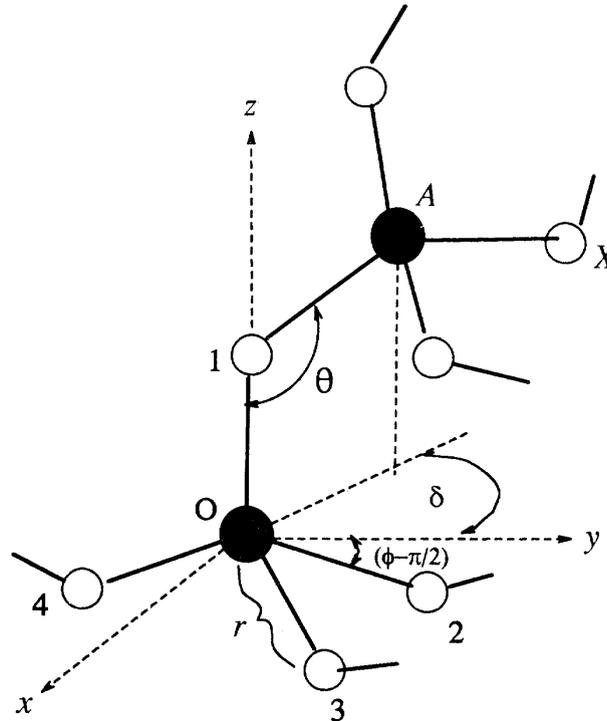


FIG. 3.2: Structure moléculaire d'un verre tétraédrique de type AX_2 . L'angle intertétraédral θ , l'angle diédral δ ainsi que la distance inter-atomique $A - X$ notée r sont représentés. Source : [142]

	SiO_2	GeO_2
r	1.61 Å	1.74 Å
θ_{exp}	151 °	133 °

TAB. 3.1: Données expérimentales pour SiO_2 et GeO_2 . Source : [144, 145]

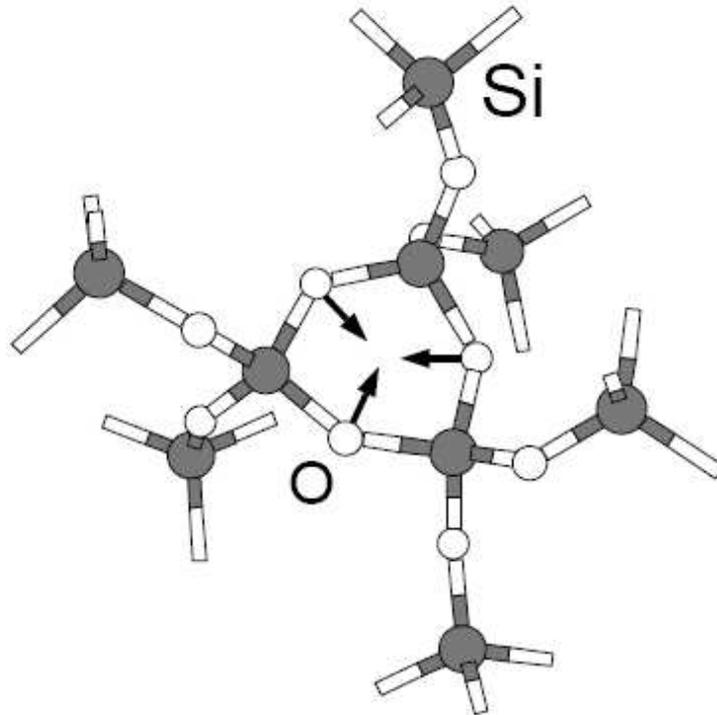


FIG. 3.3: Représentation schématique d'un anneau contenant 3 atomes de Si. Les flèches indiquent le déplacement des atomes d'oxygène du mode de respiration. Source : [144]

Ordre à échelle intermédiaire : modèle des anneaux plans

Le premier modèle décrivant l'organisation structurale des verres est le modèle du *réseau continu aléatoire* (« Continuous Random Network » : CRN) proposé en 1932 par Zachariasen [146]. Il décrit le verre comme un arrangement aléatoire d'unités structurales élémentaires (les tétraèdres SiO_4 dans le cas de la silice) devant respecter les règles élémentaires de cristallographie. Les unités tétraédriques élémentaires se couplant aléatoirement pour former un réseau continu, il peut arriver que se forment des chemins fermés que l'on identifie comme étant des anneaux (figure 3.3).

Ces structures en anneaux font partie de l'IRO. On nomme ces anneaux par le nombre d'atomes de silicium qu'ils comportent : les anneaux que nous allons principalement étudier par la suite dans la silice sont les anneaux de 3 et de 4 atomes de silicium. On peut noter ici que le modèle CRN postule que la distribution de l'angle diédral δ est aléatoire. Cependant, des études plus récentes ont prouvé que la distribution de cet angle n'est pas aléatoire mais qu'elle pouvait être localement constante dans les anneaux [142]. Un grand intérêt est porté à l'étude de ces anneaux car ils constituent l'élément majeur de

l'IRO qui reste une échelle cruciale pour la compréhension des verres. En effet, c'est principalement à cette échelle que se différencient les cristaux des amorphes (entre 1 et 10 nm). Cette échelle est difficilement accessible par les techniques d'étude structurale (diffraction de neutrons, de rayons X) usuellement appliquées à l'étude des cristaux. Appliquées aux matériaux amorphes, elles donnent essentiellement des informations sur le SRO [147, 148].

Les modes vibrationnels des matériaux étant très sensibles à la périodicité et la présence de défauts, les spectroscopies associées sont une source d'information très importante. C'est particulièrement le cas de la spectroscopie Raman spontanée ainsi que la technique de diffusion Raman impulsionnelle que nous avons utilisée, certaines caractéristiques vibrationnelles étant directement reliées à l'ordre local.

Propriétés optiques

Les verres sont des matériaux qui se prêtent très bien à une utilisation en optique grâce à leur isotropie, à leur degré d'homogénéité élevé et à la grande plage d'adaptabilité de leurs caractéristiques via la variation de leur composition. Les propriétés optiques linéaires des verres, l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption κ ainsi que leurs évolutions dans le domaine UV-visible sont les caractéristiques principales pour l'utilisation des verres en optique linéaire.

En optique non-linéaire, le tenseur de susceptibilité Kerr non-linéaire $\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega)$ est un paramètre clef d'un verre car il gouverne la propagation des faisceaux laser, influence la distorsion du front d'onde, la formation et la propagation de solitons ainsi que l'endommagement optique. Le développement des lasers de très haute puissance en fait un objet d'étude de choix notamment afin d'optimiser les composants optiques de haute puissance. Durant les dix dernières années, de nombreuses études ont cherché à élucider les processus physiques à l'origine de cette non-linéarité. Les électrons et les noyaux contribuent tous deux à cette non-linéarité. Bien que la contribution nucléaire soit généralement faible [149, 150], elle joue un rôle important dans les interactions entre lumière et matière, ce qui motive les recherches dans le domaine. Cependant, la détermination expérimentale de la contribution nucléaire est assez ardue, et il faut faire appel à plusieurs types de mesures pour l'extraire.

A priori, le tenseur $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega, -\omega, \omega)$ compte 81 termes. Pour des matériaux isotropes tels que les verres, ce tenseur ne compte que trois composantes indépendantes ; de plus, les fréquences optiques étant en général loin des résonances électroniques (~ 9 eV dans la silice), le tenseur n'a que deux composantes indépendantes : $\chi_{xxxx}^{(3)}$ et $\chi_{xyyx}^{(3)}$. Les contributions électroniques et nucléaires n'ayant pas la même symétrie, nous pouvons aller

plus loin dans la simplification en les séparant : $\chi^{(3)} = \chi^{(3),e} + \chi^{(3),n}$ [149, 150]. Pour un processus purement électronique, Kleinman a montré que le rapport des composantes isotrope et anisotrope valait 3 : $R_e = \chi_{xxxx}^{(3),e} / \chi_{xyyx}^{(3),e} = 3$ [151], ce qui a d'ailleurs été vérifié expérimentalement dans les gaz [152]. Par contre, la contribution nucléaire n'a pas la même propriété de symétrie et $R_n = \chi_{xxxx}^{(3),n} / \chi_{xyyx}^{(3),n}$ dépend alors du matériau et notamment de ses propriétés vibrationnelles. L'étude de ces propriétés a été réalisée avec la technique de mélange à deux ondes qui est décrite au paragraphe § 3.3.1.

3.1.1.c Spectre Raman et modes locaux dans les verres

La spectroscopie Raman spontanée permet d'obtenir des informations sur la structure de la matière. Dans le cas des cristaux, la lumière diffusée a des longueurs d'onde bien déterminées en raison du caractère cristallin et organisé ; on repère ainsi aisément dans les spectres Raman de cet état de la matière des raies fines (de l'ordre de quelques cm^{-1} à quelques dizaines de cm^{-1}). Par contre, pour les matériaux amorphes qui ne présentent pas d'ordre à longue distance, le spectre de vibration est constitué de bandes larges reflétant le désordre structural. Cependant, on peut observer des raies étroites dans certains matériaux amorphes (avec des largeurs de quelques dizaines de cm^{-1}) comme SiO_2 ou B_2O_3 . Ces raies fines ne peuvent pas être interprétées en termes de vibrations du réseau par un modèle CRN car la largeur des raies calculées sont alors d'un ordre de grandeur au delà de l'observation.

Cas de la silice

La figure 3.4 présente un spectre Raman de la silice vitreuse. Entre 200 et 600 cm^{-1} se trouve une bande large communément appelée « bande R ». Elle est centrée vers 430 cm^{-1} et sa largeur totale est d'environ 250 cm^{-1} . Elle est associée aux vibrations symétriques (le long de la bissectrice) des atomes d'oxygène dans les liaisons $Si - O - Si$ dans l'ensemble du matériau [153]. Entre 490 et 610 cm^{-1} , nous observons distinctement deux raies appelées D_1 et D_2 . La raie D_1 à 495 cm^{-1} a une largeur d'environ 20 cm^{-1} alors que la raie D_2 à 605 cm^{-1} a une largeur d'environ 30 cm^{-1} . L'origine de ces deux raies a longtemps été le sujet de discussions : ces deux modes ont longtemps été appelés « modes de défaut » car leur origine restait inexpliquée par les modèles CRN. Galeener a proposé une explication à partir des anneaux composés de 3 et 4 atomes de silicium : il associa ces pics aux modes de respiration des anneaux dont une représentation est donnée sur la figure 3.2 [11, 154, 155]. Cette hypothèse a longtemps été réfutée par Phillips qui considérait que la vibration de telles petites structures noyées dans le réseau était

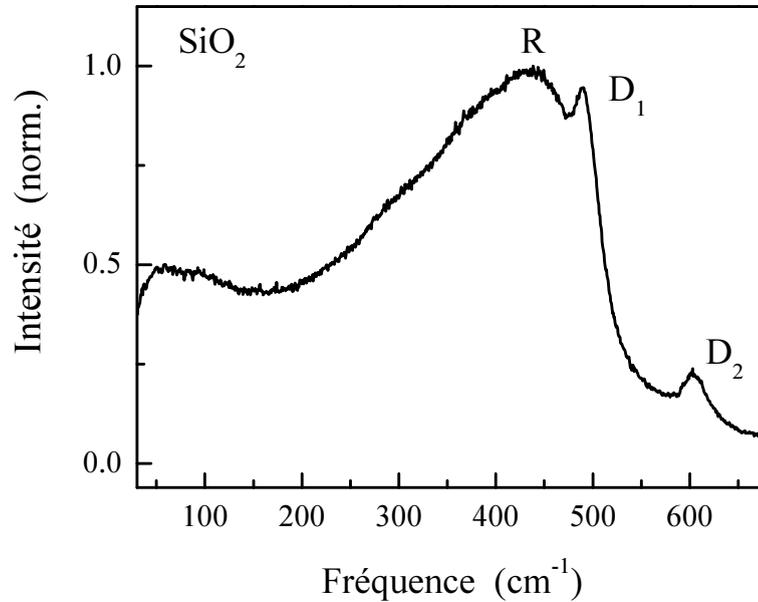


FIG. 3.4: Spectre Raman d'un verre de silice de densité normale ($\rho = 2.20 \text{ g.cm}^{-3}$) entre 30 cm^{-1} et 680 cm^{-1}

contraire au principe d'incertitude de Heisenberg [156–158]. Il a ensuite été prouvé que de telles structures régulières en anneau pouvaient être faiblement couplées au reste du réseau désordonné et ainsi donner naissance à des modes de vibration relativement fins [159]. Les pics D_1 et D_2 ont ainsi été respectivement associés aux modes de vibration symétriques des atomes d'oxygène dans des anneaux de 4 et de 3 atomes de silicium. La position et la largeur de ces deux modes ont été largement étudiées après bombardement de neutrons, changement de température fictive et substitution isotopique des constituants (Si^{18}O_2 , $^{30}\text{SiO}_2$) [153, 160, 161]. Le modèle des anneaux a permis d'expliquer les décalages observés systématiquement. De plus, de récents calculs *ab-initio* ont définitivement mis fin aux incertitudes pesant sur le rôle des anneaux dans les propriétés vibrationnelles [162–164].

La dépendance énergétique de la liaison $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ en fonction de l'angle θ pour une configuration en anneaux a été étudiée par Barrio *et al* [142]. Cette étude montre que l'énergie minimale est obtenue pour la valeur $\langle \theta \rangle = 150^\circ$ (figure 3.5). Des arguments géométriques simples montrent que des anneaux plans réguliers contenant n atomes Si ont un angle intertétraédral, $\theta_n = 360(1 - 1/n) - \phi$. Les anneaux plans contenant 3 atomes Si ont donc un $\theta_3 = 130.5^\circ$ inférieur à la valeur thermodynamiquement stable pour la liaison, $\langle \theta \rangle$. Pour une géométrie pliée, l'angle est encore inférieur : la structure plane est donc favorisée lors de la synthèse du verre. L'énergie de liaison peut être minimisée en cassant

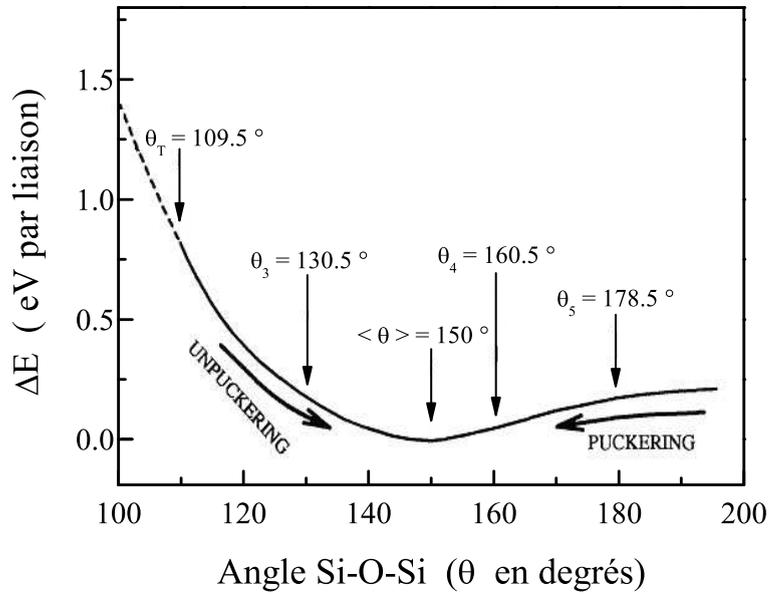


FIG. 3.5: *Dépendance énergétique d'un pont Si – O – Si en fonction de l'angle intertétraédral θ . Les angles correspondant aux anneaux plans réguliers constitués de n atomes de Si sont représentés (θ_i) ainsi que l'angle d'énergie minimale $\langle \theta \rangle$. Les flèches suivant la courbe représentent les tendances d'une diminution énergétique et la signification géométrique pour l'anneau (« puckering » pouvant se traduire par pliage, « unpuckerung » correspondant à un dépliage, c'est-à-dire à un aplanissement de l'anneau.)*
Source : [142]

une liaison, ce qui correspond à la cassure d'un anneau, mais la valeur de l'énergie de liaison et les facteurs cinétiques limitent l'occurrence de cette possibilité. Les anneaux constitués de 3 atomes de Si ont donc à priori tous une structure plane dans la silice.

Les anneaux plans constitués de 4 atomes de Si ont un angle $\theta_4 = 160.5^\circ$, supérieur à la valeur minimisant l'énergie de liaison. Un anneau ayant un défaut de planéité, c'est à dire ayant un angle θ inférieur à θ_4 , minimise son énergie. De plus, la proximité de θ_4 et $\langle \theta \rangle$ favorise le pliage des anneaux de 4 atomes de Si. Les anneaux de ce type ne sont donc pas tous plans, mais optent pour des conformations de type bateau ou chaise, avec des angles de déviation au plan pouvant aller jusqu'à 50° pour le cas extrême $\theta = 150^\circ$ [142].

La faible largeur spectrale des modes D_1 et D_2 a été associée à un faible couplage avec leur environnement [159]. Pour réaliser cette condition, le mouvement des atomes d'oxygène ne doit pas induire de vibration des atomes de silicium de l'anneau, ce qui est

possible si la somme des forces appliquées à ces derniers est nulle (une force centrale exercée par les atomes d'oxygène et une force non centrale exercée par leurs liaisons avec l'extérieur). Barrio *et al* ont montré que dans le cas des anneaux plans de 3 atomes de *Si*, cette condition était possible pour des valeurs de potentiels d'interaction raisonnables et que l'intervalle correspondant aux limites acceptables des potentiels donne une estimation correcte de la largeur du mode [142]. En comparaison, pour un réseau aléatoire de type CRN, c'est-à-dire avec des distributions angulaires aléatoires, les largeurs calculées surestiment largement la réalité. Une étude similaire menée sur les anneaux à 4 atomes de *Si* réguliers plans ou déformés suivant différentes conformations (de type chaise, bateau, ...) a également montré que les valeurs des potentiels permettant un découplage parfait sont tout à fait envisageables et que l'intervalle correspondant aux limites acceptables des potentiels donne une estimation correcte de la largeur mesurée. Il existe donc des structures locales ayant des caractéristiques géométriques particulières, découplées de leur environnement, dont les vibrations sont visibles en spectroscopie Raman.

La concentration d'anneaux dans la silice, ou plus précisément la fraction des atomes d'oxygène appartenant à une structure en anneau, est un paramètre crucial de l'IRO. De nombreuses estimations ont été réalisées, parfois contradictoires. Nous considérerons par la suite les valeurs récentes du groupe de A. Pasquarello, calculées ab-initio à partir de spectres Raman expérimentaux : 0.22 % des atomes d'oxygène appartiennent à des anneaux de 3 atomes de *Si* et 0.36 % à des anneaux de 4 atomes de *Si* [163].

L'étude des modes D_1 et D_2 peut donc apporter des informations sur la nature et la concentration des anneaux de 3 et 4 atomes de *Si*, qui sont relatifs à un ordre local à l'échelle nanométrique.

Cas de l'oxyde de germanium

La figure 3.6 représente le spectre Raman d'un verre d'oxyde de germanium. Entre 370 et 500 cm^{-1} se trouve une bande assez large centrée vers 415 cm^{-1} avec une largeur totale d'environ 90 cm^{-1} . Elle est associée aux vibrations symétriques (le long de la bissectrice) des atomes d'oxygène dans les liaisons $Ge - O - Ge$ dans l'ensemble du matériau [165]. De part et d'autre de ce pic principal, nous observons deux pics. Le pic X_1 centré à 345 cm^{-1} est nettement visible alors que la petite bosse X_2 située vers 525 cm^{-1} est relativement noyée dans la bande large.

Comme pour la silice, la bande large est bien décrite par le modèle CRN contrairement aux signatures fines du spectre Raman. Ces deux raies ont également fait l'objet de nombreuses discussions qui sont toujours d'actualité. L'hypothèse de la contribution des anneaux de 3, 4 et 5 atomes de germanium a également été proposée, ainsi que des analogies

avec la silice : le pic X_2 a souvent été nommé D_2 sans preuve irréfutable de son origine. Une récente étude *ab-initio* a prouvé que le pic X_2 est l'homologue de D_2 , à savoir la signature du mode de respiration d'anneaux de 4 atomes de Ge [144]. Quant au pic X_1 , son origine reste inexplicable en terme d'anneaux, les anneaux de 3 atomes de Ge contribuant principalement à la bande large [166].

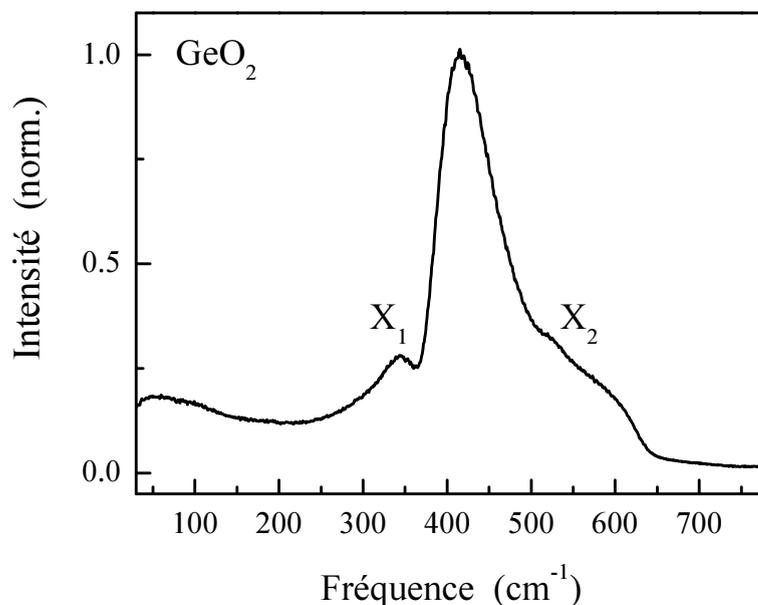


FIG. 3.6: Spectre Raman d'un verre d'oxyde de germanium de densité normale ($\rho = 3.63 \text{ g.cm}^{-3}$) représenté entre 30 et 780 cm^{-1} .

Le raisonnement sur la dépendance énergétique de la liaison intertétraédral peut également être mené ici. Les anneaux plans constitués de 3 atomes de Ge ont un angle intertétraédral $\theta_3 = 130.5^\circ$ qui est très proche de celui minimisant l'énergie de liaison : $\langle \theta \rangle = 133^\circ$. Les anneaux de 3 atomes de Ge sont vraisemblablement moins plans que ceux de la silice, l'énergie nécessaire à cette déviation étant faible. Les structures en anneaux ayant un θ très proche de l'angle moyen du matériau, la concentration des atomes d'oxygène y appartenant est assez importante (de l'ordre de 20 % [144]), bien supérieure à celle estimée dans la silice. Il est également important de remarquer qu'en raison de la proximité entre $\langle \theta \rangle$ et θ_3 , le mode de vibration symétrique des atomes d'oxygène des anneaux contenant 3 atomes de Ge est plus fortement couplé avec l'environnement que dans le cas de la silice, ce qui peut avoir des conséquences sur sa signature spectrale. Cependant, sa superposition avec la bande large ne permet pas de conclure ici.

3.1.2 Présentation des échantillons étudiés

3.1.2.a Échantillons de silice et de silice densifiée

Technique de synthèse et de densification

Parmi les nombreuses techniques de synthèse évoquées au paragraphe 3.1.1.a, la technique employée pour synthétiser les échantillons de silice qui nous ont été fournis par le Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux ¹ (LCVN) de l'Université de Montpellier 2, est une technique de formation à partir d'une phase vapeur. Notre échantillon est un verre commercial nommé *Suprasil F300* de la société *Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.* ². Ce verre, principalement utilisé pour la fabrication de fibres optiques s'avère être très pur, contenant notamment un taux résiduel de *O – H* extrêmement faible. Les différents taux d'impuretés de ce verre sont donnés dans le tableau 3.2.

Constituant	Taux en particule par million (ppm)
OH	0.001
K, Ca, Mg, Fe	5
Ti	10
Na	20
Al	50

TAB. 3.2: Taux d'impuretés dans l'échantillon de silice non densifiée de densité $\rho = 2.20 \text{ g.cm}^{-3}$

Pour analyser les effets de changement de structure locale, nous avons également étudié des échantillons de silice densifiée. La densification a été réalisée grâce à une technique de compression isotropique par M. Arai (*High Energy Accelerator Science Organization*, Tsukuba, Japon). Le dispositif utilisé est une presse de type 6-8 [167, 168]. Ce type de presse est communément utilisé pour compresser de grands volumes. Le mécanisme de compression est constitué de 6 cales qui pressent 8 cubes représentés sur la figure 3.7 (a). Ces cubes pressent à leur tour un octaèdre contenant l'échantillon représenté sur la figure 3.7 (b).

Pour obtenir un échantillon de densité 2.43 g.cm^{-3} (respectivement 2.63 g.cm^{-3}), le protocole de densification est le suivant : l'échantillon de densité 2.20 g.cm^{-3} est tout

¹<http://www.lcvn.univ-montp2.fr/>

²<http://www.sqp.co.jp/e/>

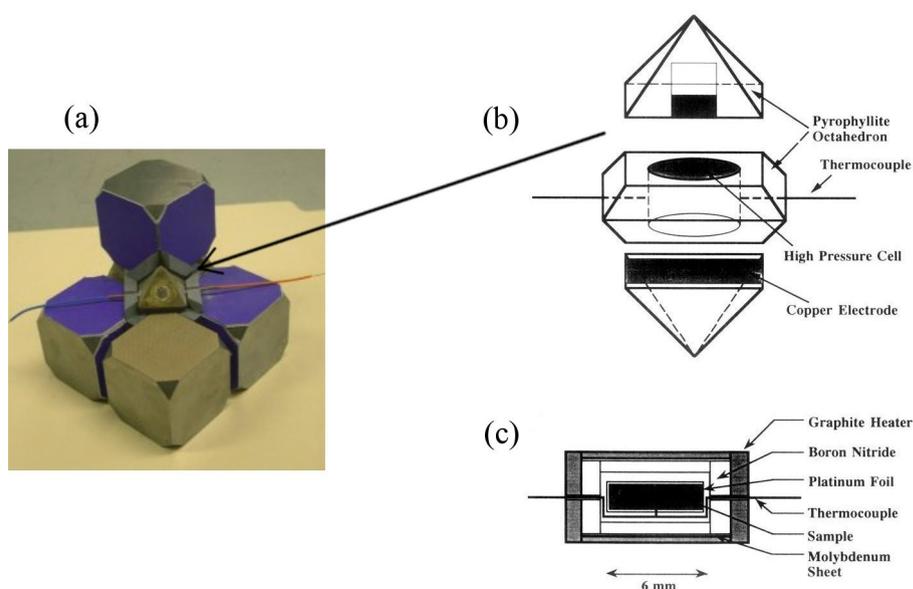


FIG. 3.7: (a) : Disposition de 5 cubes pressant l'octaèdre représenté en (b). Source : <http://www.rocklandresearch.com/>.
 (b) : Description de l'octaèdre qui contient l'échantillon.
 (c) : Vue de dessus de la cellule haute pression. Source : [168]

d'abord porté à une pression de 2 GPa (respectivement 6 GPa) à température ambiante, il est ensuite chauffé à 700 °C (respectivement 500 °C) pendant 1 minute puis la température est ramenée en dessous de 100 °C en 1 minute et enfin, la pression est abaissée. La densité des échantillons est mesurée par une méthode classique utilisant la pression d'Archimède dans de l'eau distillée.

Les échantillons densifiés étudiés ont des densités $\rho = 2.43 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho = 2.63 \text{ g.cm}^{-3}$, correspondant à une augmentation respective de 10% et 20% ($\rho = 2.20 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la silice normale).

Spectres Raman de la silice et de la silice densifiée

Les mesures des spectres Raman des différents échantillons ont été réalisées au LCVN. Nous présentons ici les résultats obtenus pour des polarisations des ondes laser et Stokes parallèles (HH) car ils ont le double intérêt d'apporter de nombreuses informations sur la structure locale du verre et d'être directement reliés par transformée de Fourier aux mesures effectuées en spectroscopie Raman impulsionnelle résolue en temps (§ 3.2.1.b). La figure 3.8 présente les spectres Raman des échantillons de silice étudiés.

L'évolution des différents éléments du spectre Raman lorsque la silice est densifiée

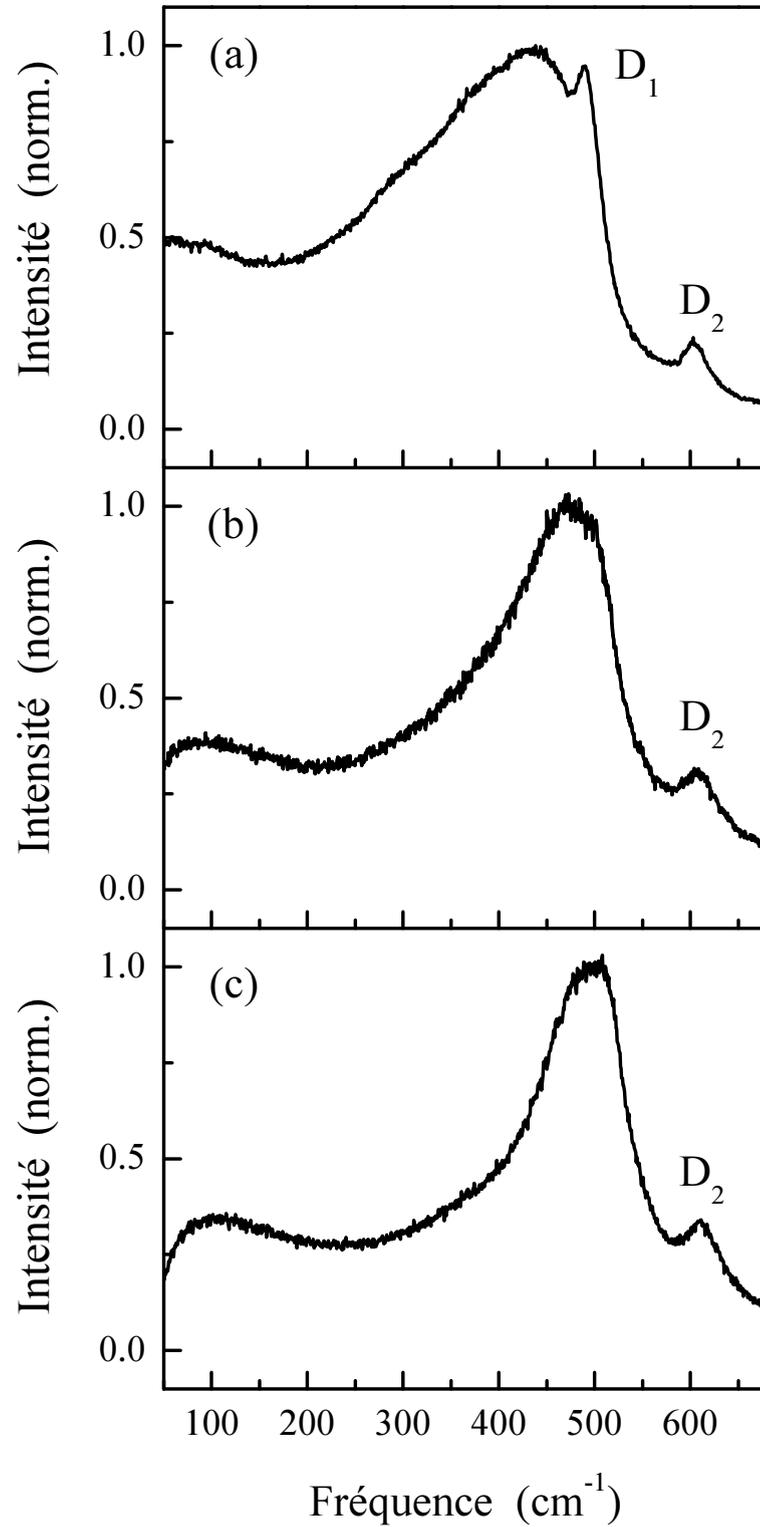


FIG. 3.8: Spectres Raman (HH) des échantillons de silice de densité $\rho = 2.20 \text{ g.cm}^{-3}$ (a), 2.43 g.cm^{-3} (b) et 2.63 g.cm^{-3} (c) entre 50 et 680 cm^{-1} .

est en accord avec les travaux précédents réalisés sur ces systèmes et dans des conditions similaires de densification [169–171]. La bande R se déplace vers les hautes fréquences, autour de 500 cm^{-1} pour la silice de densité $\rho = 2.63\text{ g.cm}^{-3}$. La diminution de la valeur moyenne de l'angle intertétraédral θ , induite par la compression, permet d'expliquer ce décalage. La largeur de la bande R se rétrécit (une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 130 cm^{-1} pour $\rho = 2.63\text{ g.cm}^{-3}$) : ceci a été interprété comme un rétrécissement de la distribution de l'angle θ , augmentant le découplage des vibrations symétriques des atomes d'oxygène, responsable de cette signature spectrale [171, 172]. Le mode D_1 se superpose à la bande R qui le masque : nous ne pouvons donc pas tirer d'information du spectre Raman. Le mode D_2 reste visible après densification : il se décale légèrement vers les hautes fréquences (de 605 à 609 puis 612 cm^{-1} en densifiant), semble s'élargir et son intensité augmente. Ces modifications sont relativement faibles comparées à celles observées pour la bande R , ce qui peut s'expliquer par le fait que les anneaux constitués de 3 atomes de Si sont des structures déjà très contraintes dans la silice normale.

3.1.2.b Les autres verres étudiés : GeO_2 , B_2O_3 et SF_6

L'échantillon d'oxyde de germanium (GeO_2) que nous avons étudié a une densité de 3.65 g.cm^{-3} et une épaisseur de 3 mm . Le spectre Raman de cet échantillon a été mesuré au LCVN à Montpellier dans les mêmes conditions que pour la silice. Nous avons déjà présenté et décrit ce spectre (figure 3.6) au paragraphe § 3.1.1.c.

Nous avons aussi étudié le verre SF_6 de la compagnie SCHOTT³. C'est un verre fabriqué pour des applications optiques. Il est composé de 73 % de PbO et de 27 % de SiO_2 . Sa structure complexe due à sa composition (adaptée à ses applications) ne permet pas d'expliquer précisément la forme de son spectre Raman qui contient tout de même une signature étroite centrée vers 140 cm^{-1} (figure 3.9 (a)).

L'échantillon de B_2O_3 a été fabriqué par A. Matic de l'Université de Technologie de Chalmers à Göteborg en Suède. Cet échantillon est dopé au Lithium afin d'exalter le pic basse fréquence visible aux alentours de 100 cm^{-1} dans le spectre Raman. La raie étroite intense centrée autour de 775 cm^{-1} (figure 3.9 (b)) a été associée aux vibrations symétriques des atomes d'oxygène appartenant à des anneaux plans constitués d'unités triangulaires BO_3 (la structure de B_2O_3 n'est pas tétraédrique : c'est un agencement de triangles BO_3 partageant un angle) [173, 174]. Ce mode est bien plus intense que D_2 dans la silice, bien qu'il ait la même origine [134]. L'intensité de ce mode est à relier à la

³http://www.schott.com/optics_devices/english/products/flash/abbediagramm_flash.html

concentration en anneaux, qui est très élevée : la fraction d'atomes de Bore appartenant à ces anneaux a fait l'objet de nombreuses études durant les dernières décennies, généralement en désaccord [175–177]. Une étude récente *ab-initio* l'a évaluée à 75 %, ce qui correspond à un nombre égal d'anneaux et de triangles BO_3 indépendants [177–179].

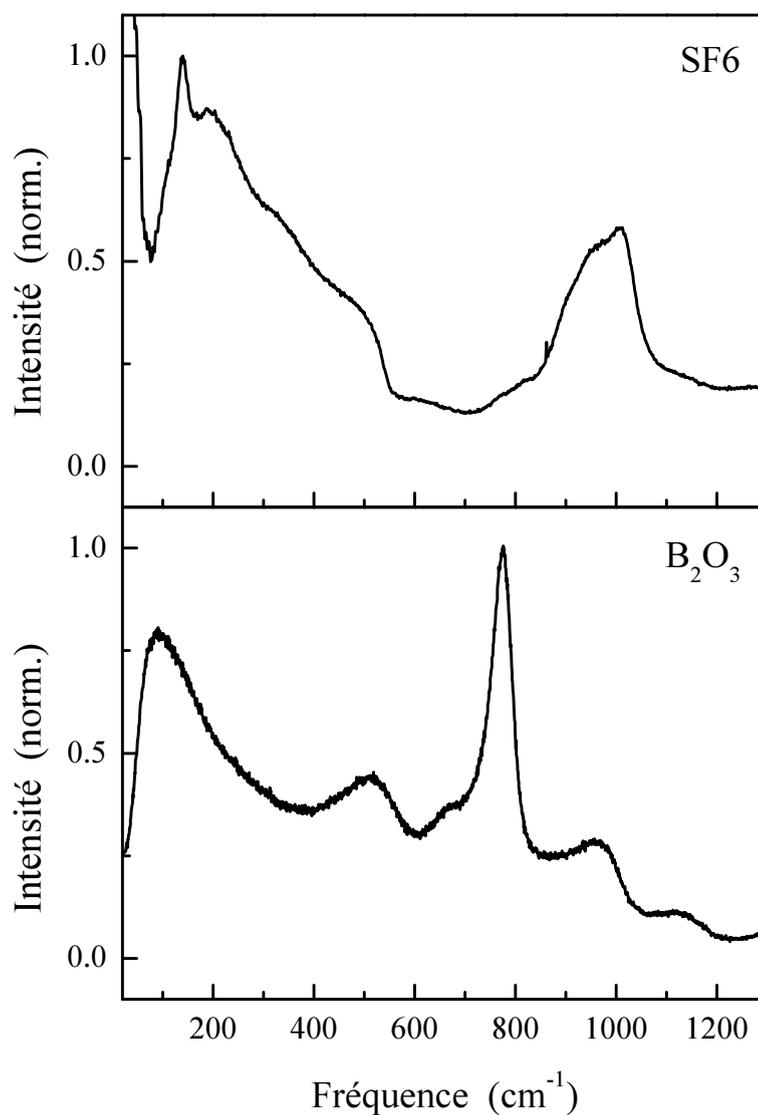


FIG. 3.9: Spectres Raman des échantillons de SF₆ et de 2 B₂O₃ : Li₂O représentés entre 30 et 1300 cm⁻¹.

3.2 Modes de vibration des verres

3.2.1 Spectroscopie Raman impulsionnelle

3.2.1.a Principe de la technique Raman impulsionnelle

La spectroscopie Raman impulsionnelle stimulée (« Impulsive Stimulated Raman Scattering » : ISRS) est en fait une double interaction Raman cohérente. L'impulsion pompe excite un mode vibrationnel de manière cohérente puis l'impulsion sonde interagit avec le milieu excité via le même processus [121].

Nous pouvons décrire cette interaction en modélisant les modes de vibration du milieu par un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants de fréquence ω_0 et de coefficient d'amortissement γ . L'impulsion pompe (champ \vec{E}_L) va lancer les oscillateurs en un temps beaucoup plus court que leur période, qui vont ensuite osciller à leur fréquence propre. Dépendant du retard pompe-sonde, l'impulsion sonde va soit ré-exciter les oscillateurs soit diminuer leur amplitude d'oscillation ce qui se traduit par une perte d'énergie pour la sonde. Plus précisément, en notant \vec{Q} la coordonnée vibrationnelle du mode, le tenseur de polarisabilité du milieu $\vec{\alpha}$ s'exprime alors [121, 180] :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}} \right) \vec{Q} \quad , \text{ ou en notation tensorielle, } \alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) Q_k \quad (3.1)$$

avec $\vec{\alpha}_0$ représentant le tenseur de polarisabilité à l'équilibre.

Dans un milieu d'indice n , l'interaction est décrite par le système d'équations suivant [121] :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \vec{Q}}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{Q} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}} \right) : \vec{E}_L \vec{E}_L^* \\ \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}} \right) : \vec{Q} \vec{E}_L \right) \end{cases} \quad (3.2)$$

qui s'écrit de manière équivalente en notation tensorielle :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 Q_k}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial Q_k}{\partial t} + \omega_0^2 Q_k = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) E_{Li} E_{Lj}^* \\ \left(\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) \right)_k - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_k}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \frac{\partial^2 Q_i E_{Lj}}{\partial t^2} \end{cases} \quad (3.3)$$

La première équation correspond à une oscillation harmonique amortie excitée par une force due au champ électromagnétique incident. La seconde équation décrit la propagation

de l'onde électromagnétique en présence de la polarisation induite par l'interaction onde électromagnétique-vibration cohérente (diffusion Stokes ou anti-Stokes).

Il est utile de faire quelques hypothèses pour simplifier la résolution du système 3.2 :

- le milieu est homogène et isotrope
- la champ incident est polarisé linéairement selon la direction \hat{y} et se propage suivant la direction \hat{z}
- la dispersion de l'indice de réfraction est négligée : $v_g = c/n$ (interaction non résonnante)

Le système d'équations se simplifie ainsi :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial Q}{\partial t} + \omega_0^2 Q = \frac{1}{2} \alpha' |E_L|^2 \\ \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \alpha' \frac{\partial^2 Q E_{Ly}}{\partial t^2} \end{cases} \quad (3.4)$$

en notant $\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial Q} \right)$. Si nous supposons de plus que la forme de l'impulsion est gaussienne et négligeons sa variation transverse, \vec{E}_L s'écrit alors :

$$\vec{E}_L = A e^{-\frac{(t - zn/c)^2}{2\tau_L^2}} \cos(\omega_L(t - zn/c) + \varphi) \hat{y} \quad (3.5)$$

où ω_L est la fréquence centrale du laser et τ_L la durée de l'impulsion. En prenant l'origine de la coordonnée z au niveau de la face avant de l'échantillon et l'origine des temps au moment où le centre de l'impulsion se situe en $z = 0$, la première équation du système 3.4 devient :

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial Q}{\partial t} + \omega_0^2 Q = \frac{1}{4} \alpha' |A|^2 e^{-\frac{(t - zn/c)^2}{\tau_L^2}} \quad (3.6)$$

à condition de négliger le terme excitateur en $2\omega_L$ qui, hors résonance ($2\omega_L \gg \omega_0$), n'agit pas sur le mode Raman. L'équation 3.6 montre que l'impulsion exerce une force uniforme sur le mode Raman actif. En utilisant la technique de résolution classique (équation homogène puis variation de la constante, résolution valable car $\omega_0\tau \ll 1$) on obtient la solution suivante :

$$Q(z > 0, t > 0) = Q_0 e^{-\gamma(t - zn/c)} \sin(\omega_0(t - zn/c)) \quad (3.7)$$

avec $Q_0 = \frac{2\pi I N \alpha'}{\omega_0 n c} e^{-\omega_0 \tau_L/4}$, où I est l'intensité intégrée d'une impulsion : $I = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} n c A^2 \tau_L$.

Nous constatons ici que l'amplitude de vibration induite Q_0 dépend fortement de la durée des impulsions via le terme exponentiel : la durée des impulsions doit être inférieure à la période du mode excité ($\tau_L \ll 2\pi/\omega_0 = T_0$) pour avoir une excitation efficace. Dans

le domaine spectral, ceci correspond au fait que la fréquence du mode excité doit être inférieure à la largeur spectrale des impulsions : la force excitant l'oscillateur (équation 3.2) doit contenir des composantes spectrales proches de ω_0 .

Comme la force excitatrice est due à une impulsion se propageant suivant \hat{z} , elle présente une modulation suivant cette direction qui se reflète dans l'amplitude du mode de vibration cohérent : elle est colinéaire à la direction de propagation de la lumière : $\vec{k} = \omega_0 n/c \hat{z}$.

Nous venons de décrire l'effet de l'impulsion d'excitation sur le milieu. Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de l'impulsion sonde retardée. Elle va agir de manière analogue sur le milieu, mais nous nous intéressons maintenant à sa variation d'énergie. Le mode vibrationnel ne dépendant que du temps retardé $t - zn/c$, pour un retard t_D donné, l'impulsion sonde verra le milieu dans un état vibrationnel uniforme durant sa propagation. Suivant cet état vibrationnel, elle amplifiera ou réduira l'amplitude de vibration induite par la pompe. En changeant de variable ($t' = t - zn/c$) et d'origine des temps (en supposant que la sonde arrive sur la face avant à $t = 0$ et que la pompe arrive à $-t_D$), la sonde verra l'état vibrationnel suivant :

$$Q(-t_D < t' < 0) = Q_0 e^{-\gamma(t'+t_D)} \sin(\omega_0(t'+t_D)) \quad (3.8)$$

A cette vibration va s'ajouter celle induite par la sonde : $Q_1 e^{-\gamma t'} \sin(\omega_0 t')$, donnant la vibration totale suivante :

$$Q(t' > 0) = Q'_0 e^{-\gamma t'} \sin(\omega_0(t'+t_D)) + Q_1 e^{-\gamma t'} \sin(\omega_0 t') \quad (3.9)$$

avec $Q'_0 = Q_0 e^{-\gamma t_D}$. L'équation 3.9 se simplifie sous la forme suivante :

$$Q(t' > 0) = Q_\Sigma e^{-\gamma t'} \sin(\omega_0 t' + \phi) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} Q_\Sigma = Q_0'^2 + Q_1^2 + 2Q_0' Q_1 \cos(\omega_0 t_D) \\ \tan \phi = \frac{Q_0' \sin(\omega_0 t_D)}{Q_1 + Q_0' \cos(\omega_0 t_D)} \end{cases}$$

Lorsque l'impulsion sonde est « en phase », avec le mouvement de vibration c'est-à-dire lorsque $t_D \in [0, T_0/4], [3T_0/4, 5T_0/4] \dots$, l'amplitude de vibration totale Q_Σ est augmentée par la sonde qui cède donc de l'énergie au milieu (phénomène Stokes) alors que lorsqu'elle est en « opposition de phase » $t_D \in [T_0/4, 3T_0/4], [5T_0/4, 7T_0/4] \dots$, l'amplitude totale est diminuée par l'effet de la sonde qui gagne de l'énergie (phénomène anti-Stokes) [121]. Ce résultat se comprend très bien avec l'analogie du pendule simple : pour augmenter l'amplitude du mouvement, il faut exercer une force dans le sens du mouvement.

Nous allons maintenant relier le mouvement vibrationnel à l'intensité lumineuse intégrée, quantité mesurable expérimentalement. La densité d'énergie vibrationnelle s'exprime en fonction de la coordonnée normale de la façon suivante : $U_v = \frac{1}{2} \omega_0^2 Q^2$. L'énergie cédée au mode vibrationnel se traduit par une modification de l'intensité intégrée du faisceau sonde $\Delta I_s = -U_v l$ pour un échantillon de longueur l . La diminution d'intensité du faisceau sonde s'exprime donc ainsi :

$$\Delta I_s = -\frac{1}{2} \omega_0^2 (Q_\Sigma^2 - Q_0^2) l \quad (3.10)$$

Pour une puissance de sonde faible se traduisant par $Q_1 \ll Q_0'$, on obtient :

$$\frac{\Delta I_s}{I_s} \approx -\frac{2\pi \omega_0 l}{n c} N \alpha' Q_0 e^{-\gamma t_D} \cos(\omega_0 t_D) \quad (3.11)$$

Dans notre dispositif expérimental, nous mesurons les variations relatives de transmission $\Delta T/T$ de l'échantillon avec deux photodiodes, nous avons accès à l'intensité intégrée de l'impulsion sonde. Par conséquent, le signal mesuré peut s'exprimer ainsi :

$$\frac{\Delta T}{T}(t_D) \propto N \alpha'^2 e^{-\gamma t_D} \cos(\omega_0 t_D) \quad (3.12)$$

Le changement relatif de transmission de la sonde $\Delta T/T$, dû à l'excitation du mode de vibration cohérent, présente une modulation en fonction du retard pompe-sonde t_D qui donne accès à la fréquence ω_0 du mode excité ainsi qu'à son temps de décroissance $\tau = 1/\gamma$. Il est proportionnel à α'^2 et à l'intensité intégrée de l'impulsion pompe, mais il est indépendant de celle de la sonde.

Le cas traité ici concerne une raie homogène : le temps de décroissance expérimental mesuré est le temps de déphasage $T_2 = 1/\gamma$ du mode considéré. Nous traiterons le cas d'une raie inhomogène au paragraphe § 3.2.1.c

3.2.1.b Lien avec la spectroscopie Raman spontanée

L'intensité spectrale en spectroscopie Raman spontanée est reliée à la fonction d'auto-corrélation de la coordonnée vibrationnelle Q [181]. En appliquant le théorème de fluctuation-dissipation et en utilisant l'équation du mouvement 3.6 avec un champ laser continu pour calculer la partie imaginaire de la transformée de Fourier de la fonction de réponse, on obtient l'expression de l'intensité Raman diffusée en configuration parallèle pour les champs laser et diffusés (HH) :

$$I_{RS}(\omega) \propto N \alpha'^2 \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (3.13)$$

en supposant d'une part que la population des états excités est très faible ($\hbar\omega_0 \gg k_B T$) et d'autre part que l'amortissement est faible ($\omega_0 \gg \gamma$) [181]. Ce résultat correspond à

une raie lorentzienne centrée sur la fréquence ω_0 et de largeur à mi-hauteur $2/T_2$. Les signaux mesurés en Raman spontané et Raman impulsionnel sont donc reliés par transformée de Fourier car la TF de la réponse temporelle définie par $\Delta T/T$ est également une lorentzienne de largeur à mi-hauteur 2γ . Cette connection est très générale et permet de comparer les résultats extraits de ces deux types de mesures.

Plus explicitement, pour une raie homogène, la largeur Γ obtenue en spectroscopie Raman spontanée est directement reliée au temps d'amortissement mesuré en Raman impulsionnel par la relation suivante ⁴ :

$$\Gamma(cm^{-1}) = \frac{10^{-2}}{\pi c T_2} \approx \frac{100}{3\pi T_2(ps)} \quad (3.14)$$

Il est également intéressant de relier les amplitudes des modes excités de manière cohérente aux intensités obtenues en Raman spontané. Nous avons vu que le signal ISRS est proportionnel à α'^2 (équation 3.12). Il en est de même pour l'intensité Raman qui dépend de manière quadratique des éléments du tenseur de polarisabilité (équation 3.13) et donc de α'^2 en configuration (HH).

3.2.1.c Cas d'un ensemble de modes homogènes : raie inhomogène

Dans de nombreux matériaux, les modes vibrationnels dépendent de la structure locale, et leur fréquence fluctue suivant celle-ci. Ceci correspond à un élargissement inhomogène des raies vibrationnelles qui peuvent être décrites comme un ensemble de raies homogènes de largeurs bien inférieures à celle de l'ensemble du mode qui reflète la distribution des fréquences. Le signal temporel se présente alors sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta T}{T}(t_D) \propto \int f(\omega) \alpha'^2 e^{-\gamma(\omega)t_D} \cos(\omega_0 t_D) d\omega \quad (3.15)$$

où $f(\omega)$ représente la distribution spectrale des raies constitutives du mode. Si on considère que les raies élémentaires sont de largeur négligeable devant la largeur de la distribution et que nous supposons une distribution gaussienne $f(\omega) = e^{-\ln 2(\omega-\omega_0)^2/\sigma^2}$, de demi-largeur à mi-hauteur σ , on obtient le signal temporel suivant :

$$\frac{\Delta T}{T}(t_D) \propto \alpha'^2 \exp\left(-\frac{\sigma^2 t_D^2}{4 \ln 2}\right) \cos(\omega_0 t_D) \quad (3.16)$$

La valeur de la largeur à mi-hauteur correspondante dans le domaine spectral, Γ , exprimée en cm^{-1} dans l'expression de I_{RS} dans ce cas (équation 3.13), est reliée à σ , qui s'obtient simplement à partir du temps de décroissance mesuré. L'expression de Γ est alors donnée par :

⁴Il faut noter ici que $\gamma(Hz) = 1/T_2$ correspond à la demi largeur

$$\Gamma(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^{-2}}{\pi c} \sigma(\text{Hz}) \quad (3.17)$$

Cette largeur n'a pas la même origine physique que celle d'une raie homogène lorentzienne. Dans le cas inhomogène, chaque oscillateur excité oscille selon une fréquence particulière proche de ω_0 et décroît avec son propre temps d'amortissement. Comme chaque oscillateur interagit avec l'onde de manière indépendante, le signal observé est la somme des réponses individuelles. Les faibles différences de fréquences propres dues à des fluctuations d'environnement vont alors créer un déphasage progressif entre les différentes composantes spectrales homogènes. La somme de ces réponses va alors décroître selon un temps caractéristique de la distribution modale autour de la fréquence ω_0 . Le cas traité ici (distribution gaussienne) est particulièrement adapté aux milieux amorphes en raison du caractère aléatoire de leur structure qui se répercute dans leurs propriétés vibrationnelles.

3.2.2 Etude femtoseconde de modes de vibration dans les verres par une technique Raman Impulsionnelle en régime femtoseconde

3.2.2.a Etude de la silice et de la silice densifiée SiO_2

Résultat expérimentaux

Nous avons réalisé des mesures ISRS en configuration dégénérée (infrarouge/infrarouge) sur un échantillon de silice de densité normale ($\rho = 2.20 \text{ g.cm}^{-3}$) avec des polarisations de pompe et sonde croisées (figure 3.10). Nous nous sommes assurés que la forme du signal est indépendante des longueurs d'onde utilisées et que l'amplitude des signaux est proportionnelle à la puissance de pompe. Afin d'obtenir le signal maximum, nous avons utilisé la configuration infrarouge/infrarouge car elle ne nécessite aucune conversion de fréquence. Nous observons que l'amplitude du signal ISRS est environ dix fois plus faible que la réponse aux temps courts. Le très faible niveau de bruit de notre système (quelques 10^{-7}) nous permet ici de suivre pendant plusieurs centaines de femtosecondes ces oscillations (figure 3.11). De plus, la très courte durée des impulsions au niveau de l'échantillon ($\sim 15 \text{ fs}$) est indispensable pour résoudre ces vibrations et rester dans un régime d'excitation impulsionnelle.

Les oscillations ont une période proche de 65 fs , ce qui correspond à une fréquence d'environ 500 cm^{-1} dans le domaine spectral, c'est-à-dire dans la zone spectrale correspondant aux modes de défaut D_1 et D_2 . Elles présentent également des battements, signature de l'observation de plusieurs modes (figure 3.11). Une analyse par transformée de Fourier nous permettra de discuter plus précisément les signaux observés.

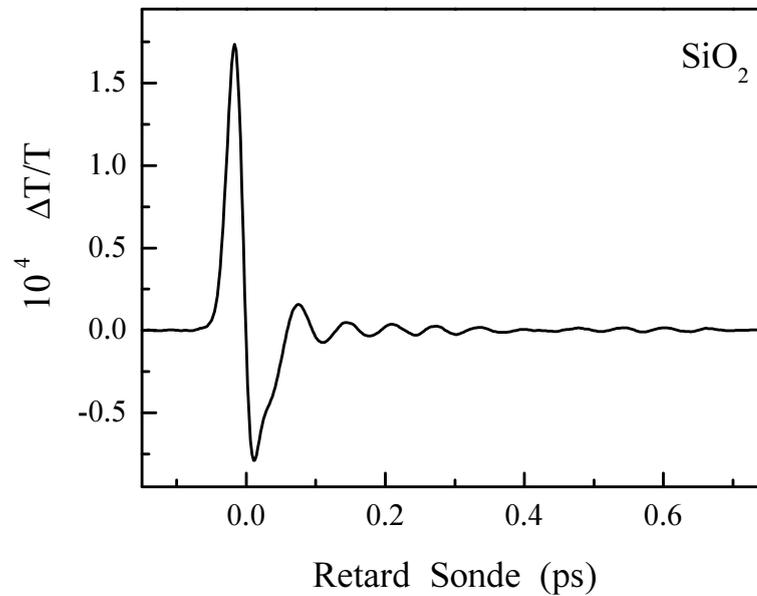


FIG. 3.10: Evolution temporelle de la transmission $\Delta T/T$ d'un échantillon de silice de densité normale ($\rho = 2.20 \text{ g.cm}^{-3}$) en configuration pompe-sonde dégénérée ($\lambda_p = \lambda_s = 860 \text{ nm}$). Les puissances de pompe et de sonde sont respectivement de 250 mW et de 40 mW et la tache focale d'environ $20 \mu\text{m}$.

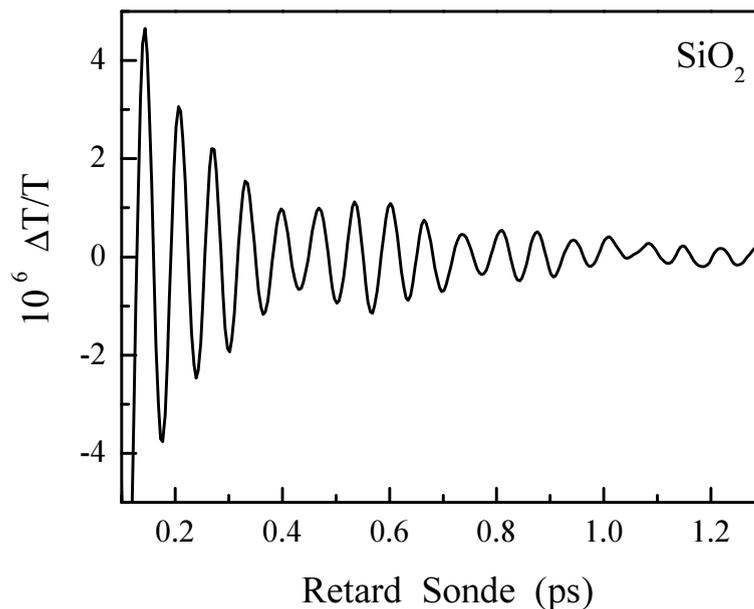


FIG. 3.11: Agrandissement de la partie oscillante du signal de la figure précédente (3.10) pour des retards de 100 fs à 1.3 ps.

Analyse par transformation de Fourier

Nous avons utilisé la Transformée de Fourier Rapide (« Fast Fourier Transform » : FFT) qui est un algorithme de calcul de Transformée de Fourier Discrète (« Discrete Fourier Transform » : DFT). Le temps de calcul de la FFT varie en $N \ln N$ (N étant le nombre de points) alors que le temps de calcul de l'algorithme de base varie en N^2 . Nous avons opté pour les algorithmes des logiciels Origin et Matlab et nous avons choisi d'utiliser une fenêtre rectangulaire car nous analysons des signaux non périodiques de durée limitée.

Nous avons réalisé des FFT sur différentes plages temporelles : nous analysons le signal à partir d'un temps noté t_C (temps de coupure) jusqu'aux retards les plus longs⁵. Cela nous permet d'accomplir une analyse sélective des différentes vibrations dominant le signal suivant les retards pompe-sonde, leurs contributions variant du fait des différences entre leurs temps d'amortissement (homogènes ou inhomogènes). La réponse non linéaire d'ordre trois étant bien plus intense que le signal ISRS, elle masque ses tous premiers instants et nous empêche de calculer des FFT pour des coupures inférieures à 70 fs environ. Nous ne pouvons donc pas vérifier que le signal ISRS est identique à la transformée de Fourier du signal Raman par une analyse complète (§ 3.2.1.b). Une comparaison partielle peut cependant être réalisée dans le domaine temporel (figure 3.14 (a)).

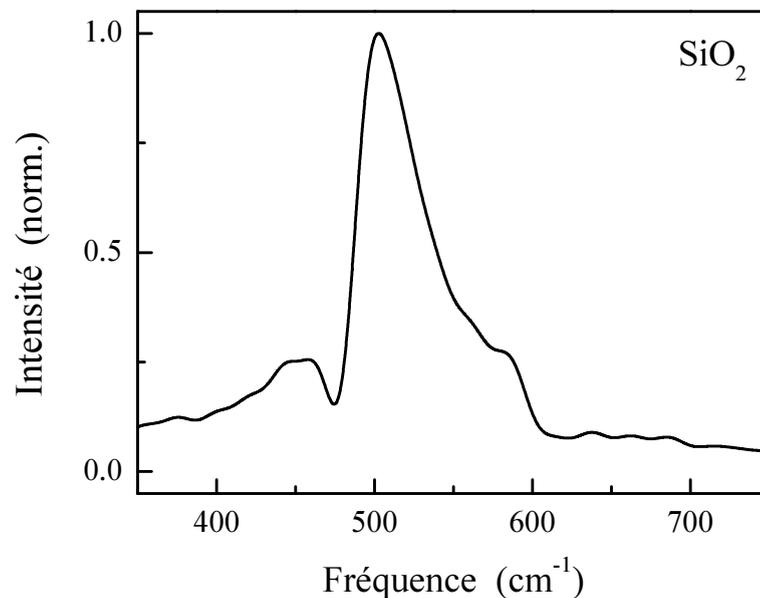


FIG. 3.12: Transformée de Fourier FFT du signal temporel pour un temps de coupure à 88 fs.

⁵Pour améliorer le rendu, nous utilisons la technique de bourrage de zero (« zero padding »)

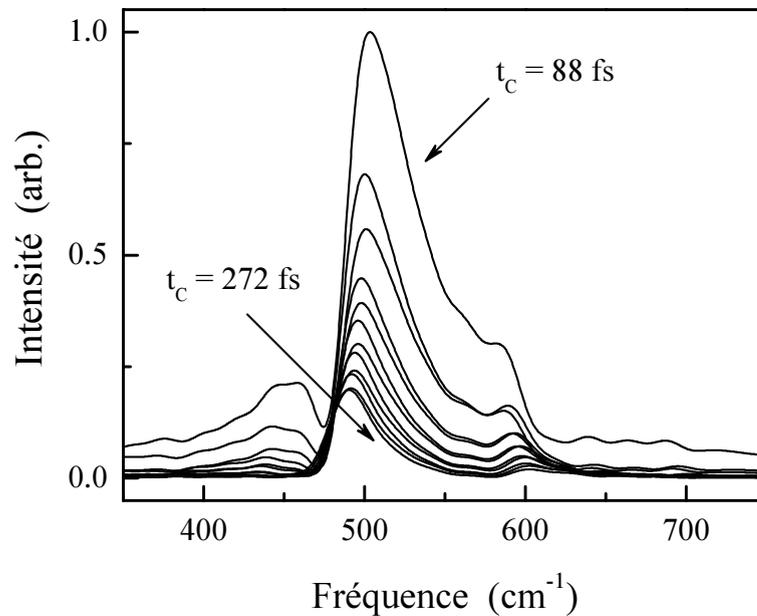


FIG. 3.13: Transformées de Fourier FFT non normalisées du signal temporel pour des coupures de 88 fs à 138 fs par pas de 17 fs puis de 172 fs à 272 fs par pas de 33 fs.

La figure 3.12 représente une FFT pour une coupure à 88 fs. Elle présente un pic principal centré vers 500 cm^{-1} ainsi que deux structures plus petites situées vers 450 cm^{-1} et 600 cm^{-1} . Pour des temps de coupure plus longs, nous observons une diminution très rapide de la structure à 450 cm^{-1} alors que les deux autres structures sont toujours apparentes et se déplacent légèrement (figure 3.13). Pour des temps de coupure longs, ($t_c \gtrsim 250\text{ fs}$), leur position spectrale est fixe (495 et $600 \pm 5\text{ cm}^{-1}$) et en bon accord avec celle déterminée par Raman spontané pour les modes D_1 et D_2 .

La structure centrée à 450 cm^{-1} est associée à la bande R (figure 3.13). La différence de comportement temporel entre les structures R , D_1 et D_2 est due à leurs largeurs spectrales très différentes. La bande R présente un temps de relaxation très rapide, associé à sa largeur inhomogène importante. Sa contribution ne sera donc observable qu'aux temps courts. Par contre, les raies étroites D_1 et D_2 sont associées à un temps de relaxation long et vont donc contribuer pour des retards longs. Dans le domaine temporel, il sera ainsi possible de séparer la contribution des différents types de vibrations dont les temps de relaxation sont différents.

Pour confirmer cette analyse et évaluer l'impact de la bande R , nous avons simulé le signal ISRS que l'on obtiendrait en l'absence des modes D_1 et D_2 . En effet, cette bande décroissant du fait des interférences entre ses composantes spectrales, des structures ré-

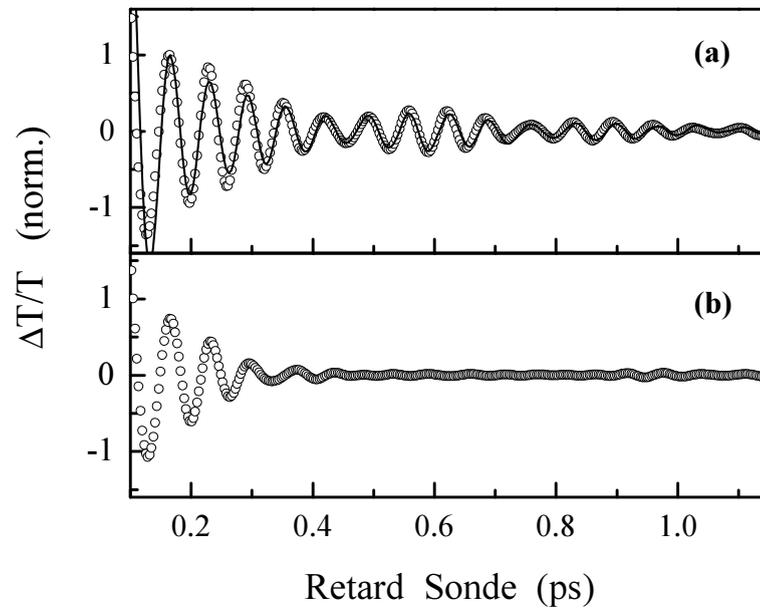


FIG. 3.14: (a) : Partie oscillante du signal temporel (trait plein) et transformée de Fourier inverse du spectre Raman représentées après 100 fs (\circ). (b) : Transformée de Fourier inverse du spectre Raman auquel on a ôté les raies D_1 et D_2 simulées par des gaussiennes centrées à 495 et 603 cm^{-1} , et de largeur 24 et 33 cm^{-1} respectivement.

siduelles peuvent conduire à des contributions aux temps longs (comme nous le verrons plus tard au § 3.2.2.b). Pour ce faire, nous avons tout d'abord calculé numériquement la transformée de Fourier inverse du spectre Raman. Nous observons sur la figure 3.14 (a) un excellent accord entre le signal expérimental et la transformée inverse du spectre Raman, confirmant que des informations similaires sont obtenues dans les deux types d'études. Nous avons ensuite fait de même pour le spectre Raman auquel nous avons ôté les modes D_1 et D_2 , en supposant qu'ils avaient une forme gaussienne, centrés à 495 et 603 cm^{-1} et de largeurs respectives 24 et 33 cm^{-1} (figure 3.14). Nous obtenons alors une réponse temporelle qui décroît rapidement et dont l'amplitude est très faible, négligeable typiquement après 400 fs. Ceci confirme que pour des temps longs ($t_C \gtrsim 300$ fs), le signal temporel est dominé par les structures D_1 et D_2 .

Superposition avec le spectre Raman

Pour nous assurer de ces conclusions, nous avons superposé les spectres calculés par FFT à partir des données temporelles au spectre Raman de l'échantillon (figure 3.15). L'accord entre les positions des pics de la FFT avec les raies D_1 et D_2 est excellent par-

ticulièrement aux temps t_C longs. Les différences observées pour de faibles t_C sont dues aux interférences entre les composantes spectrales qui sont excitées de manière cohérente et interfèrent de manière constructive ou destructive en fonction du temps de coupure t_C [128]. Lorsqu'ils se superposent partiellement, ce qui est le cas de la bande R et D_1 pour $t_C = 88$ fs, les amplitudes peuvent être modifiées : une raie faible peut apparaître comme un « pic » ou un « creux » dans la FFT. La position spectrale peut aussi être légèrement modifiée par cet effet.

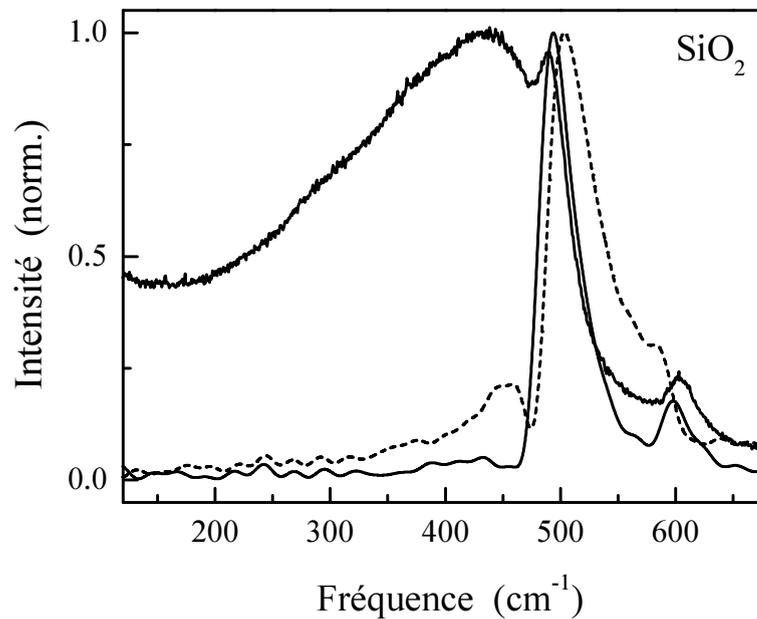


FIG. 3.15: Spectre Raman de la silice densifiée montrant les modes D_1 et D_2 à 495 cm^{-1} et 603 cm^{-1} (trait plein) et FFT normalisées du signal temporel de la figure 3.11 pour des temps de coupure de 88 fs (pointillés) et 205 fs (trait plein fin).

Effet de la densification des échantillons

Une part importante des études portant sur les verres s'intéresse à l'effet de la densification de la silice sur ses propriétés spectroscopiques et structurales [169–171]. Nous avons étudié l'effet de la densification sur un échantillon identique à celui étudié précédemment, afin d'observer les modifications de la structure locale du verre.

L'approche temporelle est particulièrement intéressante ici car les modes D_1 et D_2 sont très peu visibles en spectroscopie Raman spontanée (figures 3.16 (b) et 3.17 (b)) et donc difficiles à étudier. Nous avons donc étendu ces études à deux échantillons de densité $\rho = 2.43\text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho = 2.63\text{ g.cm}^{-3}$ correspondant à une densification respective de 10 % et

20 %. Nous avons réalisé les mesures ISRS dans les mêmes conditions que précédemment. Comme dans la silice non densifiée, nous observons des battements dus aux modes D_1 et D_2 (figure 3.18). Ceci nous permet de confirmer que le mode de défaut D_1 existe dans la silice densifiée et qu'il conserve une largeur spectrale faible, bien que sa superposition avec la bande R augmente fortement, le masquant partiellement en spectroscopie Raman spontanée (figures 3.16 et 3.17).

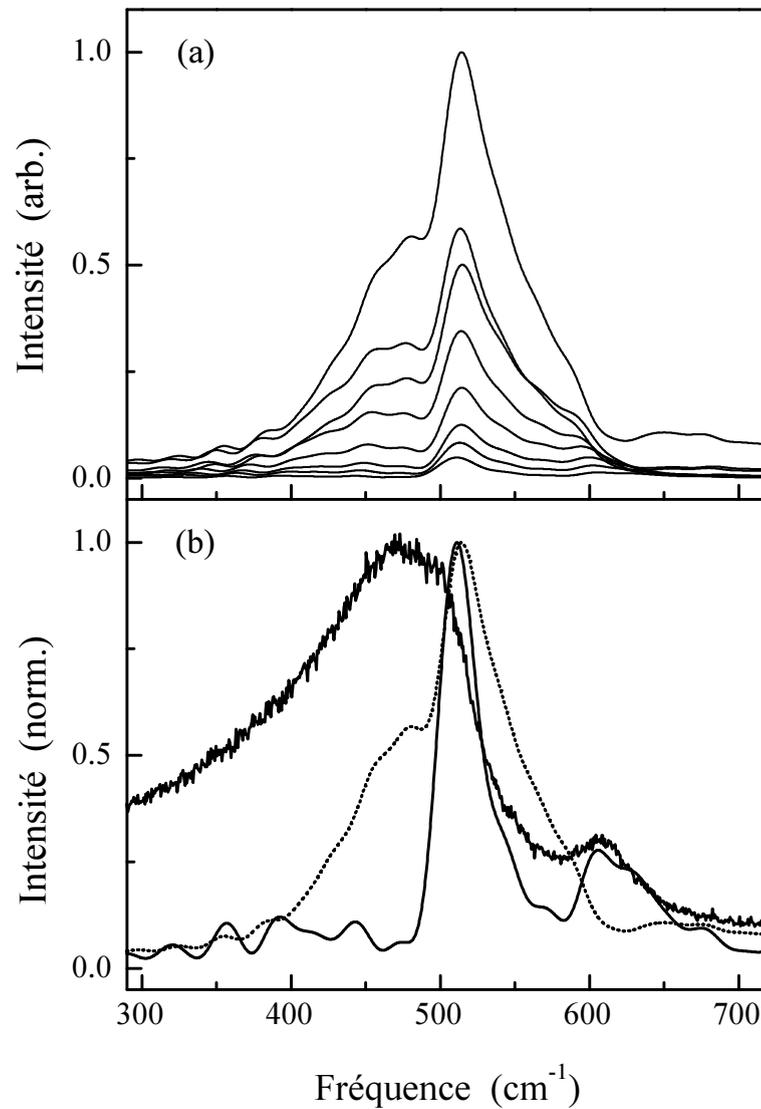


FIG. 3.16: (a) : Transformées de Fourier FFT non normalisées du signal temporel obtenu dans de la silice de densité $\rho = 2.43 \text{ g.cm}^{-3}$ pour des temps de coupure t_C de 94, 111, 128, 144, 178, 211, 244 et 278 fs. (b) : Spectre Raman (trait plein) et transformées de Fourier normalisées pour $t_C = 94 \text{ fs}$ (pointillés) et $t_C = 278 \text{ fs}$ (trait plein fin).

Comme précédemment, nous avons analysé le signal temporel par transformée de Fourier pour différents temps de coupure t_C (figures 3.16 (a) et 3.17 (a)). Lorsque t_C augmente, la bande R (centrée autour de 475 cm^{-1}) diminue et deux raies centrées à 510 cm^{-1} et 606 cm^{-1} apparaissent, pour la silice de densité $\rho = 2.43 \text{ g.cm}^{-3}$ et 518 cm^{-1} et 610 cm^{-1} pour celle de densité $\rho = 2.63 \text{ g.cm}^{-3}$. Elles correspondent aux modes D_1 et D_2 respectivement.

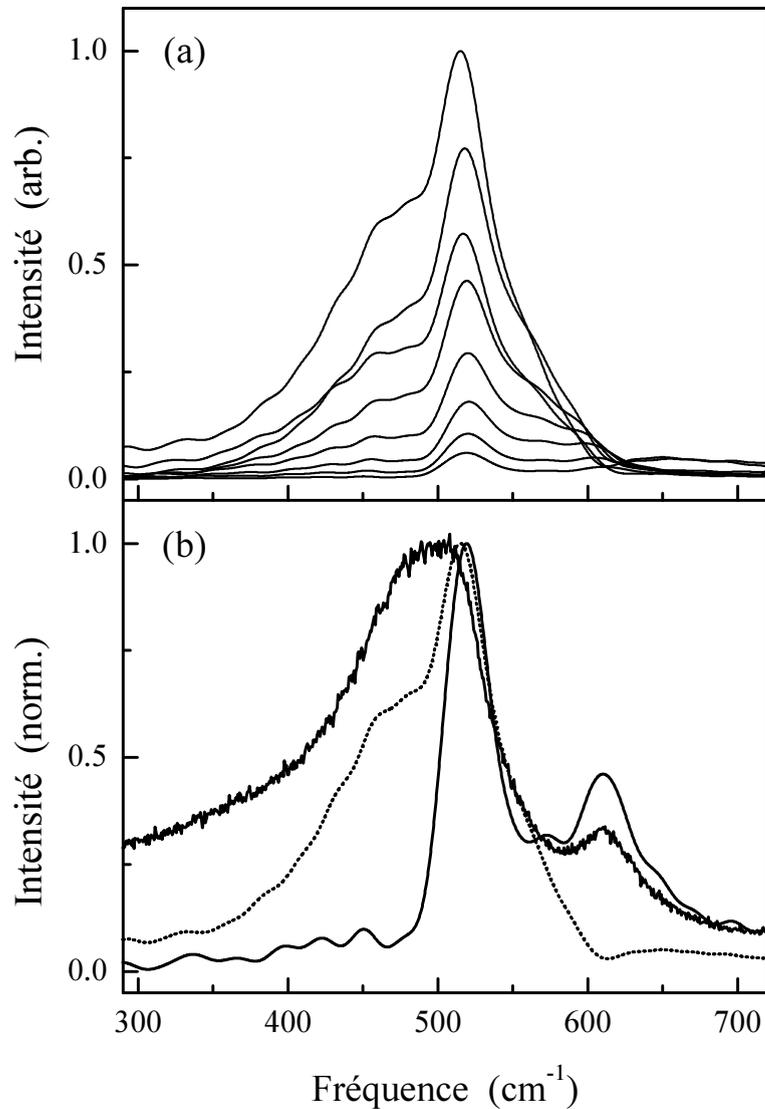


FIG. 3.17: (a) : Transformées de Fourier FFT non normalisées du signal temporel obtenu dans de la silice de densité $\rho = 2.63 \text{ g.cm}^{-3}$ pour des temps de coupure t_C de 94, 111, 128, 144, 178, 211, 244 et 278 fs. (b) : Spectre Raman (trait plein) et transformées de Fourier normalisées pour $t_C = 94 \text{ fs}$ (pointillés) et $t_C = 278 \text{ fs}$ (trait plein fin).

Notons ici que la bande R est aisément identifiable dans les FFT car la densification ne l'a pas seulement déplacée mais aussi rétrécie spectralement. Elle relaxe donc moins rapidement et contribue sur des temps plus importants dans le domaine temporel : elle est ainsi visible jusqu'à $t_C \sim 200$ fs pour $\rho = 2.43$ g.cm⁻³ et $t_C \sim 240$ fs pour $\rho = 2.63$ g.cm⁻³. Comme pour la silice normale, le spectre évolue en fonction de t_C du fait des interférences entre les différentes composantes spectrales. Le déplacement vers le bleu de la bande R renforce cet effet, la raie D_2 peut par exemple apparaître comme un pic ($t_C = 278$ fs) ou comme un creux ($t_C = 94$ fs) (figure 3.17 (b)). L'observation de FFT normalisées pour un temps de coupure de 278 fs et leur comparaison avec le spectre Raman illustrent le bon accord expérimental entre les deux techniques (figures 3.16 (b) et 3.17 (b)).

Extraction des caractéristiques des modes et comparaison avec la spectroscopie Raman

En raison de l'influence mutuelle entre D_1 et D_2 due à leur proximité, nous avons préféré extraire les caractéristiques de ces deux modes à l'aide d'un ajustement de la réponse temporelle par la fonction suivante,

$$f(t) = \sum_{i=1,2} A_i \exp\left(-\frac{t^2}{4 \ln 2 \tau_i^2}\right) \cos(2\pi \nu_i t + \varphi_i) \quad (3.18)$$

qui suppose que les modes D_1 et D_2 ont une forme gaussienne dans le domaine spectral et temporel [170].

Pour s'affranchir de toute influence de la bande R sur notre ajustement, nous avons analysé le signal expérimental à partir d'un retard d'environ 300 fs, comme le suggérait la figure 3.14 et la discussion attenante. Nous avons ajusté la réponse temporelle pour des temps de coupure différents dans la silice densifiée car la bande R perturbe le signal plus longtemps. Ainsi, nous ajustons après un temps d'environ 360 fs (soit quatre périodes et demi après le démarrage des oscillations) pour la silice densifiée contre un temps de 270 fs (soit trois périodes après le démarrage des oscillations) pour la silice non densifiée. Ces ajustements, présentés sur la figure 3.18, nous permettent d'extraire la fréquence centrale, la largeur à mi-hauteur des modes D_1 et D_2 et l'amplitude de chacun des modes (tableau 3.3).

Comme le mode D_2 est aisément observable en spectroscopie Raman, nous en avons extrait les caractéristiques en collaboration avec le LCVN. La figure 3.19 présente la susceptibilité Raman qui s'obtient en normalisant les spectres mesurés par le facteur correctif de Bose ($1 + f_{BE}(\omega)$) et la densité de la silice ρ . Après soustraction d'un fond (considéré

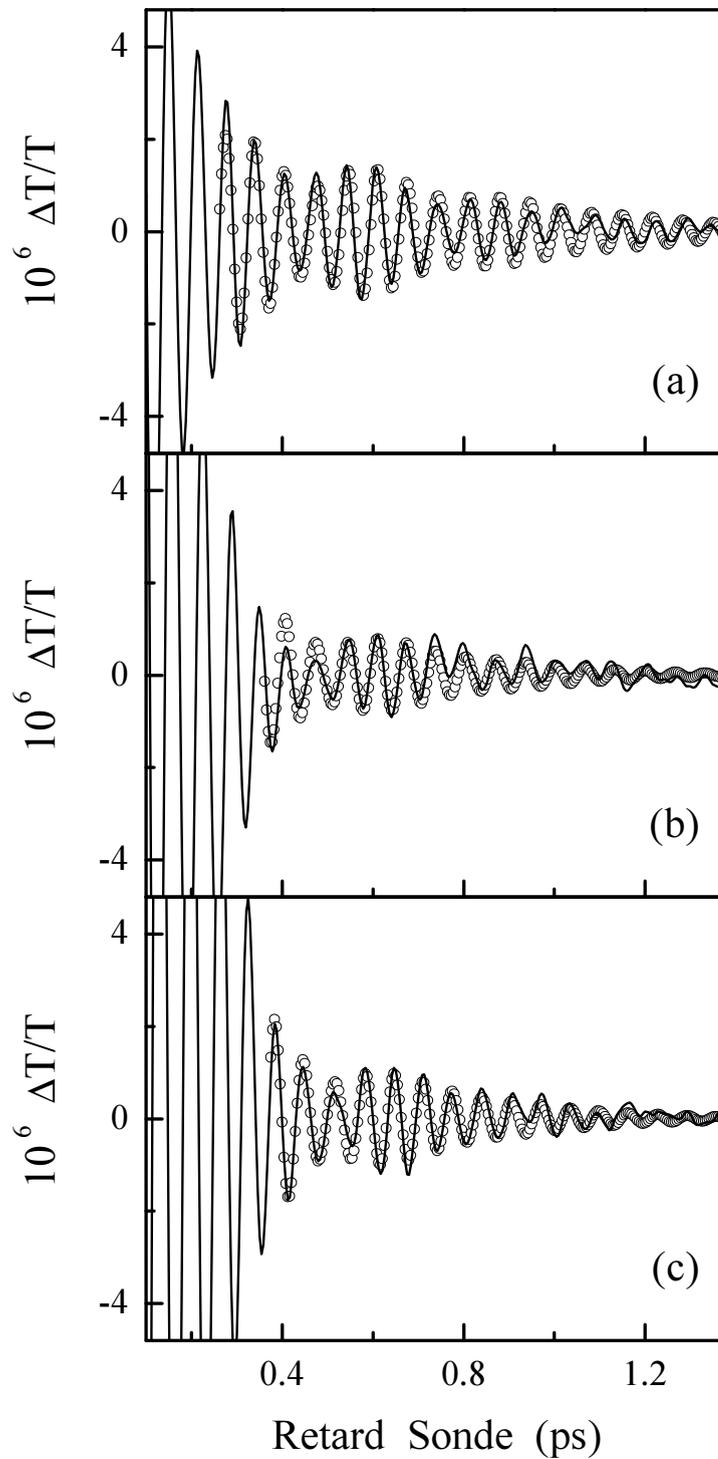


FIG. 3.18: *Partie oscillante de la variation relative de transmission $\Delta T/T$ mesurée dans de la silice normale (a), et densifiée ($\rho = 2.43 \text{ g.cm}^{-3}$ (b) et $\rho = 2.63 \text{ g.cm}^{-3}$ (c)). Les cercles représentent les ajustements utilisant l'équation 3.18 à partir de $t_C = 270 \text{ fs}$, 360 fs et 370 fs respectivement.*

comme polynomial), nous pouvons ajuster le mode D_2 par une gaussienne (figure 3.20). La comparaison de l'ensemble des résultats obtenus par les deux techniques est résumée dans les tableaux 3.3 et 3.4. Un excellent accord entre les mesures ISRS et Raman est obtenu pour la détermination des fréquences et des largeurs des deux modes D_1 et D_2 pour la silice non densifiée. Pour la silice densifiée, les caractéristiques de D_2 sont également en excellent accord. Par contre, les mesures ISRS permettent de déterminer la position et la largeur du mode D_1 pour la silice densifiée, données inaccessibles en spectroscopie Raman. En effet, il ne nous a pas été possible d'extraire le mode D_1 des spectres Raman de la silice densifiée car ses caractéristiques dépendent très fortement de l'opération de soustraction de la bande R .

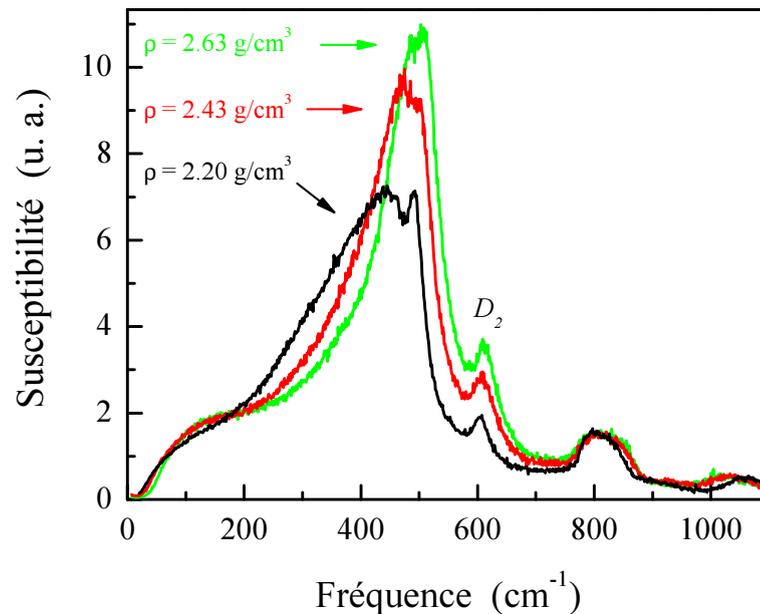


FIG. 3.19: Susceptibilité Raman de la silice de densité $\rho = 2.20 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho = 2.43 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho = 2.63 \text{ g.cm}^{-3}$.

La fréquence de D_1 augmente nettement plus (d'environ 20 cm^{-1}) que celle de D_2 (environ 8 cm^{-1}) lors de la densification (figure 3.21). Cela peut s'expliquer par la déformation subie par les anneaux responsables de ces modes : l'angle $Si - O - Si$ est plus contraint dans les anneaux de 3 que dans les anneaux de 4 atomes de Si . Les premiers constituent donc une structure plus difficile à modifier, l'énergie à apporter étant supérieure. Ils sont donc moins sensibles à la densification.

Par ailleurs, les temps d'amortissement diminuent lors de la densification : on observe une augmentation de 30 % de la largeur de D_1 et de 40 % de celle de D_2 lorsque la densité augmente de 20 % (figure 3.21). Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues dans une

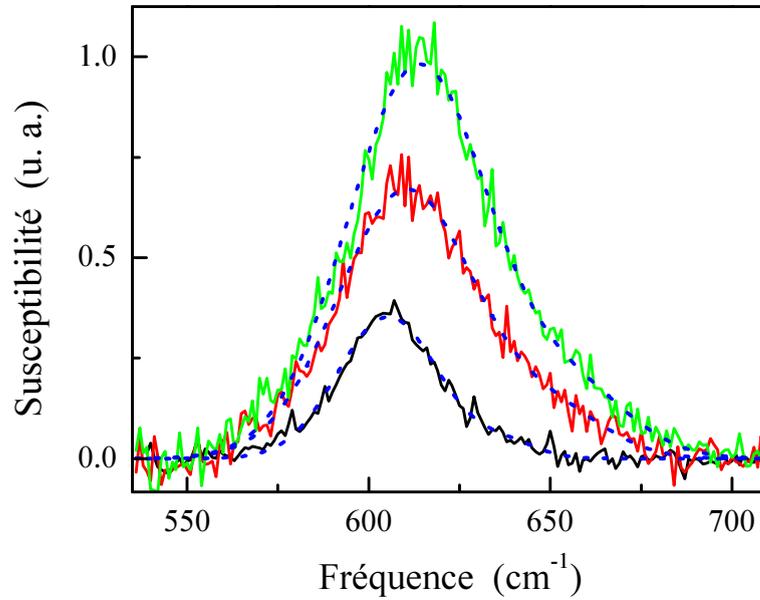


FIG. 3.20: Modes D_2 extraits du spectre Raman réduit après soustraction d'un fond polynomial (traits pleins) et leurs ajustements par des gaussiennes (pointillés) pour des densités $\rho = 2.20, 2.43$ et 2.63 g.cm^{-3} . L'amplitude du mode D_2 croît avec la densité.

étude Raman précédente qui a estimé l'augmentation de la largeur des modes D_1 et D_2 à 100 % et 70 % respectivement, lorsque la silice est densifiée de 25 % ($\rho = 2.73 \text{ g.cm}^{-3}$) [170]. Ces différences peuvent se comprendre car la procédure d'ajustement employée est très délicate : les auteurs ont utilisé trois gaussiennes pour reproduire la bande R et deux gaussiennes pour D_1 et D_2 . Le mode D_1 étant quasiment invisible dans la silice densifiée, la largeur extraite va dépendre très fortement de l'ajustement de la bande R . L'extraction du mode D_2 est également influencée par la bande R , mais dans une moindre mesure, ce qui explique la relative proximité des valeurs obtenues. Nous avons considéré que l'extraction du mode D_1 du spectre Raman dans la silice densifiée était trop incertaine pour être réalisée sur nos données. La technique ISRS montre ici son grand intérêt lorsqu'un mode fin est noyé dans une bande large, permettant son extraction grâce à sa sélectivité temporelle.

A priori, nous ne pouvons pas discerner la part de l'élargissement homogène de la part inhomogène due aux fluctuations locales de l'environnement des anneaux. Cette largeur inhomogène n'a jamais été modélisée ni étudiée de façon détaillée. Elle devrait cependant être dominante dans la silice normale du fait des variations de formes locales des anneaux (planéité) et de leur environnement. L'augmentation observée ici pourrait alors être due

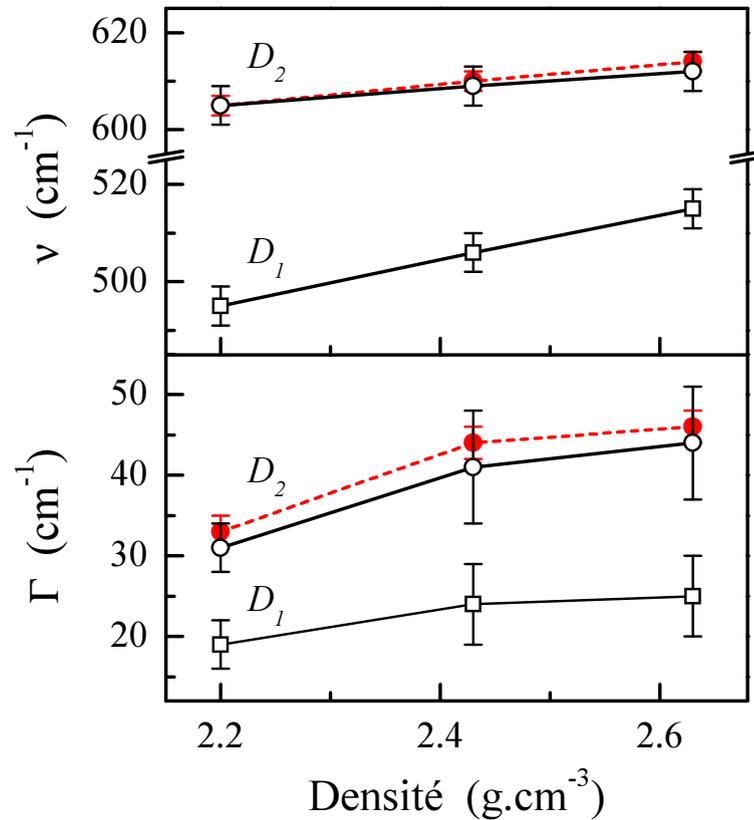


FIG. 3.21: Fréquence ν et largeur Γ des modes D_1 et D_2 en fonction de la densité de la silice, extraites des données ISRS (\square et \circ) et Raman (\bullet).

à une distorsion des anneaux, différente suivant les sites. Des mesures en fonction de la température associées à une modélisation théorique pourraient permettre d'extraire les différentes contributions, en utilisant leurs différents comportements en fonction de celle-ci. Nous remarquons aussi qu'une densification de 10% modifie la largeur des deux modes de la même quantité qu'une densification de 20%, ce qui suggère un effet de seuil.

Concernant les amplitudes des modes, nous pouvons étudier le rapport d'amplitude des modes D_1 sur D_2 pour une densité donnée mais aussi étudier l'évolution relative de l'amplitude d'un mode lors de la densification (tableaux 3.3 et 3.4). En effet, le rapport des amplitudes ISRS est proportionnel au carré du rapport des éléments du tenseur de susceptibilité $A^{p1}/A^{p2} \propto (\alpha^{p1}/\alpha^{p2})^2$, tout comme les intensités Raman (§ 3.2.1, équations 3.12 et 3.13). Pour cela, nous avons réalisé des expériences dans les trois échantillons dans les mêmes conditions d'excitation (c'est-à-dire avec la même puissance du faisceau pompe et la même focalisation des faisceaux) et ajusté la réponse temporelle avec l'équation 3.18.

L'amplitude d'un signal obtenu par la technique ISRS n'est pas directement comparable avec l'intensité maximale Raman du mode considéré en raison de la dépendance

ρ ($g.cm^{-3}$)	Méthode	ν_1 (cm^{-1})	τ_1 (ps) Γ_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	τ_2 (ps) Γ_2 (cm^{-1})	A_1/A_2
2.20	ISRS	495 ± 4	0.55 ± 0.09 19 ± 3	605 ± 4	0.34 ± 0.04 31 ± 3	2.2 ± 0.4
	Raman	495 ± 3	0.53 ± 0.08 20 ± 3	605 ± 1	0.32 ± 0.02 33 ± 2	–
2.43	ISRS	506 ± 4	0.44 ± 0.09 24 ± 5	609 ± 4	0.26 ± 0.04 41 ± 7	1.2 ± 0.4
	Raman	–	– –	610 ± 1	0.24 ± 0.01 44 ± 2	–
2.63	ISRS	515 ± 4	0.42 ± 0.08 25 ± 5	612 ± 4	0.24 ± 0.04 44 ± 7	1.0 ± 0.3
	Raman	–	– –	614 ± 1	0.23 ± 0.01 46 ± 2	–

TAB. 3.3: Fréquence ν_i , temps d'amortissement τ_i , largeur spectrale correspondante Γ_i (pour une forme gaussienne) et rapport des amplitudes A_1/A_2 des modes D_1 et D_2 pour une densité donnée à partir des données ISRS et Raman spontané.

en $1/T_2$ de cette dernière (équation 3.13). Les grandeurs comparables sont les amplitudes mesurées en ISRS et l'aire des modes mesurée en Raman spontané, ces dernières sont utilisées dans le tableau 3.4.

Dans la silice normale, le rapport A_1/A_2 mesuré est d'environ 2.2. Ce rapport diminue lorsque la densité de l'échantillon augmente, ce qui traduit une plus forte augmentation de l'amplitude de D_2 que celle de D_1 lors de la densification. L'augmentation de l'amplitude de D_2 a déjà été observée en spectroscopie Raman, contrairement à celle de D_1 qui est inaccessible en raison de la superposition de ce mode avec la bande R [171]. Cet effet est mis en évidence par l'évolution de l'amplitude de D_1 et D_2 dans les différents échantillons (tableau 3.4). Nous observons qu'une augmentation relative d'amplitude de 2.2 pour D_1 contre 3.8 pour D_2 est obtenue lorsque l'échantillon est densifié de 20 %. Ce résultat concernant D_2 est en bon accord avec les mesures effectuées en Raman spontané, pour lesquelles nous avons estimé l'aire de D_2 à partir d'ajustements gaussiens (figure 3.20).

Ces informations sur l'évolution de l'amplitude d'un mode donné en fonction de la densité du verre peuvent permettre d'évaluer la fraction des anneaux de 3 ou 4 atomes de Si par unité élémentaire de SiO_2 . En effet, des études numériques de dynamique molé-

Rapport		Mode	
		D_1	D_2
$A^{2.43}/A^{2.20}$	ISRS	1.1 ± 0.2	2.2 ± 0.3
	Raman	–	2.7 ± 0.2
$A^{2.63}/A^{2.20}$	ISRS	1.5 ± 0.3	3.8 ± 0.6
	Raman	–	4.1 ± 0.4

TAB. 3.4: Evolution des rapports d'amplitude des modes D_1 et D_2 lors de la densification obtenus à partir des mesures ISRS et de spectroscopie Raman spontanée.

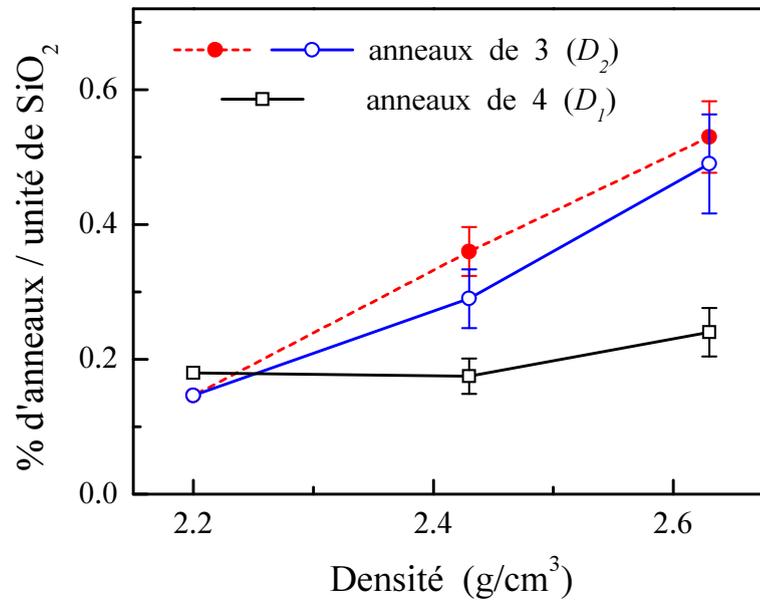


FIG. 3.22: Fractions des structures en anneaux par unité élémentaire SiO_2 , en fonction de la densité de la silice, extraites des données ISRS (anneaux contenant 4 atomes de Si (\square) et 3 atomes de Si (\circ)) et des données Raman (anneaux contenant 3 atomes de Si (\bullet))

culaire ab-initio ont évalué la fraction du nombre d'atomes d'oxygène pour la silice non densifiée à partir de données expérimentales de diffusion Raman spontané à 0.22% (D_2) et 0.36% (D_1) [163] (§ 3.1.1.c), correspondant à 0.14 % d'anneaux de 3 atomes de Si et 0.18% anneaux de 4 atomes de Si par unité SiO_2 . Ces résultats sont basés sur une estimation ab-initio du facteur de couplage entre les vibrations et l'intensité Raman. Ce facteur ne peut pas, à priori, être calculé pour la silice densifiée car le processus de densifica-

tion est très délicat à simuler. Une approche simple, permettant d'évaluer la concentration d'anneaux à partir de l'estimation effectuée dans la silice normale, consiste à considérer que la variation de ce facteur de couplage nous est accessible grâce aux mesures de susceptibilité Raman : il est proportionnel à l'aire totale du spectre (figure 3.19). La fraction d'anneaux peut donc être estimée à partir du rapport des aires obtenues en spectroscopie Raman spontanée ou à partir du rapport des amplitudes obtenu en ISRS, en normalisant les rapports d'amplitude sur le facteur de couplage estimé. Ces résultats sont présentés sur la figure 3.22.

Nous constatons un bon accord entre les mesures Raman et ISRS concernant la fraction des anneaux de 3 atomes de Si , c'est-à-dire relatifs à D_2 . Le nombre d'anneaux augmente à peu près linéairement avec la densité. La structure en anneaux à 3 atomes Si est compacte, elle est favorisée par la densification. En ce qui concerne les anneaux à 4 atomes de Si , relatifs à D_1 , on note une légère augmentation. La conversion d'anneaux de 4 en 3 atomes de Si , provoquée par la densification, semble donc compensée par la conversion d'anneaux de 5 atomes et plus (anneaux non plans) en anneaux de 4. Ces résultats montrent que la densification affecte l'ordre local et crée des modifications structurales importantes sur les anneaux.

3.2.2.b Etude de l'oxyde de germanium GeO_2

Résultats expérimentaux

Nous avons également réalisé des mesures ISRS dans GeO_2 en configuration dégénérée ($\lambda_p = \lambda_s = 860 \text{ nm}$). La variation relative de transmission $\Delta T/T$ est présentée sur la figure 3.23. Comme précédemment, nous observons des oscillations sur des temps longs, pour un retard allant jusqu'à 2 ps . La période des oscillations est comprise entre 80 fs et 90 fs , ce qui correspond à des modes de vibration situés autour de 400 cm^{-1} dans le domaine spectral, dominé par la vibration des atomes d'oxygène. Nous pouvons remarquer ici deux différences avec les résultats obtenus pour la silice : d'une part, nous n'observons pas de battements et, d'autre part, la période des oscillations semble légèrement augmenter avec le retard entre pompe et sonde. Une étude de ce signal par transformée de Fourier va nous permettre de mieux comprendre ses spécificités.

Analyse du signal temporel par FFT

La FFT du signal temporel $\Delta T/T$ pour le temps de coupure le plus faible accessible $t_C = 70 \text{ fs}$, est représentée sur la figure 3.24 avec le spectre Raman de GeO_2 . Nous observons un pic centré à 390 cm^{-1} décalé par rapport au pic principal du spectre Raman, centré vers 415 cm^{-1} . Au niveau de la signature X_2 du spectre Raman, nous pouvons distinguer un

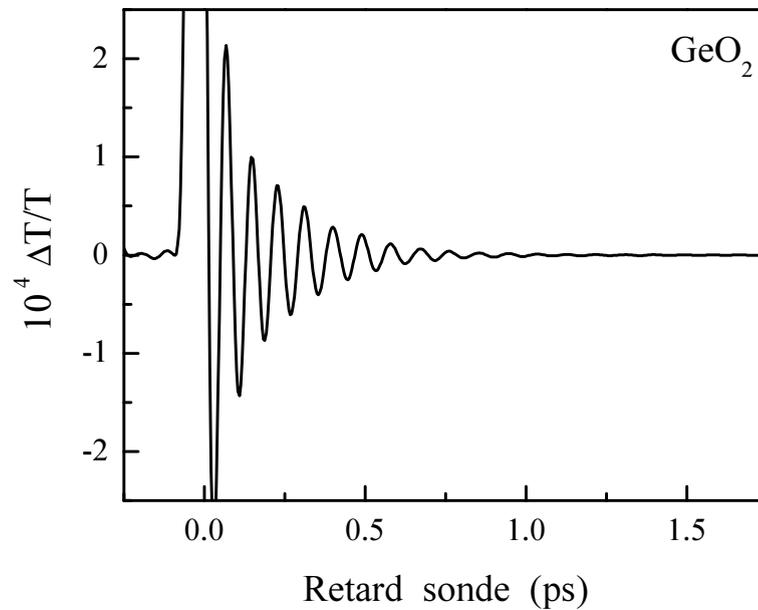


FIG. 3.23: Evolution temporelle de la transmission $\Delta T/T$ mesurée dans l'oxyde de germanium en configuration pompe-sonde dégénérée ($\lambda_p = \lambda_s = 860 \text{ nm}$). Les puissances de pompe et sonde sont respectivement 250 mW et 40 mW et la tache focale de 20 μm .

faible « creux » sur la FFT. Les formes spectrales obtenues varient en fonction de t_C , avec un léger décalage du pic principal vers les basses fréquences de 390 cm^{-1} à 365 cm^{-1} entre $t_C = 80 \text{ fs}$ et 250 fs , puis sa position reste fixe (figure 3.25).

Nous allons maintenant suivre l'évolution de ces éléments de la FFT en fonction du temps de coupure. La figure 3.25 présente des FFT non normalisées pour des temps de coupure allant de 80 fs à 370 fs. Nous observons un léger décalage du pic principal de la FFT vers les basses fréquences : le pic se décale de manière continue puis la position du pic reste inchangée.

Ce comportement est à relier à la partie basse fréquence du spectre Raman qui présente un minimum à 362 cm^{-1} . Cette zone du spectre Raman peut être décrite comme un ensemble de raies qui, après leur excitation en phase par l'impulsion pompe, se déphasent car elles oscillent à leurs fréquences propres. Ceci conduit à une diminution du signal temporel, dû aux interférences destructives entre les différentes composantes. Ces interférences ne peuvent être complètes que si la distribution ne présente aucune structure ou dissymétrie (cas d'une distribution gaussienne). Si une structure est présente, le « creux » à 362 cm^{-1} ici, les interférences sont imparfaites et une oscillation apparaît à la fréquence des « modes manquants » du signal temporel, signature étroite du spectre, pou-

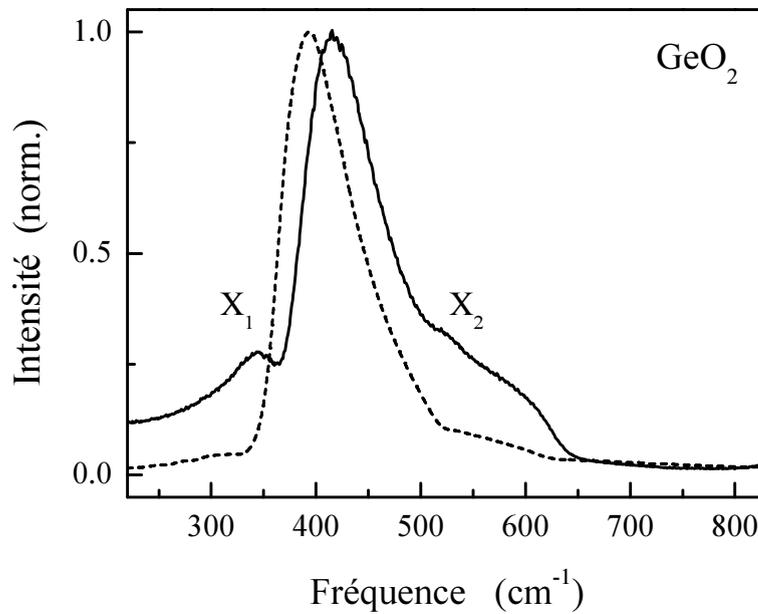


FIG. 3.24: Transformée de Fourier normalisée du signal temporel $\Delta T/T$ pour un temps de coupure $t_C = 70$ fs (pointillés) et spectre Raman de l'oxyde de germanium (trait plein).

vant être visible dans le domaine temporel plus longtemps. Cela se comprend d'un point de vue mathématique en modélisant grossièrement cette région du spectre Raman par une bande large (environ 95 cm^{-1}) à laquelle on soustrait une bande plus étroite de largeur 25 cm^{-1} centrée à 362 cm^{-1} . Aux temps courts, la bande large domine la réponse, alors qu'aux temps longs sa contribution, négligeable, est dominée par celle de la bande étroite, déphasée de π (voir figure 3.28). En fait, toute structure étroite dans le spectre Raman (« pic » ou « creux ») donne lieu à un signal aux temps longs. Dans ce cadre, la dérive en fréquence de la FFT peut s'expliquer par le fait que la contribution de la bande large diminue rapidement au profit de la bande étroite. Le pic principal que nous observons est donc simplement la conséquence des particularités du spectre Raman et n'apporte pas d'informations supplémentaires.

Sur l'ensemble des spectres obtenus par FFT (figure 3.25), nous observons une structure vers 520 cm^{-1} qui évolue en fonction de t_C et qui est plus apparente aux temps longs. Cette faible structure au voisinage de l'épaulement X_2 avait été prédite en utilisant des calculs *ab-initio*. Elle a récemment été associée à la vibration des anneaux de 3 atomes de germanium [144]. Ce mode est difficilement identifiable en spectroscopie Raman spontanée car il est superposé à la bande principale qui s'étend jusqu'à 650 cm^{-1} . Nous arrivons ici à l'isoler grâce à son temps de déphasage important et à en mesurer les caractéris-

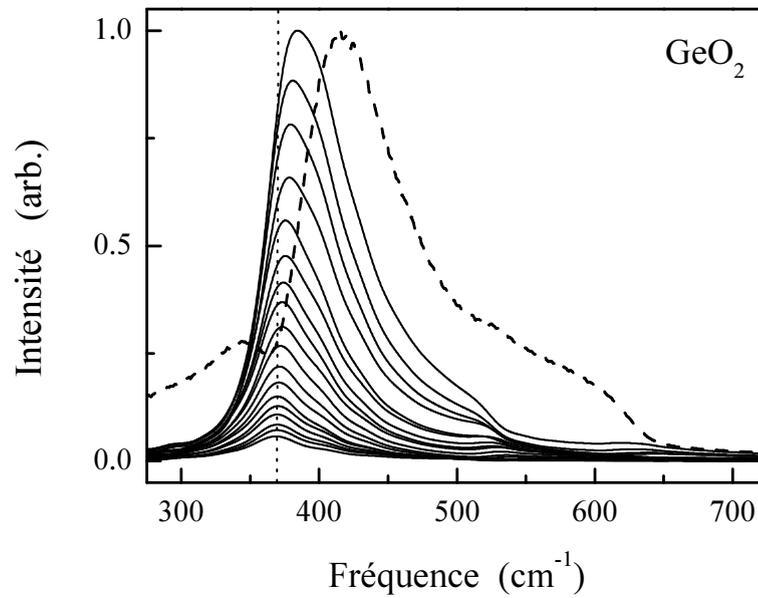


FIG. 3.25: Transformées de Fourier non normalisées du signal temporel $\Delta T/T$ pour des temps de coupure t_C allant de 80 fs à 370 fs par pas de 4.17 ps, dont certaines ont été enlevées afin de permettre une meilleure visibilité (traits pleins) et spectre Raman de l'oxyde de germanium (tirets). La ligne pointillée verticale symbolise la position du pic pour la dernière valeur de t_C .

tiques. En raison de la présence de la bande large, nous observons des interférences dans les spectres et, en fonction de t_C , le mode apparaît en « pic » ou « creux ». Nous avons représenté sur la figure 3.26 deux spectres pour lesquels il apparaît clairement : à $t_C = 275$ fs et 420 fs. L'encart de la figure présente un agrandissement des deux FFT qui met en évidence la position du mode à 525 cm^{-1} indépendamment de t_C , en accord avec les résultats d'un calcul *ab-initio* [144, 166].

Ajustement de la réponse temporelle

Nous avons extrait les caractéristiques de ce mode en ajustant la courbe résolue en temps par la fonction définie par l'équation suivante :

$$f(t) = \sum_{i=1,2} A_i \exp(-t/\tau_i) \cos(2\pi\nu_i t + \varphi_i) \quad (3.19)$$

Nous avons ici supposé une décroissance exponentielle, qui correspond à une forme lorentzienne dans le domaine spectral. Bien qu'une forme gaussienne soit préférable dans le cas d'un élargissement inhomogène, cette hypothèse ne modifie que peu les paramètres extraits. Cette fonction a l'avantage de permettre l'utilisation de la technique d'ajustement

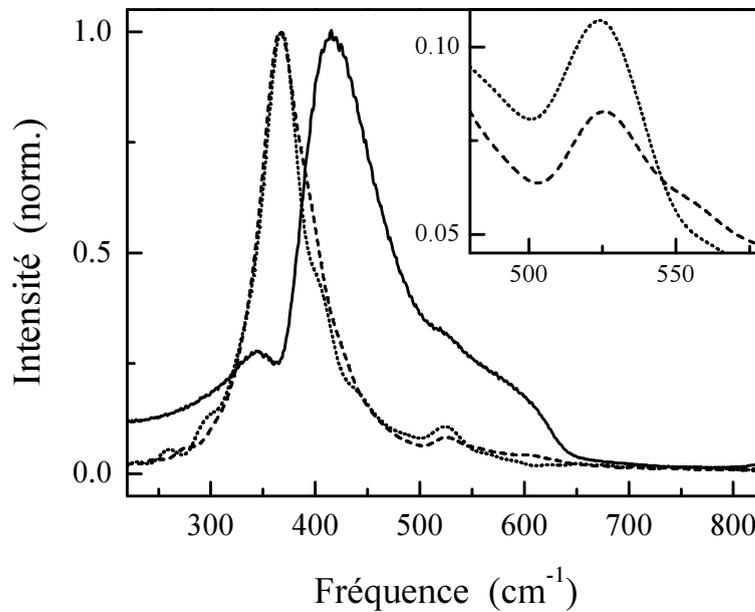


FIG. 3.26: Transformées de Fourier normalisées du signal temporel $\Delta T/T$ pour des temps de coupure t_C de 275 fs (tirets) et 420 fs (pointillés) et spectre Raman de l'oxyde de Germanium (trait plein). L'encart montre un agrandissement de ces deux FFT au voisinage de 525 cm^{-1} .

dite LPSVD (« Linear Prediction by Single Value Decomposition ») qui est très puissante pour analyser les signaux ISRS et extraire des composantes faibles [109, 127].

L'ajustement, représenté sur la figure 3.27, nous permet d'extraire deux modes : un mode intense à la fréquence $\nu_1 = 365 \text{ cm}^{-1}$ et un mode d'amplitude environ six fois plus faible à la fréquence $\nu_2 = 525 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons ajusté le signal à partir du retard 0.7 ps afin d'éviter l'influence de la dérive de fréquence du mode principal.

En accord avec le modèle théorique (§ 3.2.1.a), les oscillations observées sont de type *cosinus* comme le montre la figure 3.28 où nous avons prolongé les deux modes jusqu'au retard zéro. Nous constatons de plus que les deux vibrations sont en opposition de phase à $t_D = 0$, ce qui est en accord avec le fait que la vibration à la fréquence $\nu = 365 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas due à un mode en tant que tel mais à une structure du spectre Raman. Ce déphasage de π par rapport à un mode réel est en très bon accord avec le modèle d'une contribution due à une composante « soustraite ».

L'ajustement de plusieurs mesures nous a permis d'estimer la largeur à mi-hauteur du mode Raman à $50 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celle du mode D_2 de la silice (estimée à 30 cm^{-1}) qui a la même origine physique. Cette estimation est cohérente avec les résultats théoriques obtenus avec le modèle CRN [142] et les études ab-initio [144,

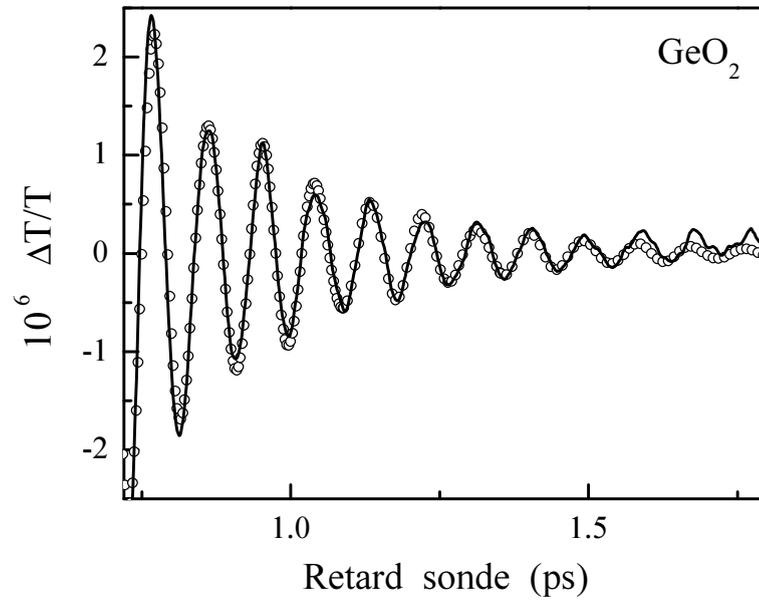


FIG. 3.27: Partie oscillante de la variation de transmission $\Delta T/T$ pour des temps longs ($t_c > 700$ fs) (trait plein) et son ajustement par la technique LPSVD (\circ).

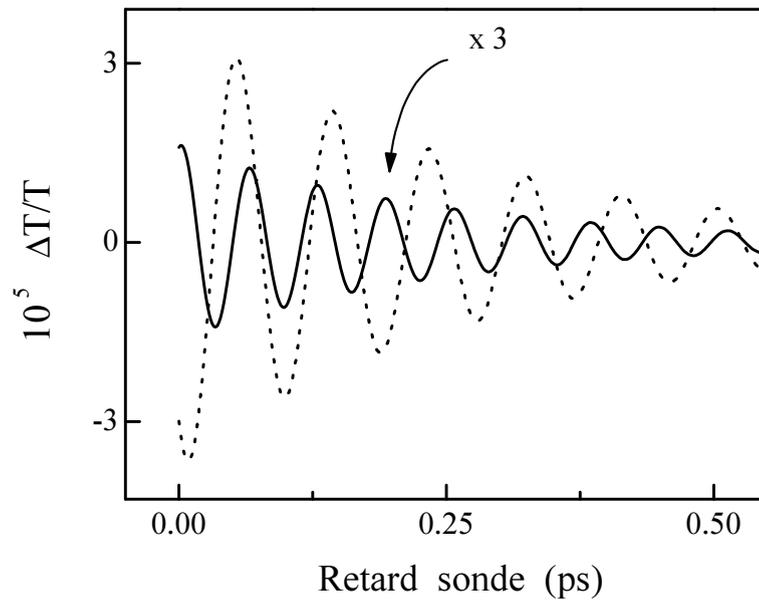


FIG. 3.28: Représentation des deux modes extraits de l'ajustement aux temps longs de la figure 3.27, étendu au retard zéro pour $\nu_2 = 525$ cm^{-1} (trait plein) et $\nu_1 = 365$ cm^{-1} (pointillés).

166] qui prédisent un amortissement plus rapide des vibrations des anneaux de 3 atomes dans GeO_2 que dans SiO_2 . Cette différence s'explique par un meilleur couplage du mode avec son environnement car l'angle intertétraédral dans ces anneaux θ_3 est très proche de l'angle moyen $\langle \theta \rangle$ minimisant l'énergie dans GeO_2 (§ 3.1.1.c). Ces anneaux sont donc légèrement distordus car ils ont tendance à minimiser leur énergie, des fluctuations statistiques de la forme des anneaux peuvent induire un élargissement inhomogène supérieur à celui rencontré dans SiO_2 .

La valeur de la largeur à mi-hauteur que nous avons obtenue est cohérente mais sensiblement inférieure à celle estimée théoriquement par Giacomazzi *et al* ($\sim 75 \text{ cm}^{-1}$) [144] et légèrement supérieure à celle obtenue par Barrio *et al* ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) [142]. Ces écarts sont probablement à relier à la difficulté théorique d'estimer la largeur des modes de vibration car elle est très sensible aux potentiels d'interaction interatomiques utilisés dans les simulations ab-initio.

Il faut également signaler que nous n'avons pas observé d'autres modes fins qui auraient pu être la signature d'anneaux de 4 atomes de germanium bien découplés de l'environnement en accord avec la référence [144]. Cela s'explique certainement par le fait qu'un couplage fort existe entre les anneaux de 4 atomes de Ge et les vibrations du réseau environnant et que ces anneaux comportent des défauts de planéité supérieurs à ceux rencontrés dans la silice [144]. Ces deux effets vont conduire à un fort élargissement de cette signature, la rendant inobservable dans nos conditions expérimentales. La signature de cette vibration, si elle existe, est vraisemblablement de largeur supérieure à 100 cm^{-1} .

3.2.2.c Etude d'autres verres : SF6 et B₂O₃

Etude du verre SF6

Nous avons appliqué la technique ISRS à d'autres verres possédant des structures Raman à basse fréquence (autour de 100 cm^{-1}). Nous avons, dans un premier temps, étudié le verre SF6 de Schott. La variation relative de transmission présente, outre la réponse non-linéaire aux temps courts, des oscillations d'une période d'environ 245 fs, correspondant à une fréquence de 135 cm^{-1} dans le domaine spectral (figure 3.29).

Cette raie se retrouve dans le spectre obtenu par FFT et correspond à un mode Raman basse fréquence assez fin centré à 140 cm^{-1} , superposé à une bande large (figure 3.30). La composition de SF6 étant relativement complexe et sa structure peu étudiée, nous n'avons pas pu associer ce mode à une structure locale. Cependant, cette étude confirme l'intérêt de la technique ISRS dans les verres pour analyser sélectivement des modes faibles dans le domaine des basses fréquences.

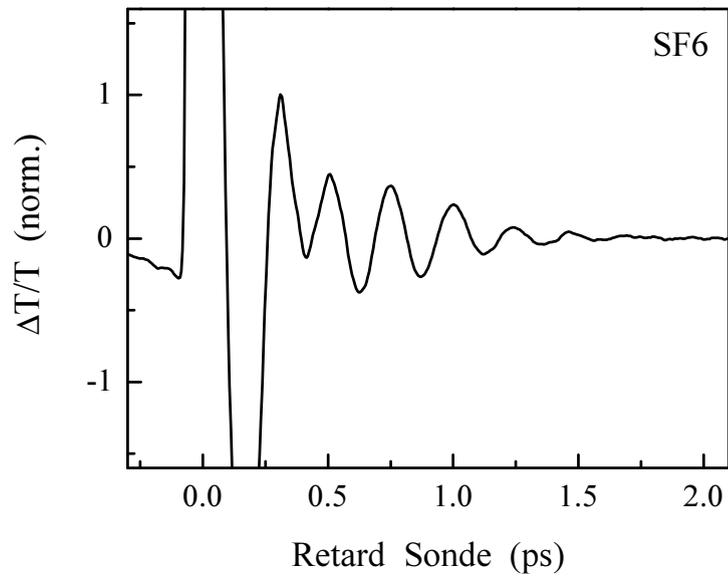


FIG. 3.29: Evolution temporelle de la transmission $\Delta T/T$ mesurée dans un échantillon de verre SF6 en configuration pompe-sonde dégénérée ($\lambda_p = \lambda_s = 860$ nm). Les puissances de pompe et de sonde sont respectivement 250 mW et 40 mW, la tache focale a un diamètre de 30 μm .

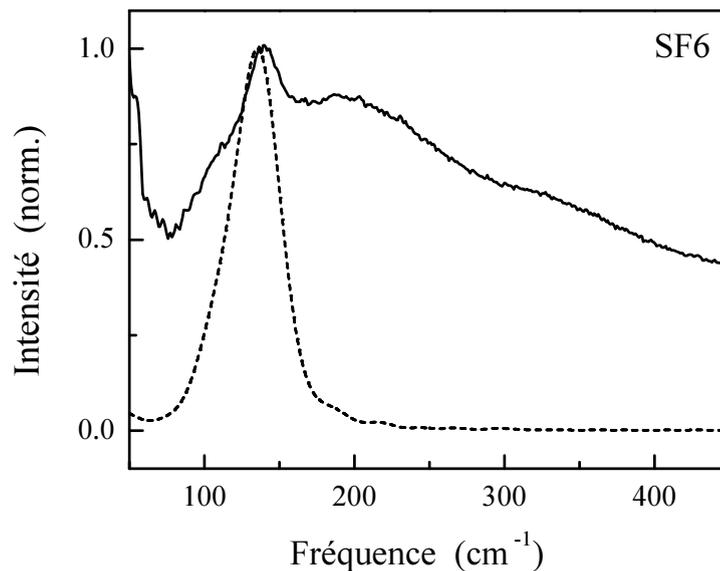


FIG. 3.30: Transformée de Fourier normalisée du signal temporel $\Delta T/T$ pour un temps de coupure $t_c = 600$ fs (pointillés) et spectre Raman (trait plein), obtenus dans le verre SF6.

Etude du verre B_2O_3 dopé au Lithium

La majorité des systèmes désordonnés présente une modification de leurs propriétés acoustiques dans la gamme du THz (environ 30 cm^{-1}) qui se traduit par une structure dans leur spectre vibrationnel nommé le pic de bosons. Ce pic a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales [182]. Il a notamment été associé aux oscillations de tétraèdres SiO_4 grâce à des expériences d'Hyper Raman dans de la silice vitreuse [183]. Ces études ont été étendues à B_2O_3 où le pic de boson a été associé à un mouvement de libration de grandes unités structurales [184].

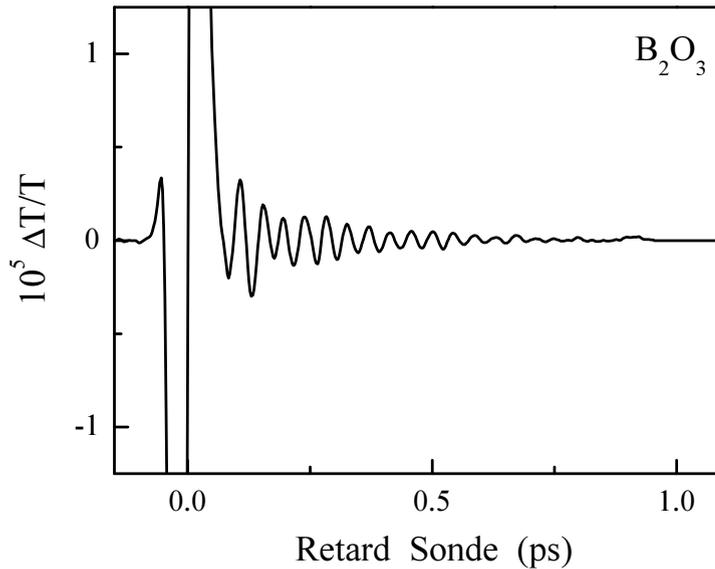


FIG. 3.31: Evolution temporelle de la transmission $\Delta T/T$ mesurée dans un échantillon de verre B_2O_3 dopé au Lithium en configuration pompe-sonde dégénérée ($\lambda_p = \lambda_s = 860\text{ nm}$) pour une durée d'impulsion d'environ 20 fs . Les puissances de pompe et de sonde sont respectivement 250 mW et 40 mW , la tache focale a un diamètre de $20\text{ }\mu\text{m}$.

Dans ce verre, ces modes de vibration sont actifs en Raman et non pas seulement en Hyper Raman comme dans la silice. En collaboration avec le LCVN, nous avons tenté d'étudier cette région spectrale dans le domaine temporel, dans un échantillon de B_2O_3 dopé au Lithium. Le dopage a pour conséquences d'exalter l'amplitude du pic de bosons et de décaler sa fréquence vers 90 cm^{-1} (au lieu de 50 cm^{-1} [185]), l'amenant ainsi dans une gamme de fréquence plus facilement accessible pour notre technique expérimentale.

Le signal ISRS est dominé par des oscillations rapides de période environ 43 fs faiblement amorties (figure 3.31), qui sont dues au mode intense centré à 775 cm^{-1} dans le spectre Raman (figure 3.32). Pour diminuer cette contribution, nous avons mené une

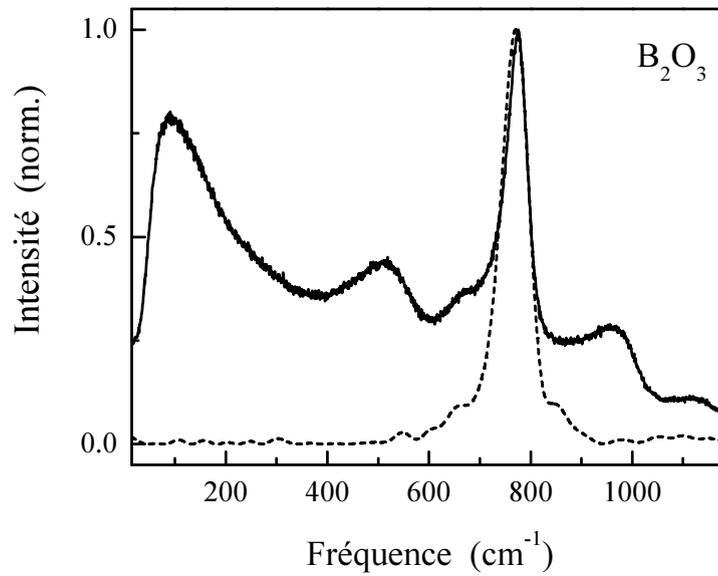


FIG. 3.32: Transformée de Fourier normalisée du signal temporel $\Delta T/T$ pour un temps de coupure $t_C = 165$ fs (pointillés) et spectre Raman de Li : B_2O_3 (trait plein).

étude systématique en fonction de la durée des impulsions en les faisant varier de 15 fs à 60 fs. Pour des impulsions de longue durée, ces oscillations rapides ne sont plus visibles en raison de la faible excitation et d'une résolution temporelle insuffisante. En revanche, d'éventuelles vibrations de basse fréquence (proche de 100 cm^{-1}) ne sont pas affectées par ce filtrage temporel. Cependant, aucune vibration dans le domaine spectral du pic de boson n'a pu être observée, indiquant que celui-ci ne possède pas de structure étroite intense.

3.3 Etude de la contribution non instantanée de la susceptibilité d'ordre trois

3.3.1 Technique de mélange à deux ondes

Le principe de l'étude que nous avons réalisée est basé sur une technique de mélange à deux ondes non colinéaires en régime femtoseconde [186–188]. Lorsque les deux faisceaux (pompe et sonde) se recouvrent spatialement et temporellement dans un milieu, ils interfèrent et créent un réseau d'intensité. Lorsque les impulsions comportent une dérive de fréquence (« chirp »), ce réseau d'intensité se déplace. Parallèlement, il crée un réseau d'indice transitoire dû à la non-linéarité Kerr du milieu. Si la réponse non-linéaire d'ordre trois n'est pas instantanée, c'est-à-dire si le tenseur $\chi^{(3)}$ contient une contribution non-instantanée $\chi^{(3),ni}$, il existe un déphasage entre les réseaux d'intensité et d'indice, conduisant à un échange d'énergie entre les faisceaux pompe et sonde dépendant du retard pompe-sonde.

Dans une configuration pompe-sonde avec polarisations parallèles, la variation d'énergie du faisceau sonde est décrite par [186, 189] :

$$\Delta U_{sonde}(t_D) \propto \chi_{xxxx}^{(3),ni} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{pompe}(t) I_{sonde}(t - t_D) dt \quad (3.20)$$

où I_{pompe} et I_{sonde} sont les intensités des faisceaux pompe et sonde, et t_D le retard entre les deux impulsions. L'efficacité du transfert dépend du déphasage entre les réseaux, de la durée des impulsions, du chirp des impulsions et des temps de réponse caractéristiques du tenseur $\chi^{(3)}$. L'expression 3.20 n'est valable que lorsque le temps de relaxation du matériau est petit devant la durée des impulsions, mais son expression peut se généraliser et le changement d'énergie de la sonde reste proportionnel à $\chi_{xxxx}^{(3),ni}$ [190]. Pour des polarisations de pompe et sonde perpendiculaires, l'expression 3.20 reste valable en remplaçant $\chi_{xxxx}^{(3),ni}$ par $\chi_{xyyx}^{(3),ni}$. La comparaison de l'amplitude des signaux mesurés dans les deux configurations de polarisation permet ainsi d'obtenir le rapport $R^{ni} = \chi_{xxxx}^{(3),ni} / \chi_{xyyx}^{(3),ni}$.

Grâce à cette technique de mélange à deux ondes, nous avons accès au rapport des deux éléments de la composante non-instantanée du tenseur d'ordre trois. Les expériences d'effet Kerr hétérodyne donnant uniquement accès à la composante $\chi_{xyyx}^{(3),ni}$, la connaissance du rapport R^{ni} permet alors d'accéder à l'ensemble du tenseur $\chi^{(3),ni}$ (§ 3.1.1.b). Cette technique, associée aux techniques d'effet Kerr hétérodyne permet de déterminer la contribution Kerr non instantanée de matériaux, généralement d'origine nucléaire, dont la connaissance est cruciale pour de nombreuses applications optiques.

De plus, l'étude du rapport R^{ni} en fonction de la durée des impulsions permet d'étudier sélectivement l'origine physique de la contribution non-instantanée de la susceptibilité d'ordre 3. En effet, la notion de réponse non-instantanée est uniquement reliée à la durée des impulsions laser utilisées, c'est-à-dire à l'échelle de temps de la mesure.

Réalisation expérimentale

Cette technique nécessite l'utilisation d'une source laser femtoseconde dont les impulsions présentent une dérive de fréquence. Le dispositif pompe-sonde décrit dans la partie § 1.4.1 a été utilisé en contrôlant l'orientation linéaire de la polarisation des faisceaux avec des lames $\lambda/2$. L'angle entre les deux faisceaux est de l'ordre de 2° , faisceaux focalisés dans l'échantillon avec des lentilles de focale de 5 cm pour la sonde et 7.5 cm pour la pompe.

3.3.2 Etude de la contribution non instantanée de la susceptibilité d'ordre trois

3.3.2.a Résultats préliminaires dans le di-sulfure de carbone CS_2

Des études précédentes ont permis de valider et d'exploiter cette technique expérimentale en l'appliquant à des liquides : du benzène, du toluène et du di-sulfure de carbone CS_2 . Pour des impulsions de durée 100 fs, une valeur du rapport des composantes isotropes et anisotropes de la contribution non instantanée de la susceptibilité d'ordre trois R^{ni} proche de $4/3$ a été obtenue dans ces liquides [188], en accord avec un modèle théorique et des expériences de diffusion utilisant un interféromètre femtoseconde [191–193]. La contribution nucléaire excitée est ici due aux mouvements de rotation et de libration des molécules. Dans un premier temps, nous avons étendu ces mesures en utilisant la technique de mélange à deux ondes avec des impulsions très courtes (15 fs) (figure 3.33).

En accord avec le modèle théorique, le transfert d'énergie entre les deux impulsions dépend du retard de la sonde et change de signe. De plus, l'amplitude de ce signal dépend de la polarisation relative de la pompe et de la sonde, ce qui détermine la valeur de R^{ni} . Pour réaliser une estimation plus précise de celui-ci, plusieurs mesures en fonction de la puissance de pompe ont été effectuées. L'ajustement linéaire de l'amplitude crête à crête du signal $(\Delta T/T)_{max}$ en fonction de la puissance de pompe pour des polarisations pompe-sonde parallèles et perpendiculaires nous permet ainsi d'obtenir un rapport $R^{ni} = 1.77 \pm 0.05$ (figure 3.34).

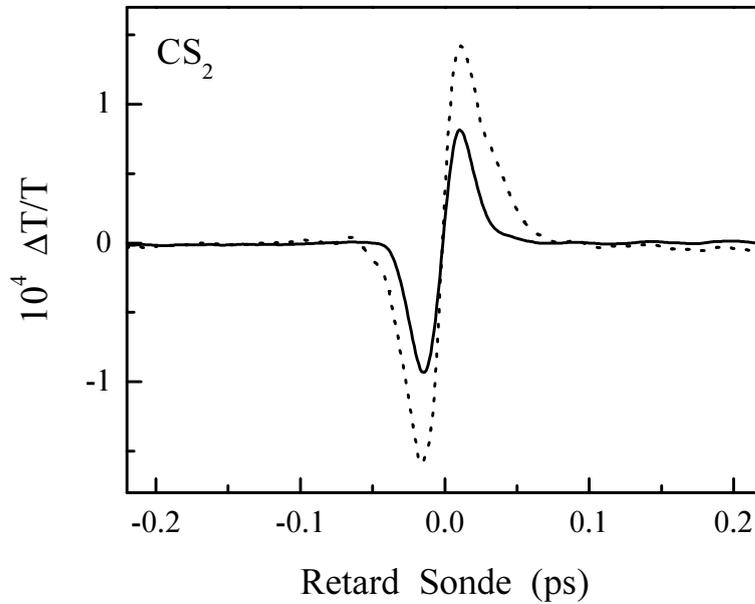


FIG. 3.33: Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ mesuré dans CS_2 en configuration de polarisation pompe-sonde parallèle (pointillés) et perpendiculaire (trait plein). La durée des impulsions est de 15 fs.

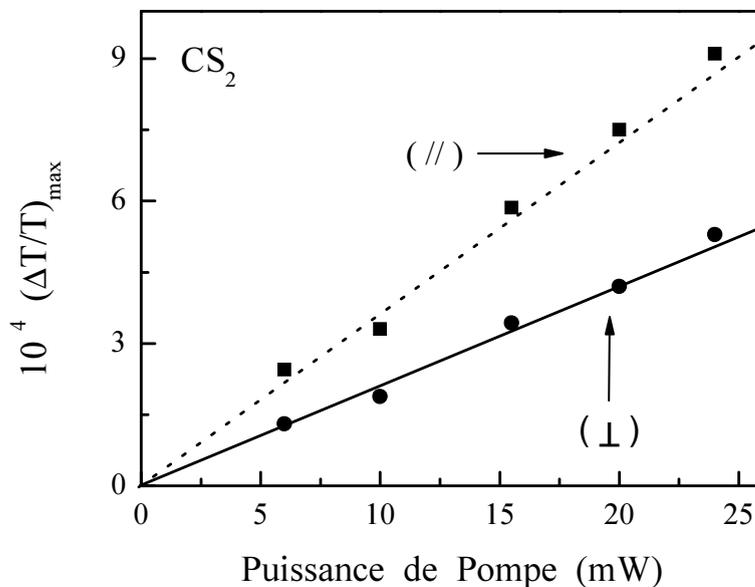


FIG. 3.34: Evolution de l'amplitude maximale du changement de transmission, $(\Delta T/T)_{max}$ dans CS_2 en fonction de la puissance de pompe, pour des polarisations pompe-sonde parallèles (■) et perpendiculaires (●). Le rapport des pentes des ajustements linéaires des données en configuration parallèle (tirets) et perpendiculaire (trait plein) donne le rapport $R^{ni} = 1.77 \pm 0.05$.

Cette valeur est sensiblement supérieure à celle mesurée pour des impulsions de 100 fs ($R^{ni} \approx 1.33$). Pour celles-ci, la contribution non-instantanée est due à la contribution nucléaire à la susceptibilité non linéaire. La contribution électronique, dont le temps de réponse est de l'ordre de la femtoseconde, est alors totalement instantanée [194] ($R^{ni} \sim R_n$). Pour des impulsions de 15 fs, l'accroissement de R^{ni} suggère que la contribution électronique ne peut plus être considérée comme totalement instantanée. R^{ni} est alors modifié et augmente, une valeur $R_e = 3$ devrait être obtenue pour une contribution purement électronique. Des impulsions de quelques femtosecondes seraient nécessaires pour se rapprocher de ce régime. L'augmentation de R^{ni} lorsque la durée des impulsions diminue indique cependant une modification de l'origine physique de $\chi^{(3),ni}$.

3.3.2.b Origine physique de la contribution non-instantanée : influence de la durée des impulsions

Dans les verres, la contribution nucléaire à la non-linéarité Kerr est due à la réponse vibrationnelle. Dans les verres commerciaux SF de Schott, la valeur de R^{ni} s'avère être indépendante de la concentration en plomb et égale à 3 en régime temps long (100 fs)[138]. Pour la silice fondue, cette valeur est bien plus grande : nous l'avons estimée à 8.2 avec notre système expérimental pour des impulsions longues (100 fs). Ces deux valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par Hellwarth *et al* en comparant les mesures absolues de diffusion Raman spontanée et de susceptibilité d'ordre trois [149, 150]. Ceci confirme que les contributions non-instantanées nucléaires sont bien d'origine vibrationnelle et que la technique de mélange à deux ondes résolue en temps à l'échelle de la centaine de femtosecondes est équivalente aux mesures spectrales.

Nous avons étendu cette étude en mesurant de manière systématique le rapport R^{ni} en fonction de la durée des impulsions. La figure 3.35 présente les résultats expérimentaux obtenus dans la silice pour des impulsions de 30 fs et 15 fs. Nous constatons une nette diminution de R^{ni} lorsque la durée des impulsions diminue ainsi qu'une asymétrie du signal avec des oscillations aux retards positifs, identiques dans les deux configurations de polarisation (figure 3.35 (b)). Ce signal additionnel est dû à l'excitation cohérente de modes de vibrations (§ 3.2). Pour des durées d'impulsions inférieures à 30 fs, nous avons seulement utilisé le minimum du signal aux temps négatifs, peu perturbé par ces oscillations, pour mesurer $(\Delta T/T)_{max}$. Comme précédemment, R^{ni} a été évalué en réalisant des mesures en fonction de la puissance.

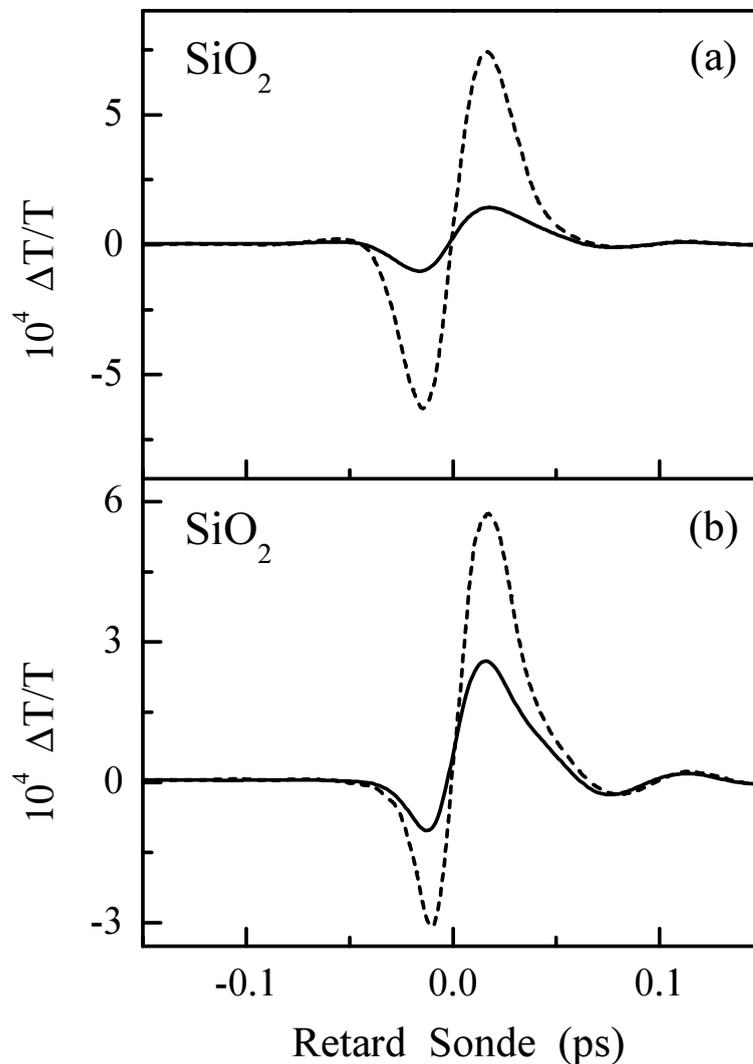


FIG. 3.35: Evolution temporelle du changement de transmission mesuré dans SiO_2 en configuration de polarisation pompe-sonde parallèle (pointillés) et perpendiculaire (trait plein) pour des impulsions de 30 fs (a) et 15 fs (b). La puissance de pompe est de 200 mW et la puissance de sonde de 40 mW.

Le bilan de l'étude systématique en fonction de la durée des impulsions est présenté sur la figure 3.36. Pour SF6, la valeur du rapport reste proche de 3 quelle que soit la durée des impulsions. Une éventuelle augmentation de la contribution électronique ne peut cependant pas être mise en évidence dans SF6 car R_n est identique à R_e qui vaut 3. Dans le cas de la silice, R^{ni} diminue fortement de 8.2 à 3 lorsque la durée des impulsions est réduite de 95 fs à 15 fs. Cette forte variation indique une importante modification de l'origine physique de la non-linéarité non-instantanée. Cependant, la réduction de la durée des impulsions modifie également la contribution vibrationnelle, que nous ne pou-

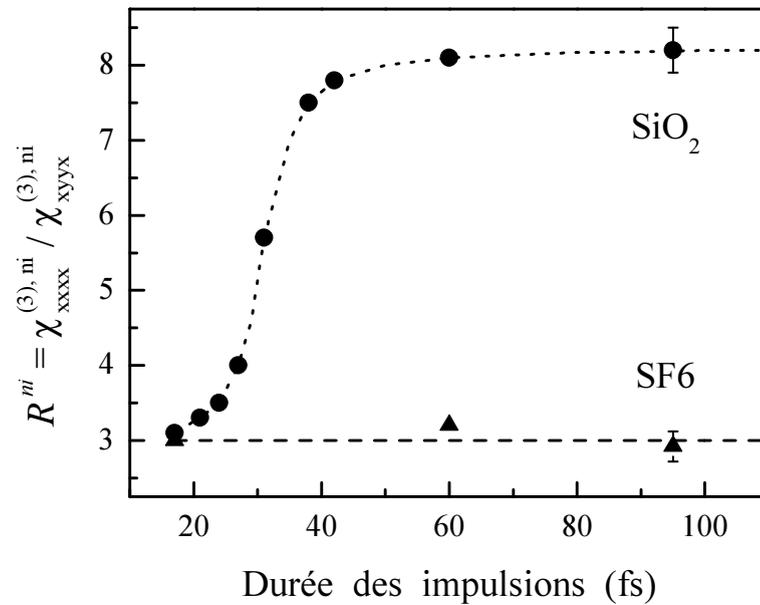


FIG. 3.36: Rapport R^{ni} , mesuré en fonction de la durée des impulsions dans les verres SiO_2 et SF_6 pour des durées de 15, 22, 24, 27, 31, 38, 42, 60 et 95 fs dans SiO_2 et 17, 60 et 95 fs dans SF_6 . Les lignes pointillées et tiretées sont des guides pour les yeux.

vons pas estimer. En effet, les différentes composantes vibrationnelles responsables de la contribution nucléaire n'ont pas toutes le même temps de réponse. L'évolution du rapport R^{ni} lorsque la durée des impulsions diminue pourrait aussi s'expliquer par une excitation sélective de modes ayant des temps de réponse de plus en plus courts et dont le rapport R_n serait inférieur à 8.2. Une discrimination des effets vibrationnels et électroniques ne peut pas être réalisée ici et nécessite l'utilisation d'impulsions plus courtes.

Conclusion

La sensibilité de notre système expérimental et sa résolution temporelle nous ont permis d'aborder plusieurs aspects de la réponse optique non-linéaire des verres. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la dynamique vibrationnelle des verres grâce à la spectroscopie Raman impulsionnelle en régime femtoseconde. Nous avons caractérisé les modes de défaut D_1 et D_2 dans la silice et la silice densifiée. Ces modes présentent un grand intérêt car ils sont reliés à des organisations structurales locales dont la dépendance en fonction des méthodes de fabrication (densité d'anneaux, fluctuations spectrales dues à l'ordre local) peut ainsi être étudiée et quantifiée. En étendant ces études à l'oxyde de germanium, nous avons réalisé la première mise en évidence expérimentale de la signature spectrale d'un mode de vibration symétrique d'une structure locale qui a très récemment été associée à une organisation en anneaux à l'échelle nanométrique par un calcul théorique, de manière analogue à la silice. L'approche temporelle est ici très complémentaire de la spectroscopie Raman incohérente. Elle permet d'extraire des informations difficilement accessibles, notamment lorsque un mode étroit est superposé à une bande large. Leur réponse temporelle différente permet alors de les distinguer et ainsi d'analyser sélectivement des structures fines de faible amplitude. La largeur des modes, sujet peu abordé jusqu'ici dans les verres mais contenant de nombreuses informations, pourrait être analysée. Ainsi, la technique ISRS qui n'avait jamais été utilisée dans les matériaux amorphes jusqu'à présent se révèle être un outil très puissant grâce à sa sélectivité temporelle.

Dans un second temps, nous avons montré que la non-linéarité Kerr non-instantanée est dominée par la composante nucléaire à l'échelle de la centaine de femtosecondes, comme en régime picoseconde ou dans le domaine spectral. A l'échelle de la dizaine de femtosecondes, nous avons mis en évidence une modification de l'origine physique de la non-linéarité non-instantanée. Nous avons associé cette modification à l'augmentation relative de la contribution électronique et/ou à une modification de la contribution nucléaire. Des expériences avec des impulsions sub-10 fs seraient nécessaires pour trancher.

Conclusion Générale

Le travail décrit dans cette thèse comporte deux axes principaux : d'une part, l'étude de la dynamique électronique et vibrationnelle de nano-objets métalliques et, d'autre part, l'étude de modes de vibration reliés à un ordre local dans les verres.

Les dynamiques étudiées se déroulant sur des échelles de temps très courtes, nous avons utilisé différents dispositifs de spectroscopie ultrarapide résolue en temps à haute cadence et forte sensibilité. Ils sont basés sur deux oscillateurs femtosecondes : l'un, développé au laboratoire, délivrant des impulsions ultracourtes (15 fs à 860 nm) et, l'autre, commercial accordable en longueur d'onde, couplés à des dispositifs « pompe-sonde » permettant de générer les deuxièmes et troisièmes harmoniques du faisceau fondamental avec des cristaux non-linéaires, et ponctuellement, un dispositif de microscopie par modulation spatiale permettant de mesurer directement l'absorption de nano-objets individuels.

Notre étude sur les propriétés dynamiques de systèmes métalliques a porté sur des nano-objets de différentes tailles, formes et structures. Dans le régime de faible perturbation, l'interaction électrons-réseau se traduit par une décroissance mono-exponentielle de l'énergie électronique avec un temps caractéristique τ_{e-ph} , cinétique qui se reflète directement dans la dépendance temporelle de la réponse optique. Nous en avons réalisé la mesure dans le cuivre, où les temps mesurés dépendent fortement de la taille : une forte diminution de τ_{e-ph} est observée pour $D < 10 \text{ nm}$, de façon similaire à ce qui avait été montré dans des nanoparticules d'or et d'argent. Cette accélération des échanges d'énergie a été associée à la diminution de l'écrantage coulombien au voisinage des surfaces. Des études similaires ont été entreprises dans des agrégats d'argent de petite taille ($D < 2 \text{ nm}$). Dans ces systèmes, contrairement à ce que prédit le modèle à deux températures, décrivant les échanges d'énergie électrons-réseau dans un métal massif, la cinétique de perte d'énergie des électrons reste mono-exponentielle malgré la forte excitation induite. De plus, le temps τ_{e-ph} augmente pour des agrégats de diamètre inférieur à 3 nm . Cet effet indique une déviation par rapport à un comportement de type petit solide dans cette gamme de taille des nanoparticules. Il est probablement à relier à aux effets quantiques inhérents à la discrétisation des niveaux électroniques, importante pour des agrégats de

très petite taille. Afin d'étudier l'impact de la composition et de la structure sur la dynamique des échanges d'énergie électrons-réseau, nous avons entrepris l'étude d'agrégats bi-métalliques (alliages et coeur-couronne). Pour les composés or/argent, le désordre et la nanostructuration jouent un rôle mineur, les cinétiques mesurées reflétant principalement la composition des particules. Pour les composés coeur-couronne nickel/argent, un comportement complexe a été observé. Les différentes études que nous avons réalisées indiquent que ni l'oxydation, ni la modification de la structure de bande électronique ne semblent être responsables de cet effet. Son origine reste inexplicée, et pourrait être due à la réduction de taille des différents éléments formant les nanoparticules : très petits agrégats d'argent sur un agrégat de nickel par exemple.

Dans un second temps, nous avons étudié les oscillations acoustiques de nano-objets métalliques de différentes formes et structures. Les modes de vibration de nano-prismes d'or ont été analysés en réalisant des mesures sur un ensemble d'objets et sur des objets uniques (paires de nano-prismes), mettant notamment en évidence l'importance de la contribution inhomogène à l'amortissement dans les études d'ensemble, et les fortes fluctuations de paire à paire, dues au couplage nanoprismes-substrat. Couplées avec une étude numérique basée sur la résolution par éléments finis, ces mesures nous ont permis de montrer que les vibrations des nano-prismes sont très faiblement influencées par le substrat. Nous avons ensuite étudié les modes de vibration (respiration et élongation) de nano-colonnes d'argent en matrice d'alumine. Cette étude, accompagnée d'une modélisation basée sur des éléments finis, nous a permis d'extraire des informations structurales, mettant évidence une nano-structuration résiduelle des nano-colonnes. Un modèle simple sur le mécanisme de dissipation de l'énergie élastique nous a permis de suggérer que la contribution dominante à l'amortissement était homogène. Par ailleurs, une étude complémentaire a aussi montré un faible impact de la nano-structuration sur la dynamique des échanges entre électrons et phonons dans ces nano-colonnes. L'impact de la nano-structuration a également été étudié dans des systèmes coeur-couronne bi-métalliques, où nous avons mis en évidence le rôle de la ségrégation des deux métaux sur la réponse acoustique, alors que la cinétique électronique est peu modifiée. Ces résultats soulignent l'intérêt de l'étude des modes acoustiques des nanoparticules métalliques, notamment à l'échelle de l'objet unique : leurs caractéristiques (fréquence et amortissement) contiennent des informations sur la forme, la structure et l'interaction avec l'environnement des nano-objets.

Une seconde partie de mes travaux a été consacrée à l'étude de la dynamique vibrationnelle des verres. Elle a principalement porté sur l'observation de modes de vibration

reliés à un ordre local par une technique de Raman impulsionnelle en régime femtoseconde. Cette technique est très complémentaire de la spectroscopie Raman spontanée car elle permet, en analysant sélectivement le signal temporel, d'observer des modes étroits superposés à des bandes larges, et d'accéder ainsi à des informations pratiquement inaccessibles en spectroscopie Raman. Dans la silice (SiO_2), nous avons observé et caractérisé les « modes de défaut » D_1 et D_2 , dus aux vibrations symétriques des atomes d'oxygène dans des structures locales, en forme d'anneau. Cette étude a été élargie à la silice densifiée : nous avons ainsi mis en évidence l'existence du mode D_1 et pu le caractériser. Ces études nous ont permis d'accéder à des informations structurales, notamment sur la concentration des anneaux. Nous avons également mis en évidence et réalisé la première caractérisation expérimentale d'un mode de vibration d'anneaux, analogue au mode D_2 de la silice, dans l'oxyde de germanium (GeO_2), en accord avec un calcul théorique *ab-initio* récent.

Bibliographie

- [1] P. Colomban, M.-P. Etcheverry, M. Asquier, M. Bounichou, and A. Tournié. *Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration*. *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 614 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1495>.
- [2] C. B. T. Pradell, J. Molera and P. Roura. *Luster decoration of ceramics : mechanisms of metallic luster formation*. *Applied Physics A*, **83**, 203 (2006). <http://www.springerlink.com/content/y7gm5526421v51t1/?p=55161a2687ef4d8781c74919f35c34fb&pi=6>.
- [3] J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and C. Girard. *Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles*. *Physical Review Letters*, **82**, 2590–2593 (1999). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v82/p2590>.
- [4] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. *Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons*. *Applied Physics Letters*, **81**, 1762 (2002). <http://link.aip.org/link/?APL/81/1762/1>.
- [5] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. *Surface plasmon subwavelength optics*. *Nature*, **424**, 824 (2003). <http://www.nature.com/nature/journal/v424/n6950/abs/nature01937.html>.
- [6] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T. W. Ebbesen. *Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators*. *Nature*, **440**, 508 (2006). <http://www.nature.com/nature/journal/v440/n7083/full/nature04594.html>.
- [7] K. Li, M. I. Stockman, and D. J. Bergman. *Self-similar chain of metal nanospheres*

- as an efficient nanolens*. *Physical Review Letters*, **91**, 227402 (2003). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v91/e227402>.
- [8] N. Engheta, A. Salandrino, and A. Alu. *Circuit elements at optical frequencies : Nanoinductors, nanocapacitors, and nanoresistors*. *Physical Review Letters*, **95**, 095504 (2005). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e095504>.
- [9] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, and H. Brune. *Uniform magnetic properties for an ultrahigh-density lattice of noninteracting co nanostructures*. *Physical Review Letters*, **95**, 157204 (2005). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e157204>.
- [10] A. T. Bell. *The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis*. *Science*, **299**, 1688 (2003). <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/299/5613/1688>.
- [11] R. Elliott. *Evidence for rings in the dynamics of tetrahedral glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **182**, 1 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00543-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(94)00543-5).
- [12] H. Ehrenreich and H. R. Philipp. *Optical properties of ag and cu*. *Phys. Rev.*, **128**, 1622–1629 (1962). <http://link.aps.org/abstract/PR/v128/p1622>.
- [13] P. B. Johnson and R. W. Christy. *Optical constants of the noble metals*. *Physical Review B*, **6**, 4370–4379 (1972). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v6/p4370>.
- [14] P. B. Johnson and R. W. Christy. *Optical constants of copper and nickel as a function of temperature*. *Physical Review B*, **11**, 1315–1323 (1975). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v11/p1315>.
- [15] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [16] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Physique des Solides*. EDP Science, Paris (2003).
- [17] Landolt and Bornstein. *Phonon States of Elements, Electron States and Fermi Surfaces of Alloys*, volume 13-a of *Group III Condensed Matter*. Springer-Verlag, Berlin (1981). ISBN 3-540-09774-0.

- [18] R. Rosei. *Temperature modulation of the optical transitions involving the fermi surface in ag : Theory*. *Physical Review B*, **10**, 474–483 (1974). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v10/p474>.
- [19] C. Kittel. *Physique de l'État Solide*. Dunod, Paris (1998).
- [20] P. Drude. *The theory of metals*. *Annalen der Physik*, **1**, 566 (1900).
- [21] M. Cardona and W. Marx. *The posthumous impact of paul drude*. *Annalen der Physik*, **15**, 461–468 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/andp.200510196>.
- [22] W. E. Lawrence and J. W. Wilkins. *Electron-electron scattering in the transport coefficients of simple metals*. *Physical Review B*, **7**, 2317–2332 (1973). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v7/p2317>.
- [23] W. E. Lawrence. *Electron-electron scattering in the low-temperature resistivity of the noble metals*. *Physical Review B*, **13**, 5316–5319 (1976). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v13/p5316>.
- [24] G. Mie. *Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen*. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **25**, 377 (1908).
- [25] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-Interscience, New York (1983).
- [26] C. Flytzanis, F. Hache, C. Klein, D. Ricard, and P. Roussignol. *Non linear optics in composite materials*. Elsevier Science (1991).
- [27] K. Kelly, E. Coronado, L. Zhao, and G. Schatz. *The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment*. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 668–677 (2003). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/jp026731y.
- [28] J. Sinzig and M. Quinten. *Scattering and absorption by spherical multilayer particles*. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, **58**, 157 (1994). <http://www.springerlink.com/content/k8r02k78u1260150>.
- [29] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis. *Optical nonlinearities of small metal particles : surface-mediated resonance and quantum size effects*. *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 1647 (1986). <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=josab-3-12-1647>.

- [30] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, and A. Sarfati. *Optical response of large lithium clusters : Evolution toward the bulk*. *Physical Review Letters*, **70**, 2036–2039 (1993). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v70/p2036>.
- [31] J. Lermé, B. Palpant, M. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J. Vialle, A. Perez, and M. Broyer. *Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver clusters*. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5105–5108 (1998).
- [32] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer. *Optical properties of noble metal clusters as a function of the size : Comparison between experiments and a semi-quantal theory*. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, **116**, 514 (2006). <http://www.springerlink.com/content/46n9457666276054>.
- [33] J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, and F. Meier. *Electronic properties of small metallic particles*. *Physics Reports*, **78**, 173 (1981). <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVP-46X9M4X-4/2/46756992a2a2e1ecedf2aa89e1aeaf2e>.
- [34] W. P. Halperin. *Quantum size effects in metal particles*. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533–606 (1986). <http://link.aps.org/abstract/RMP/v58/p533>.
- [35] U. Kreibig. *Anomalous frequency and temperature dependence of the optical absorption of small gold particles*. *J. Phys.*, **38**, 97 (1977).
- [36] N. Del Fatti. *Dynamique Electronique Femtoseconde dans les Systèmes Massifs et Confinés*. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (1999).
- [37] C. Voisin. *Etude Femtoseconde de la Dynamique Electronique et Vibrationnelle dans des Nanoparticules Métalliques*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud XI (2001).
- [38] A. Arbouet. *Réponse Optique Ultrarapide de Nano-objets Métalliques : Effets de Taille*. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (2004).
- [39] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. *Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold*. *Physical Review B*, **50**, 15337–15348 (1994). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v50/p15337>.

- [40] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée. *Nonequilibrium electron dynamics in noble metals*. *Physical Review B*, **61**, 16956–16966 (2000). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v61/i24/p16956_1?qid=2c610aab22d91906&qseq=4&show=25.
- [41] C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti, and F. Vallée. *Nonequilibrium electron energy-loss kinetics in metal clusters*. *New Journal of Physics*, **5**, 13 (2003). <http://stacks.iop.org/1367-2630/5/13>.
- [42] W. J. Scouler. *Temperature-modulated reflectance of gold from 2 to 10 eV*. *Physical Review Letters*, **18**, 445–448 (1967). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v18/p445>.
- [43] G. L. Eesley. *Observation of nonequilibrium electron heating in copper*. *Physical Review Letters*, **51**, 2140–2143 (1983). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v51/p2140>.
- [44] J. G. Fujimoto, J. M. Liu, E. P. Ippen, and N. Bloembergen. *Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures*. *Physical Review Letters*, **53**, 1837–1840 (1984). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v53/p1837>.
- [45] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, and G. L. Eesley. *Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals*. *Physical Review Letters*, **58**, 1680–1683 (1987). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v58/p1680>.
- [46] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen. *Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films*. *Physical Review Letters*, **59**, 1962–1965 (1987). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v59/p1962>.
- [47] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor. *Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films*. *Physical Review Letters*, **68**, 2834–2837 (1992). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v68/p2834>.
- [48] E. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf. *Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper : excitation, energy relaxation, and transport effects*. *Physical Review B*, **57**, 12812–12824 (1998). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v57/p12812>.

- [49] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. *Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant in metallic superconductors*. *Physical Review Letters*, **64**, 2172–2175 (1990). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v64/p2172>.
- [50] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée, and C. Flytzanis. *Nonequilibrium electron interactions in metal films*. *Physical Review Letters*, **81**, 922–925 (1998). http://www.prola.aps.org/abstract/PRL/v81/i4/p922_1.
- [51] H. Petek, A. P. Heberle, W. Nessler, H. Nagano, S. Kubota, S. Matsunami, N. Moriya, and S. Ogawa. *Optical phase control of coherent electron dynamics in metals*. *Physical Review Letters*, **79**, 4649–4652 (1997). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v79/p4649>.
- [52] C. Suárez, W. E. Bron, and T. Juhasz. *Dynamics and transport of electronic carriers in thin gold films*. *Physical Review Letters*, **75**, 4536–4539 (1995). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v75/p4536>.
- [53] T. Tokizaki, A. Nakamura, S. Kaneko, K. Uchida, S. Omi, H. Tanji, and Y. Asahara. *Subpicosecond time response of third-order optical nonlinearity of small copper particles in glass*. *Applied Physics Letters*, **65**, 941–943 (1994). <http://link.aip.org/link/?APL/65/941/1>.
- [54] J. Y. Bigot, J. Y. Merle, O. Cregut, and A. Daunois. *Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses*. *Physical Review Letters*, **75**, 4702–4705 (1995). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v75/p4702>.
- [55] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer. *Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles*. *Physical Review Letters*, **85**, 2200–2203 (2000). http://prola.aps.org/abstract/PRL/v85/i10/p2200_1?qid=2c610aab22d91906&qseq=3&show=25.
- [56] C. Voisin, D. Christofilos, P. A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, and M. Broyer. *Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles*. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **69**, 195416 (2004). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v69/e195416>.

- [57] T. Ahmadi, S. Logunov, and M. El-Sayed. *Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 8053–8056 (1996). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/jp960484e.
- [58] S. Link and M. El-Sayed. *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 8410–8426 (1999). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/jp9917648.
- [59] J. Hodak, I. Martini, and G. Hartland. *Spectroscopy and dynamics of nanometer-sized noble metal particles*. *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 6958–6967 (1998). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/jp9809787.
- [60] N. Del Fatti, C. Flytzanis, and F. Vallée. *Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system*. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, **68**, 433 (1999). <http://www.springerlink.com/content/nldmhwy9jpgwfa8>.
- [61] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer. *Electron-phonon scattering in metal clusters*. *Physical Review Letters*, **90**, 177401 (2003). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v90/e177401>.
- [62] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk. *Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in ag and au*. *Physical Review B*, **51**, 11433–11445 (1995). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v51/i17/p11433_1.
- [63] G. Tas and H. J. Maris. *Electron diffusion in metals studied by picosecond ultrasonics*. *Physical Review B*, **49**, 15046–15054 (1994). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v49/p15046>.
- [64] O. B. Wright and K. Kawashima. *Coherent phonon detection from ultrafast surface vibrations*. *Physical Review Letters*, **69**, 1668–1671 (1992). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v69/p1668>.
- [65] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée. *Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry B*,

- 105**, 2264–2280 (2001). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/jp0038153.
- [66] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée. *Time-resolved investigation of the vibrational dynamics of metal nanoparticles*. *Applied Surface Science*, **164**, 131–139 (2000).
- [67] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen. *Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te, and Ti₂O₃*. *Applied Physics Letters*, **59**, 1923–1925 (1991). <http://link.aip.org/link/?APL/59/1923/1>.
- [68] T. D. Krauss and F. W. Wise. *Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot*. *Physical Review Letters*, **79**, 5102–5105 (1997). [/http/prola.aps.org/showrefs/PRL/v79/i25/p5102_1](http://prola.aps.org/showrefs/PRL/v79/i25/p5102_1).
- [69] N. Del Fatti, C. Voisin, D. Christofilos, F. Vallée, and C. Flytzanis. *Acoustic vibration of metal films and nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 4321–4326 (2000). <http://dx.doi.org/10.1021/jp994051y>.
- [70] M. Hu, H. Petrova, X. Wang, and G. Hartland. *Time-resolved and steady state spectroscopy of polydisperse colloidal silver nanoparticle samples*. *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 14426–14432 (2005). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/jp0516238.
- [71] W. Q. W. Huang and M. El-Sayed. *Coherent vibrational oscillation in gold prismatic monolayer periodic nanoparticle arrays*. *Nano Lett.*, **4**, 1741 (2004). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/nl048875p.
- [72] H. Petrova, C.-H. Lin, M. Hu, J. Chen, A. Siekkinen, Y. Xia, J. Sader, and G. Hartland. *Vibrational response of au-ag nanoboxes and nanocages to ultrafast laser-induced heating*. *Nano Letters*, **7** (2007). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/nl0702766.
- [73] E. P. Ippen and C. V. Shank. *Techniques for measurement*. *Topics in Applied Physics - Ultrashort Light Pulses* (1984). <http://www.springerlink.com/content/r67877845r821845>.
- [74] W. Dietel, J. J. Fontaine, and J. C. Diels. *Intracavity pulse compression with glass : a new method of generating pulses shorter than 60 fs*. *Optics Letters*, **8**, 4 (1983). <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=ol-8-1-4>.

- [75] R. L. Fork and O. E. Martinez. *Negative group-velocity dispersion using refraction*. *Optics Letters*, **9**, 150 (1984). <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=ol-9-5-150>.
- [76] O. E. Martinez, J. P. Gordon, and R. L. Fork. *Negative group-velocity dispersion using refraction*. *J. Opt. Soc. Am. A*, **1**, 1003 (1984). <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=josaa-1-10-1003>.
- [77] E. B. Treacy. *Optical pulse compression with diffraction gratings*. *IEEE Jour. Quant. Electr.*, **5**, 454 (1969).
- [78] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, Woodbury, NY (1992).
- [79] G. Celep, E. Cottancin, J. Lerne, M. Pellarin, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, and P. Melinon. *Optical properties of copper clusters embedded in alumina : An experimental and theoretical study of size dependence*. *Physical Review B*, **70**, 165409 (2004). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v70/e165409>.
- [80] G. De, M. Gusso, L. Tapfer, M. Catalano, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, and G. Battaglin. *Annealing behavior of silver, copper, and silver-copper nanoclusters in a silica matrix synthesized by the sol-gel technique*. *Journal of Applied Physics*, **80**, 6734–6739 (1996). <http://link.aip.org/link/?JAP/80/6734/1>.
- [81] E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. *Size effects in the optical properties of Au_nAg_n embedded clusters*. *Phys. Rev. B*, **62**, 5179–5185 (2000). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v62/i8/p5179_1?qid=9ea40d34fa6138c4&qseq=7&show=25.
- [82] M. Gaudry. *Propriétés optiques d'agrégats mixtes de métaux de transition en matrice d'alumine : Effets de taille et de composition*. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2002). <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00001513>.
- [83] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. *Optical properties of $(Au_xAg_{1-x})_n$ clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry*. *Phys. Rev. B*, **64**, 085407 (2001). <http://prola.aps.org/abstract/PRB/v64/i8/e085407?qid=9ea40d34fa6138c4&qseq=6&show=25>.

- [84] Z. W. S. Link and M. El-Sayed. *Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition*. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529 (1999). <http://dx.doi.org/10.1021/jp990387w>.
- [85] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, J. L. Rousset, M. Treilleux, and P. Mélinon. *Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters*. *Phys. Rev. B*, **67**, 155409 (2003). <http://prola.aps.org/abstract/PRB/v67/i15/e155409?aid=9ea40d34fa6138c4&qseq=4&show=25>.
- [86] E. Cottancin, M. Gaudr, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. Huntzinger, J. Vialle, M. Treilleux, P. Mélinon, J.-L. Rousset, and M. Broyer. *Optical properties of mixed clusters : comparative study of ni/ag and pt/ag clusters*. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, **24**, 111 (2003). <http://www.springerlink.com/content/w71wfeqthrxm6082>.
- [87] H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir. *Applications of surface textures produced with natural lithography*. *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, **1**, 1109–1112 (1983). <http://link.aip.org/link/?JVVB/1/1109/1>.
- [88] J. C. Hulteen and R. P. V. Duyne. *Nanosphere lithography : A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*. *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, **13**, 1553–1558 (1995). <http://link.aip.org/link/?JVA/13/1553/1>.
- [89] C. Haynes and R. Van Duyne. *Nanosphere lithography : A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics*. *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 5599–5611 (2001). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/jp010657m.
- [90] J. Gonzalo, A. Perea, D. Babonneau, C. N. Afonso, N. Beer, J.-P. Barnes, A. K. Petford-Long, D. E. Hole, and P. D. Townsend. *Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition*. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **71**, 125420 (2005). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v71/e125420>.
- [91] J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, M. I. Ortiz, and C. Ballesteros. *Production of self-aligned metal nanocolumns embedded in an oxide matrix film*. *Ap-*

- plied Physics Letters, **88**, 093107 (2006). <http://link.aip.org/link/?APL/88/093107/1>.
- [92] J. Margueritat, J. Gonzalo, C. Afonso, A. Mlayah, D. Murray, and L. Saviot. *Surface plasmons and vibrations of self-assembled silver nanocolumns*. Nano Letters, **6**, 2037–2042 (2006). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/nl061237h.
- [93] P. Jain, S. Eustis, and M. El-Sayed. *Plasmon coupling in nanorod assemblies : Optical absorption, discrete dipole approximation simulation, and exciton-coupling model*. Journal of Physical Chemistry B, **110**, 18243–18253 (2006). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/jp063879z.
- [94] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov. *Relaxation between electrons and the crystalline*. Sov. Phys. JETP, **4**, 173 (1957).
- [95] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovitch, and T. L. Perelman. *Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*. Sov. Phys. JETP, **39**, 375 (1974).
- [96] P. B. Allen. *Theory of thermal relaxation of electrons in metals*. Physical Review Letters, **59**, 1460–1463 (1987). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v59/p1460>.
- [97] J. M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Clarendon Press, Oxford (1960).
- [98] N. Del Fatti, A. Arbouet, and F. Vallée. *Femtosecond optical investigation of electron lattice interactions in an ensemble and a single metal nanoparticle*. Applied Physics B : Lasers and Optics, **84**, 175 (2006). <http://www.springerlink.com/content/fj2893g846301623>.
- [99] F. Vallée. *Non-equilibrium Dynamics of Semiconductors and Nanotstructures*. Taylor and Francis, London, K. T. Tsen edition (2005). ISBN 9781-5-7444-696-8.
- [100] D. Liu, P. He, and D. R. Alexander. *Femtosecond thermomodulation measurements of Co/Cu and Ag/Cu multilayer films*. Applied Physics Letters, **62**, 249–251 (1993). <http://link.aip.org/link/?APL/62/249/1>.
- [101] A. Liebsch. *Surface-plasmon dispersion and size dependence of mie resonance : Silver versus simple metals*. Physical Review B, **48**, 11317–11328 (1993). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v48/p11317>.

- [102] C. Guillon. *Spectroscopie Femtoseconde de Structures Métalliques et Bimétalliques et de Verres de Silice à l'Échelle Nanométrique*. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (2004).
- [103] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon. *Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass : Observation by very-low-frequency Raman scattering*. *Physical Review Letters*, **56**, 2052–2055 (1986). [/http://prola.aps.org/abstract/PRL/v56/i19/p2052_1](http://prola.aps.org/abstract/PRL/v56/i19/p2052_1).
- [104] A. Tanaka, S. Onari, and T. Arai. *Low-frequency » scattering from cds microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix*. *Physical Review B*, **47**, 1237–1243 (1993). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v47/i3/p1237_1.
- [105] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, and K. Yamamoto. *Low-frequency » scattering from small silver particles embedded in sio₂ thin films*. *Physical Review B*, **44**, 6243–6248 (1991). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v44/i12/p6243_1.
- [106] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, and A. I. Ekimov. *Size-selective resonant » scattering in cds doped glasses*. *Physical Review B*, **57**, 341–346 (1998). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v57/i1/p341_1.
- [107] B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, and M. Broyer. *Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted » scattering*. *Physical Review B*, **60**, 17107–17111 (1999). http://prola.aps.org/pdf/PRB/v60/i24/p17107_1.
- [108] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti, and F. Vallée. *Resonant » scattering by breathing modes of metal nanoparticles*. *The Journal of Chemical Physics*, **115**, 3444–3447 (2001). <http://link.aip.org/link/?JCP/115/3444/1>.
- [109] A. V. Bragas, C. Aku-Leh, and R. Merlin. *Raman and ultrafast optical spectroscopy of acoustic phonons in CdTe_{0.68}Se_{0.32} quantum dots*. *Physical Review B*, **73**, 125305 (2006). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v73/e125305>.
- [110] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallée. *Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles*. *Physica B : Condensed Matter*, **316**, 89–94 (2002).

- [111] M. A. van Dijk, M. Lippitz, and M. Orrit. *Detection of acoustic oscillations of single gold nanospheres by time-resolved interferometry*. *Physical Review Letters*, **95**, 267406 (2005). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.267406>.
- [112] T.-R. P. of Triangular-Shaped Silver Nanoplates. *L. bonacina and a. callegari and c. bonati and f. vanmourik and m. chergui*. *Nano Lett.*, **6**, 7 (2006). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/nl052131%2b.
- [113] M. Hu, X. Wang, G. Hartland, P. Mulvaney, J. Juste, and J. Sader. *Vibrational response of nanorods to ultrafast laser induced heating : Theoretical and experimental analysis*. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 14925–14933 (2003). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/ja037443y.
- [114] J. Hodak, A. Henglein, and G. Hartland. *Coherent excitation of acoustic breathing modes in bimetallic core-shell nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 5053–5055 (2000). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/jp000578v.
- [115] J. Sader, G. Hartland, and P. Mulvaney. *Theory of acoustic breathing modes of core-shell nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 1399–1402 (2002). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/jp014068s.
- [116] C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Kirakosyan, T. Shahbazyan, T. Cardinal, and M. Treguer. *Coherent acoustic vibration of metal nanoshells*. *Nano Letters*, **7**, 138–142 (2007). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/nl062380d.
- [117] H. Petrova, C.-H. Lin, S. de Liejer, M. Hu, J. M. McLellan, A. R. Siekkinen, B. J. Wiley, M. Marquez, Y. Xia, J. E. Sader, and G. V. Hartland. *Time-resolved spectroscopy of silver nanocubes : Observation and assignment of coherently excited vibrational modes*. *The Journal of Chemical Physics*, **126**, 094709 (2007). <http://link.aip.org/link/?JCP/126/094709/1>.
- [118] A. Arbouet, N. Del Fatti, and F. Vallée. *Optical control of the coherent acoustic vibration of metal nanoparticles*. *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 144701 (2006). <http://link.aip.org/link/?JCP/124/144701/1>.

- [119] L. Landau and E. Lifchitz. *Théorie de l'Élasticité*. Editions Mir, Moscou (1967).
- [120] H. Lamb. *On the vibrations of an elastic sphere*. Proc. Lond. Math. Soc., **13**, 189 (1882).
- [121] Y.-X. Yan, J. Edward B. Gamble, and K. A. Nelson. *Impulsive stimulated scattering : General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications*. The Journal of Chemical Physics, **83**, 5391–5399 (1985). <http://link.aip.org/link/?JCP/83/5391/1>.
- [122] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, and R. Merlin. *Coherent thz phonons driven by light pulses and the sb problem : What is the mechanism ?* Physical Review Letters, **77**, 3661–3664 (1996). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v77/p3661>.
- [123] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Theory for displacive excitation of coherent phonons*. Physical Review B, **45**, 768–778 (1992). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v45/p768>.
- [124] W. Huang, W. Qian, and M. El-Sayed. *The optically detected coherent lattice oscillations in silver and gold monolayer periodic nanoprism arrays : The effect of interparticle coupling*. Journal of Physical Chemistry B, **109**, 18881–18888 (2005). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/jp0526647.
- [125] N. Del Fatti, S. Tzortzakis, C. Voisin, C. Flytzanis, and F. Vallée. *Time resolved investigation of coherent acoustic mode oscillations in silver nanoparticles*. Physica : Condensed Matter, **263-264**, 54–56 (1999).
- [126] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis. *Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles*. The Journal of Chemical Physics, **110**, 11484–11487 (1999). <http://link.aip.org/link/?JCP/110/11484/1>.
- [127] H. Barkhuijsen, R. de Beer, W. M. M. J. Bovee, and D. van Ormondt. *Retrieval of frequencies, amplitudes, damping factors, and phases from time-domain signals using a linear least-squares procedure*. Journal of Magnetic Resonance (1969-1992), **61**, 465–481 (1985). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364\(85\)90187-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364(85)90187-8).

- [128] A. Nelet, A. Crut, A. Arbouet, N. Del Fatti, F. Vallée, H. Portales, L. Saviot, and E. Duval. *Acoustic vibrations of metal nanoparticles : high order radial mode detection*. *Applied Surface Science*, **226**, 209–215 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.11.022>.
- [129] A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, and M. Broyer. *Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption*. *Physical Review Letters*, **93**, 127401 (2004). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v93/e127401>.
- [130] O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, P. Billaud, and M. Broyer. *Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization*. *Applied Physics Letters*, **88**, 063109 (2006). <http://link.aip.org/link/?APL/88/063109/1>.
- [131] O. Muskens, N. Del Fatti, and F. Vallée. *Femtosecond response of a single metal nanoparticle*. *Nano Letters*, **6**, 552–556 (2006). <http://dx.doi.org/10.1021/nl10524086>.
- [132] I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, and L. Liz-Marzan. *Silica-coating and hydrophobation of ctab-stabilized gold nanorods*. *Chemistry of Materials*, **18**, 2465–2467 (2006). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/cm060293g.
- [133] S. O. Kucheyev and S. G. Demos. *Optical defects produced in fused silica during laser-induced breakdown*. *Applied Physics Letters*, **82**, 3230–3232 (2003). <http://link.aip.org/link/?APL/82/3230/1>.
- [134] F. L. Galeener, J. J. C. Mikkelsen, R. H. Geils, and W. J. Mosby. *The relative Raman cross sections of vitreous SiO₂, GeO₂, B₂O₃, and P₂O₅*. *Applied Physics Letters*, **32**, 34–36 (1978). <http://link.aip.org/link/?APL/32/34/1>.
- [135] B. J. Ainslie and C. R. Day. *A review of single-mode fibers with modified dispersion characteristics*. *J. Lightwave Technol.*, **4**, 967 (1986). http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=1074843.
- [136] C. Guillon, J. Burgin, P. Langot, F. Vallée, and B. Hehlen. *Femtosecond spectroscopy of defect modes in silica glasses*. *Applied Physics Letters*, **86**, 081909 (2005). <http://link.aip.org/link/?APL/86/081909/1>.

- [137] J. Burgin, C. Guillon, P. Langot, F. Vallée, and B. Hehlen. *Femtosecond time-resolved investigation of the vibrational modes of vitreous GeO₂*. *Applied Physics Letters*, **89**, 251913 (2006). <http://link.aip.org/link/?APL/89/251913/1>.
- [138] 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**, 211916 (2005). <http://link.aip.org/link/?APL/87/211916/1>.
- [139] J. C. Dyre. *Colloquium : The glass transition and elastic models of glass-forming liquids*. *Reviews of Modern Physics*, **78**, 953 (2006). <http://link.aps.org/abstract/RMP/v78/p953>.
- [140] J. Zarzycki. *Les Verres et l'État Vitreux*. Masson, Paris (1982).
- [141] F. L. Galeener. *The structure and vibrational excitations of simple glasses*. *Journal of Non crystalline Solids*, **123**, 182 (1990). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90784-J](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(90)90784-J).
- [142] R. A. Barrio, F. L. Galeener, E. Martínez, and R. J. Elliott. *Regular ring dynamics in AX₂ tetrahedral glasses*. *Physical Review B*, **48**, 15672 (1993). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v48/p15672>.
- [143] J. C. Phillips. *Giant enhancement of network coherence through mixed-alkali-metal-oxide addition to rapidly quenched vitreous silica*. *Physical Review B*, **32**, 6972–6974 (1985).
- [144] L. Giacomazzi, P. Umari, and A. Pasquarello. *Medium-range structural properties of vitreous germania obtained through first-principles analysis of vibrational spectra*. *Physical Review Letters*, **95**, 075505 (2005). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e075505>.
- [145] T. Tamura, G.-H. Lu, R. Yamamoto, and M. Kohyama. *First-principles study of neutral oxygen vacancies in amorphous silica and germania*. *Physical Review B*, **69**, 195204 (2004). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v69/e195204>.
- [146] W. H. Zachariasen. *The atomic arrangement in glass*. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/ja01349a006.

- [147] A. C. Wright. *Neutron and x-ray amorphography*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **106**, 1 (1988). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90218-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(88)90218-9).
- [148] A. C. Wright. *Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica : What have we learned from 60 years of diffraction studies ?* *Journal of Non-Crystalline Solids*, **179**, 84 (1994). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90687-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(94)90687-4).
- [149] R. Hellwarth, J. Cherlow, and T.-T. Yang. *Origin and frequency dependence of nonlinear optical susceptibilities of glasses*. *Physical Review B*, **11**, 964 (1975). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v11/p964>.
- [150] R. W. Hellwarth. *Third-order optical susceptibilities of liquids and solids*. *Progress in Quantum Electronics*, **5**, 1–68 (1979). [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6727\(79\)90002-8](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6727(79)90002-8).
- [151] D. A. Kleinman. *Nonlinear dielectric polarization in optical media*. *Phys. Rev.*, **126**, 1977 (1962). <http://link.aps.org/abstract/PR/v126/p1977>.
- [152] I. J. Bigio and J. F. Ward. *Measurement of the hyperpolarizability ratio $\chi_{yyyy}(-2\omega_0, \omega, \omega)/\chi_{yyxx}(-2\omega_0, \omega, \omega)$ for the inert gases*. *Phys. Rev. A*, **9**, 35 (1974). <http://link.aps.org/abstract/PRA/v9/p35>.
- [153] F. L. Galeener and J. C. Mikkelsen. *Vibrational dynamics in ^{18}O -substituted vitreous SiO_2* . *Physical Review B*, **23**, 5527–5530 (1981). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v23/i10/p5527_1.
- [154] F. L. Galeener. *Planar rings in glasses*. *Solid State Communications*, **44**, 1037–1040 (1982). [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90329-5](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(82)90329-5).
- [155] F. L. Galeener. *Planar rings in vitreous silica*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **49**, 53 (1982). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90108-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(82)90108-9).
- [156] J. R. Banavar and J. C. Phillips. *Cluster models of the neutron and infrared vibrational spectra of vitreous silica*. *Physical Review B*, **28**, 4716–4723 (1983). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v28/i8/p4716_1.
- [157] F. L. Galeener and A. C. Wright. *The J.C. Phillips model for vitreous SiO_2 : A critical appraisal*. *Solid State Communications*, **57**, 677 (1986). <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVW-46P9W8H-GY/2/ca3d30d357b10870abf3e60c8e8173c9>.

- [158] J. C. Phillips. *Comments on "The J.C. Phillips model for vitreous SiO₂ : A critical appraisal"*. Solid State Communications, **60**, 299 (1986). <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVW-46X9JS1-PX/2/3fdfbfe2d5add20f87d0123a6580e152>.
- [159] F. L. Galeener, R. A. Barrio, E. Martinez, and R. J. Elliott. *Vibrational decoupling of rings in amorphous solids*. Physical Review Letters, **53** (1984). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v53/p2429>.
- [160] F. L. Galeener and A. E. Geissberger. *Vibrational dynamics in ³⁰Si-substituted vitreous SiO₂*. Physical Review B, **27**, 6199 (1983). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v27/p6199>.
- [161] A. E. Geissberger and F. L. Galeener. *Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature*. Physical Review B, **28**, 3266–3271 (1983). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v28/i6/p3266_1.
- [162] A. Pasquarello and R. Car. *Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica*. Physical Review Letters, **80**, 5145 (1998). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v80/p5145>.
- [163] P. Umari, X. Gonze, and A. Pasquarello. *Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum*. Physical Review Letters, **90**, 027401 (2003). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v90/e027401>.
- [164] A. Rahmani, M. Benoit, and C. Benoit. *Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica : A combined classical and ab initio study*. Physical Review B, **68**, 184202 (2003). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v68/e184202>.
- [165] R. M. Martin and F. L. Galeener. *Correlated excitations and Raman scattering in glasses*. Physical Review B, **23**, 3071–3081 (1981). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v23/p3071>.
- [166] L. Giacomazzi, P. Umari, and A. Pasquarello. *Medium-range structural properties of vitreous germania obtained through first-principles analysis of vibrational spectra*. Physical Review Letters, **95**, 075505 (2005). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e075505>.

- [167] N. Kawai and S. Endo. *The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus*. *Review of Scientific Instruments*, **41**, 1178–1181 (1970). <http://link.aip.org/link/?RSI/41/1178/1>.
- [168] N. Kitamura, K. Fukumi, K. Kadono, H. Yamashita, and K. Suito. *Reflection spectra of dense amorphous SiO₂ in the vacuum-uv region*. *Physical Review B*, **50**, 132–135 (1994). http://prola.aps.org/abstract/PRB/v50/i1/p132_1.
- [169] P. McMillan, B. Piriou, and R. Couty. *A Raman study of pressure-densified vitreous silica*. *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 4234–4236 (1984). <http://link.aip.org/link/?JCP/81/4234/1>.
- [170] G. E. Walrafen, Y. C. Chu, and M. S. Hokmabadi. *Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica*. *The Journal of Chemical Physics*, **92**, 6987–7002 (1990). <http://link.aip.org/link/?JCP/92/6987/1>.
- [171] C. H. Polsky, K. H. Smith, and G. H. Wolf. *Effect of pressure on the absolute Raman scattering cross section of SiO₂ and GeO₂ glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **248**, 159–168 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00238-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00238-0).
- [172] W. Jin, R. K. Kalia, P. Vashishta, and J. P. Rino. *Structural transformation, intermediate-range order, and dynamical behavior of SiO₂ glass at high pressures*. *Physical Review Letters*, **71**, 3146–3149 (1993). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v71/p3146>.
- [173] F. L. Galeener, G. Lucovsky, and J. C. Mikkelsen. *Vibrational spectra and the structure of pure vitreous B₂O₃*. *Physical Review B*, **22**, 3983–3990 (1980). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v22/p3983>.
- [174] R. A. Barrio, F. L. Castillo-Alvarado, and F. L. Galeener. *Structural and vibrational model for vitreous boron oxide*. *Physical Review B*, **44**, 7313–7320 (1991). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v44/p7313>.
- [175] J. Swenson and L. Börjesson. *Fraction of boroxol rings in vitreous boron trioxide*. *Physical Review B*, **55**, 11138–11143 (1997). <http://link.aps.org/abstract/PRB/v55/p11138>.
- [176] S. K. Lee, K. Mibe, Y. Fei, G. D. Cody, and B. O. Mysen. *Structure of B₂O₃ Glass at High Pressure : A¹¹B Solid-State NMR Study*. *Physical Review Letters*, **94**, 165507 (2005). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v94/e165507>.

- [177] P. Umari and A. Pasquarello. *Fraction of boroxol rings in vitreous boron oxide from a first-principles analysis of Raman and NMR spectra*. *Physical Review Letters*, **95**, 137401 (2005). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e137401>.
- [178] J. Swenson and L. Borjesson. *Comment on “fraction of boroxol rings in vitreous boron oxide from a first-principles analysis of Raman and NMR spectra”*. *Physical Review Letters*, **96**, 199701 (2006). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v96/e199701>.
- [179] P. Umari and A. Pasquarello. *Umari and pasquarello reply* :. *Physical Review Letters*, **96**, 199702 (2006). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v96/e199702>.
- [180] Y. R. Shen and N. Bloembergen. *Theory of stimulated brillouin and Raman scattering*. *Phys. Rev.*, **137**, A1787–A1805 (1965). <http://link.aps.org/abstract/PR/v137/pA1787>.
- [181] A. Laubereau and W. Kaiser. *Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses*. *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 607–665 (1978). http://prola.aps.org/abstract/RMP/v50/i3/p607_1?qid=674f5a7ad7407dc5&qseq=1&show=25.
- [182] M. Foret, B. Hehlen, and E. Courtens. *The vibrations of glasses near the end of acoustic branches*. *Comptes Rendus de l’Academie des Sciences*, **2**, 285–302 (2001). <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6W6P-42Y0VBD-9/2/d6960b575246da710697c83928701f3a>.
- [183] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, and K. Inoue. *Hyper-Raman scattering observation of the boson peak in vitreous silica*. *Physical Review Letters*, **84**, 5355–5358 (2000). http://prola.aps.org/abstract/PRL/v84/i23/p5355_1.
- [184] G. Simon, B. Hehlen, E. Courtens, E. Longueteau, and R. Vacher. *Hyper-Raman scattering from vitreous boron oxide : Coherent enhancement of the boson peak*. *Physical Review Letters*, **96**, 105502 (2006). <http://link.aps.org/abstract/PRL/v96/e105502>.
- [185] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, P. N. Krishnan, S. Guha, and R. G. Munro. *Low-frequency Raman scattering from vitreous and molten B₂O₃*. *The Journal of Chemical Physics*, **79**, 3609–3620 (1983). <http://link.aip.org/link/?JCP/79/3609/1>.

- [186] A. Dogariu, T. Xia, D. J. Hagan, A. A. Said, E. W. V. Stryland, and N. Bloembergen. *Purely refractive transient energy transfer by stimulated Rayleigh-wing scattering*. *Journal of the Optical Society of America B : Optical Physics*, **14**, 796–803 (1997). <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=JOSAB-14-4-796>.
- [187] A. Dogariu and D. Hagan. *Low frequency Raman gain measurements using chirped pulses*. *Optics Express*, **1**, 73 (1997). <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=oe-1-3-73>.
- [188] P. Langot, S. Montant, and E. Freysz. *Measurement of non-instantaneous contribution to the χ_3 in different liquids using femtosecond chirped pulses*. *Optics Communications*, **176**, 459–472 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00503-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00503-4).
- [189] S. Montant, A. L. Calvez, E. Freysz, A. Ducasse, and M. Couzi. *Time-domain separation of nuclear and electronic contributions to the third-order nonlinearity in glasses*. *Journal of the Optical Society of America B : Optical Physics*, **15**, 2802–2807 (1998). <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=JOSAB-15-11-2802>.
- [190] J. Etchepare, G. Grillon, J. P. Chambaret, G. Hamoniaux, and A. Orszag. *Polarization selectivity in time-resolved transient phase grating*. *Optics Communications*, **63**, 329–334 (1987). [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(87\)90186-6](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(87)90186-6).
- [191] M. Cho, M. Du, N. F. Scherer, G. R. Fleming, and S. Mukamel. *Off-resonant transient birefringence in liquids*. *The Journal of Chemical Physics*, **99**, 2410–2428 (1993). <http://link.aip.org/link/?JCP/99/2410/1>.
- [192] P. Vöhringer and N. F. Scherer. *Transient grating optical heterodyne detected impulsive stimulated Raman scattering in simple liquids*. *J. Phys. Chem.*, **99**, 2684 (1995). http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/j100009a027.
- [193] R. M. Yasuhiro Sato and M. Yamashita. *Study on ultrafast dynamic behaviors of different nonlinear refractive index components in CS₂ using a femtosecond interferometer*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2109 (1997). <http://jjap.ipap.jp/link?JJAP/36/2109/>.
- [194] S. A. Akhmanov, V. A. Vysloukh, and A. S. Chirkin. *Optics of Femtosecond Laser Pulses*. American Institute of Physics, Woodbury, NY (1992).

Résumé :

Ce travail a porté sur l'étude de la dynamique électronique et vibrationnelle de nano-objets métalliques en fonction de leur taille, forme et composition, ainsi que sur celle des modes de vibration dans les verres, par des techniques optiques résolues en temps à l'échelle femtoseconde.

Dans des agrégats mono-métalliques de cuivre, nous avons confirmé l'accélération des échanges d'énergie électrons-réseau pour des tailles inférieures à 10 *nm*. Nous avons abordé le régime des faibles tailles, inférieures à 2 *nm*, et mis en évidence les limites d'une modélisation de type solide confiné. Dans les agrégats bi-métalliques nous avons montré que la cinétique des échanges d'énergie reflète la composition pour les composés or-argent mais est plus complexe pour des nanoparticules ségréguées nickel-argent.

L'impact de la forme, de la structure et de l'environnement de nano-objets métalliques sur leurs modes de vibration acoustiques a été étudié dans différentes configurations. Les mesures réalisées sur un ensemble et des paires de nano-prismes ont permis de mettre en évidence les fluctuations locales de leur couplage avec le substrat. L'effet de la nano-structuration a été mis en évidence dans des nano-colonnes et dans des composés ségrégués.

Par ailleurs, nous avons étudié par spectroscopie Raman impulsionnelle femtoseconde les modes vibrationnels associés à une structuration locale dans les verres. Nous avons ainsi caractérisé les « modes de défaut » dus aux vibrations de structures en anneau dans la silice, et leur évolution en fonction de sa densité. Dans l'oxyde de germanium, nous avons démontré l'existence et caractérisé un mode de vibration dû à la présence d'une structure en anneau.

Mots-clés :

Spectroscopie femtoseconde
Nanoparticules métalliques *Silice et Oxyde de germanium*
Interaction électrons-phonons *Vibrations acoustiques*
Ordre local *Raman impulsionnel*

Abstract :

In this Ph.D. work we have investigated the electronic and vibrational properties of metallic nano-objects as a function of their size, shape and composition, and studied the vibrational modes in glasses, using femtosecond time-resolved spectroscopy.

In mono-metallic copper clusters, acceleration of the electron-lattice energy exchanges for sizes smaller than 10 *nm* has been demonstrated, confirming previous results in gold and silver clusters. The small size regime, i.e., nanoparticles smaller than 2 *nm*, has been addressed. The results show the limit of the classical confined material approach. In bi-metallic clusters, electron-lattice interaction has been shown to reflect their composition for gold-silver materials, but exhibits a more complex behavior in the case of segregated nickel-silver particles.

The impact of shape, structure and environment on the acoustic vibrations of metallic nano-objects has also been studied. Measurements performed in ensemble or pairs of prisms yielded evidence for local fluctuations of their coupling with the substrate. Nano-structuration effects have been demonstrated in nano-columns and segregated components.

The vibrational modes associated to local order in glasses have been investigated using a high sensitivity impulsive stimulated Raman scattering technique. The « defect modes » of normal and densified silica, associated to vibrations of ring structures, have been observed and characterized, yielding information on the evolution of the ring density. Performing similar measurements in germania, we have demonstrated the existence of a vibrational mode due to a similar ring structure and determined its characteristics.

Keywords :

Femtosecond spectroscopy
Metal nanoparticles *Silica and Germania*
Electron-phonon interaction *Acoustic vibrations*
Local order *Impulsive Raman scattering*