

N° d'ordre : 2830

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par **Cyril GUILLON**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASERS ET MILIEUX DENSES

**Spectroscopie femtoseconde
de structures métalliques, bimétalliques
et de verres de silice à l'échelle nanométrique**

Soutenue le 30 juin 2004

Après avis de :

MM. ETCHEPARE Jean, Directeur de recherche CNRS, LOA
BREVET Pierre-François, Professeur Université Lyon I, LASIM

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. TURLET Jean-Marie, Professeur Université Bordeaux I, CPMOH
MARIE Xavier, Professeur INSA Toulouse, LNMO
VALLEE Fabrice, Directeur de recherche CNRS, CPMOH
LANGOT Pierre, Maitre de Conférence Université Bordeaux I, CPMOH

Président

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH), laboratoire de l'Université Bordeaux 1. Je remercie son directeur Claude Rullière de m'y avoir accueilli ainsi que son successeur Fabrice Vallée qui m'a permis de travailler dans de très bonnes conditions. Fabrice Vallée a également été mon directeur de thèse et je le remercie doublement pour m'avoir guidé pendant ces trois années. L'ensemble de ses qualités scientifiques et humaines ont permis à ce travail d'être enrichissant tout en me laissant une grande liberté d'action.

Le travail présenté ici est bien sur celui d'une équipe. Dans ce cadre, je dois tout d'abord remercier très chaleureusement mon co-directeur de thèse Pierre Langot, non seulement pour avoir mis à ma disposition un instrument de pointe qui m'a permis de mener mes expériences mais aussi pour son investissement personnel dans notre travail ainsi que ses conseils et son savoir-faire en matière de source ultrarapide. Je dois bien sur y associer Natalia Del Fatti qui a toujours été là pour me guider ou me conseiller dans les méandres de l'optique expérimentale et Arnaud Arbouet, mon jumeau de thèse et mon voisin de bureau qui m'a quand même supporté pendant tout ce temps. De même, je témoigne de la reconnaissance à tous ceux qui sont passés dans l'équipe, dans le cadre de stages ou autres : Dimitri, Julien, Otto, Nicolas, Julie, Yohann... Bonne chance à tous ceux qui continueront!

Un grand merci à mes rapporteurs MM Jean Etchépare et Pierre-François Brevet pour avoir accepté cette lourde charge, au président du jury M. Turlet ainsi qu'à Xavier Marie pour s'être intéressé à mon travail.

Je remercie également Christophe Voisin dont la thèse constitue le point de départ de beaucoup de mes études. De même, ces trois années ont été marquées par de fructueuses collaborations ; ainsi, je salue Emmanuel Cottancin, Michel Broyer, Jean Lermé, Gullabi Celep pour la synthèse et l'étude de nanoparticules d'argent, de cuivre ou bimétalliques et Bernard Hehlen, Marie Forêt, René Vacher pour l'étude sur la dynamique femtoseconde dans les verres. Merci pour votre gentillesse et pour les discussions si enrichissantes.

Enfin, je tiens à adresser des remerciements à l'ensemble du laboratoire et particulièrement aux services de mécanique et d'électronique pour leurs travaux indispensables à nos expériences et pour la bonne humeur qui a régné dans les couloirs.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	3
Intoduction.....	7
CHAPITRE I : Propriétés électroniques et optiques des métaux.....	11
Introduction.....	12
I- Propriétés générales des métaux nobles.	12
1. Structure de bandes.	12
2. Vibrations du réseau : phonons.	17
II- Propriétés du nickel.	19
1. Généralités.	19
2. Structure de bandes.	19
III- Propriétés optiques des métaux massifs.	20
1. Electrons de conduction.	21
2. Description quantique de l'absorption.	28
3. Contribution interbande.	31
IV- Propriétés optiques des métaux confinés.....	33
1. Résonance plasmon de surface.	33
2. Traitement du confinement électronique dans une sphère métallique.	39
V- Modélisation des systèmes hors d'équilibre.....	42
1. Mise hors équilibre.	43
2. L'équation de Boltzmann.....	44
3. Interactions entre électrons.	45
4. Interaction électrons/phonons.	50
5. Programme de simulation numérique.	52
6. Propriétés optiques et distribution électronique.....	53
Conclusion.	56

<i>Annexe A : Taux de collision optique électron/phonon</i>	<i>57</i>
<i>Annexe B : Estimation du taux de diffusion par collision électron-électron</i>	<i>60</i>
CHAPITRE II : Dispositif expérimental.....	63
Introduction.....	64
I- Principe de la spectroscopie pompe/sonde femtoseconde.....	64
1. Dispositif pompe/sonde.....	64
2. Détection synchrone différentielle.....	66
3. Mesures optiques et changements de la constante diélectrique.....	68
II- La source d'impulsions femtosecondes.....	69
1. L'oscillateur Titane/Saphir.....	69
2. Réalisation pratique de l'oscillateur.....	75
3. Obtention de l'harmonique d'ordre 2.....	81
Présentation des échantillons utilisés.....	84
1. Synthèse de nanoparticules d'argent.....	85
2. Echantillons de nanoparticules de Cuivre.....	90
3. Synthèse de nanoparticules de Nickel.....	92
Conclusion.....	94
CHAPITRE III : Dynamique aux temps courts : gaz d'électrons hors équilibre dans l'argent.....	95
Introduction.....	96
I- Principe de l'étude.....	97
1. Mise hors équilibre du gaz d'électrons.....	97
2. Calcul de l'amplitude de perturbation.....	100
3. Suivi optique de la thermalisation du gaz d'électrons.....	103
II- Cas d'un film d'argent.....	107
1. Mesures hors résonance à une et deux couleurs.....	107
2. Extraction de $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$	110
3. Partie réelle de ε : énergie du gaz d'électrons.....	113
4. Partie imaginaire de ε : relaxation de Landau.....	113
III- Relaxation cohérente du couplage électron/photon : cas des nanoparticules.....	116
1. Temps de déphasage de la RPS.....	117

2.	Changement de transmission induit dans des nanomatériaux composites.	118
3.	Réponse optique des électrons et confirmation d'un amortissement de type Landau.	120
IV-	Réponse optique des électrons hors équilibre.	122
1.	Film métallique : contribution intrabande à $\Delta\varepsilon_2$	122
2.	Nanoparticules métalliques.	123
3.	Corrélation avec les temps de collision électronique.	126
4.	Influence de la température.	128
5.	Conclusion	130
V-	Pertes d'énergie du gaz d'électrons.	132
1.	Pertes d'énergie en régime thermal (modèle à 2 températures en régime de faible perturbation). ..	132
2.	Régime athermal.	135
3.	Simulations avec l'équation de Boltzmann : comparaison théorie/expérience.	137
4.	Conclusion	139
	Conclusion.	141
	<i>CHAPITRE IV : Dynamique de l'interaction électrons-phonons</i>	<i>143</i>
	Introduction.....	144
I-	Dynamique électrons-phonons dans le cuivre.....	145
1.	Principe de l'étude.	145
2.	Comparaison entre les métaux nobles : Cu, Ag, Au.	149
II-	Cas du nickel.....	151
III-	Nanoparticules bimétalliques : alliages et composés ségrégués.....	153
1.	Alliages Or/Argent.	154
2.	Nanoparticules ségréguées Nickel/Argent.	162
	Conclusion.	175
	<i>CHAPITRE V : Spectroscopie Raman impulsionnelle dans des verres de silice.....</i>	<i>177</i>
	Introduction.....	178
I-	Spectroscopie Raman impulsionnelle.	180
1.	Principe	180
2.	Comparaison ISRS/Raman spontané.	184
II-	Présentation d'un solide amorphe : la silice.....	185
1.	Echelles et notions d'ordre.....	185

2.	Les matériaux amorphes.	185
3.	Modes D_1 et D_2 dans le spectre Raman.	188
III-	Caractéristiques des échantillons utilisés.	190
1.	Voies de synthèse.	190
2.	Spectre Raman expérimental.	191
IV-	Dynamique femtoseconde de la silice.	193
1.	Résultats expérimentaux.	193
2.	Traitement du signal temporel et comparaison avec le spectre Raman.	196
3.	Influence de la densité de l'échantillon.	202
	Conclusion.	209
	 <i>Conclusion.</i>	 <i>211</i>
	 <i>Bibliographie.</i>	 <i>215</i>

INTRODUCTION

Connus et exploités depuis des siècles pour leurs propriétés optiques, les nanocristaux ou agrégats métalliques sont l'objet d'études intenses à la fois en ce qui concerne leur synthèse et la compréhension des mécanismes physiques à l'origine de leurs nouvelles propriétés. En effet, d'un point de vue fondamental, le large intérêt suscité par cette classe de systèmes est motivé par le fait que les agrégats, dont le nombre d'atomes peut varier de quelques dizaines à quelques milliers, sont intermédiaires entre des molécules et des solides. Leur étude permet d'analyser les effets de confinement diélectriques et quantiques ou, d'un point de vue d'un solide, les effets de surfaces dans un régime de taille intermédiaire où l'influence de ces dernières devient prépondérante. D'un point de vue technologique, la possibilité de synthétiser de façon contrôlée et donc de modifier les propriétés de ces systèmes pour répondre à des fonctions spécifiques rend ces matériaux extrêmement prometteurs dans de nombreux domaines tels que l'électronique^[1], la photonique^[2] ou la chimie^[3].

Les mécanismes élémentaires d'interactions des électrons avec leur environnement (autres porteurs, impuretés, réseau...) sont à la base des propriétés fondamentales des métaux (réponse optique, transport électronique, thermique...). Le développement des lasers à impulsions courtes (femtosecondes) a rendu possible leur étude dans le domaine temporel, par des techniques résolues en temps basées sur une excitation sélective des électrons et le suivi de leur retour à l'équilibre^[4]. De nombreuses recherches ont été menées dans des milieux massifs^{[5],[6]}. Par contre, les matériaux composites, formés de nanocristaux métalliques dans une matrice diélectrique, comportent encore des zones d'ombre. En effet, le comportement de ces matériaux est fortement modifié par les effets de confinement, qui change le mouvement électronique et le spectre vibrationnel^[7].

Nous nous sommes intéressés ici au cas de nanocristaux métalliques dans une matrice diélectrique. Nous avons développé deux aspects à l'étude par une technique optique résolue en temps : la réponse aux temps courts (subpicoseconde) des électrons hors équilibre dans l'argent et le couplage électron-phonon dans les systèmes bimétalliques. Les quelques considérations théoriques nécessaires pour modéliser les nanomatériaux sont rappelées au Chapitre I. Pour ces matériaux, l'effet de la réduction de taille sur les propriétés optiques se traduit principalement par une modification du spectre d'absorption avec l'apparition d'une réso

nance dite résonance plasmon de surface (RPS). Elle est associée à la réponse collective des électrons et, dans un modèle classique, correspond à une oscillation résonante de la densité électronique dans une nanoparticule. Pour ces systèmes, contrairement au cas de semi-conducteurs, la discrétisation des niveaux électroniques (confinement quantique) joue un faible rôle car les propriétés électroniques des nanocristaux métalliques sont essentiellement déterminés par les états proches du niveau de Fermi qui forment un quasi-continuum similaire au métal massif^[5]. Nous pouvons donc utiliser une approche du type « petit solide », où les effets de confinement seront introduits comme une perturbation des résultats de la physique du solide. Le cas de l'argent est particulièrement intéressant car les transitions interbandes sont à relativement haute énergie (au-delà de 4 eV) et nous pouvons interpréter plus simplement les résultats en terme de réponse interbande ou intrabande de conduction. Dans ce cadre, les nanoparticules d'argent constituent des systèmes modèles qui permettront une première étude du confinement qui pourra ensuite être élargie à d'autres nanomatériaux (or, cuivre, nickel, composés bimétalliques...).

Les processus de relaxation se déroulant sur des échelles de temps allant de quelques femtosecondes à la dizaine de picosecondes, leur étude nécessite des impulsions aussi courtes que possible (pour augmenter la résolution temporelle) mais avec un excellent rapport Signal à Bruit, pour pouvoir détecter des phénomènes de faible amplitude. Les études ont été réalisées avec une technique de type pompe-sonde utilisant un oscillateur développé dans notre équipe et délivrant des impulsions d'environ 15 fs autour de 860 nm. La présentation de notre dispositif expérimental fait l'objet du Chapitre II.

Nous nous sommes intéressés à la réponse optique aux temps courts des électrons de conduction hors équilibre dans les films et nanoparticules d'argent (Chapitre III). Nous avons d'abord analysé le mécanisme d'excitation de ces électrons via un amortissement de type « Landau » dans les métaux massifs et confinés. La réponse des électrons athermaux créés lors de cette excitation a ensuite été étudiée suivant deux aspects : les échanges d'énergie d'un tel gaz d'électrons avec le réseau et la réponse optique d'un système d'électrons hors équilibre (applicabilité du modèle de Drude).

Après la thermalisation interne du gaz d'électrons, l'énergie est redistribuée vers le réseau. Pour l'argent et l'or, cet échange est fortement accéléré par le confinement (effet de surface)^[5]. Nous nous sommes intéressés aux nanoparticules de cuivre, autre métal noble et de nickel et nous avons étudié le couplage entre les électrons et le réseau dans ces systèmes en fonction de leur taille. Nous avons ensuite abordé l'étude de ce couplage dans des composés bimétalliques de type alliage Or/Argent ou ségrégués Nickel/Argent. Ces derniers adoptent une

structure organisée cœur Ni/coquille Ag pour laquelle les effets de surface devraient jouer un rôle (Chapitre IV).

La matrice (ou le substrat) de silice de nos échantillons présente également une réponse optique faible mais détectable grâce à notre système expérimental pompe-sonde à haute sensibilité. Cette réponse, observée pour la première fois dans le domaine temporel, est due aux modes de vibration de la silice et nous a amené à orienter une partie de nos travaux dans cette direction (Chapitre V). Nous nous sommes ainsi intéressés aux modes locaux de vibration et avons pu accéder à leurs propriétés (fréquence, relaxation...). Nous avons travaillé sur des échantillons de silice de densités différentes pour pouvoir déterminer l'évolution de ces propriétés en fonction des caractéristiques structurales.

**PROPRIETES ELECTRONIQUES ET
OPTIQUES DES METAUX**

Introduction.

Le travail réalisé dans cette thèse et présenté principalement dans les chapitres III et IV concerne l'étude, par des méthodes optiques, des mécanismes fondamentaux des interactions électroniques dans des métaux, en particulier les métaux nobles. Les propriétés optiques de ces systèmes métalliques, qui sont décrites par leur constante diélectrique, sont intrinsèquement reliées à celles des électrons et dans une moindre mesure celles du réseau cristallin. Elles ont été longuement étudiées en régime permanent pour les métaux nobles massifs^{[1],[2]} et confinés^[3]; de nombreuses études restent à faire en régime non stationnaire. Grâce à notre système expérimental Pompe/Sonde femtoseconde, nous avons réalisé l'étude sélective et en temps réel des interactions électroniques dans des systèmes métalliques.

Après une présentation générale des propriétés optiques et électroniques des métaux (nobles : Ag, Au, Cu ou de transition : Ni), nous rappellerons les propriétés spécifiques des systèmes confinés et notre approche pour modéliser ces systèmes. Nous discuterons ensuite de la mise hors d'équilibre du gaz d'électrons quasi-libres par absorption d'une impulsion femtoseconde, puis nous présenterons un modèle de retour à l'équilibre basé sur la résolution de l'équation de Boltzmann prenant en compte les interactions entre les électrons et entre les électrons et le réseau. Enfin, nous relierons cette dynamique à celle des propriétés optiques du matériau.

I- Propriétés générales des métaux nobles.

L'or, l'argent et le cuivre sont des métaux nobles 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 qui, délocalisés dans le réseau cristallin, formeront les électrons de conduction dans le matériau massif. Ce réseau cristallin est de type cubique à faces centrées (cfc). Ces caractéristiques générales sont rappelées dans le *Tableau I-1*.

1. Structure de bandes.

Ces trois métaux possèdent des structures de bandes similaires, comprenant un ensemble de cinq bandes de valence peu dispersées (dites bandes d car essentiellement formées des niveaux électroniques provenant des orbitales d des atomes) et d'une bande $s-p$ à moitié

pleine dite bande de conduction (*Figure I-1*). Cette dernière est quasi parabolique, ce qui justifie le terme couramment employé d'électrons quasi-libres pour les électrons de conduction.

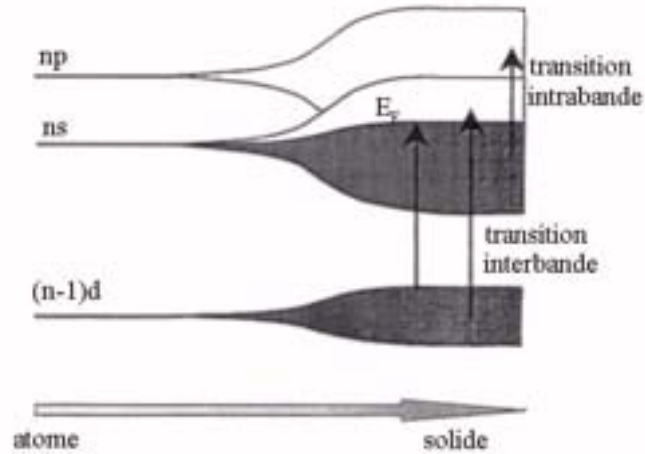


Figure I-1 : Évolution de la structure électronique atomique vers la structure électronique du solide pour les métaux nobles. Dans le cas de l'argent et de l'or, on observe un recouvrement de la bande d de valence et de la bande de conduction.

La relation de dispersion des électrons de conduction s'écrit donc :

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

Cette expression représente l'écart d'énergie entre le fond de la bande de conduction et un état de vecteur d'onde \vec{k} . Pour prendre en compte la dispersion réelle de l'énergie dans le cristal, m ne représente pas la masse réelle d'un électron mais sa masse effective (*Tableau I-2*) définie à partir de la courbure de bande par :

$$m_{eff} = \hbar^2 / \left(\partial^2 E / \partial k^2 \right) \quad (1.2)$$

Concrètement, nous utiliserons la masse effective déduite de l'étude de la constante diélectrique dans l'infrarouge, qui est principalement déterminée par les transitions optiques à l'intérieur de la bande de conduction^[4]. La courbe de dispersion obtenue avec ce modèle d'électrons quasi-libres reproduit assez bien la structure de bandes réelle (pour la bande de conduction) (cf. *Figure I-3*).

Métal	Structure Atomique	a (Å)	$q_{\Gamma X}$ ($\times 10^8 \text{ cm}^{-1}$)	n_c ($\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)
Ag	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	4,08	1,54	5,86
Au	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	4,07	1,54	5,90
Cu	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	3,61	1,74	8,47

Tableau I-1 : Caractéristiques générales des métaux nobles : structure atomique ; pas réticulaire, bord de la première zone de Brillouin dans la direction ΓX et densité d'électrons de conduction.

La densité d'états autour de l'énergie E dans la bande de conduction est :

$$\frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.3)$$

L'énergie de Fermi E_F est la plus grande des énergies des états occupés à température nulle.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n_c \right)^{2/3} \quad (1.4)$$

En première approximation, on peut supposer que la surface correspondante dans le réseau réciproque est une sphère de rayon k_F . Cette approximation est très bonne en dehors des points L , où la surface de Fermi coïncide alors avec la surface de Brillouin (Figure I-3 (c)).

Métal	m_{eff}/m_0	E_F (eV)	V_F ($\times 10^8 \text{ cm/s}$)	k_F ($\times 10^8 \text{ cm}^{-1}$)	T_F (K)
Ag	1	5,49	1,39	1,20	63800
Au	1	5,53	1,40	1,21	64200
Cu	1,5	4,67	1,05	1,36	54400

Tableau I-2 : Masse effective (définie par rapport à la masse réelle), énergie, vitesse, vecteur d'onde et température de Fermi pour les métaux nobles.

$$C_e \approx \rho(E_F) \int_0^{+\infty} (\varepsilon - E_F) \frac{\partial f_T(\varepsilon)}{\partial T} d\varepsilon \quad (1.8)$$

Cette dernière intégrale se calcule analytiquement dans la limite $k_B T \ll E_F$; on trouve :

$$C_e(T) = \frac{\pi^2 n_c k_B T}{2T_F} \quad (1.9)$$

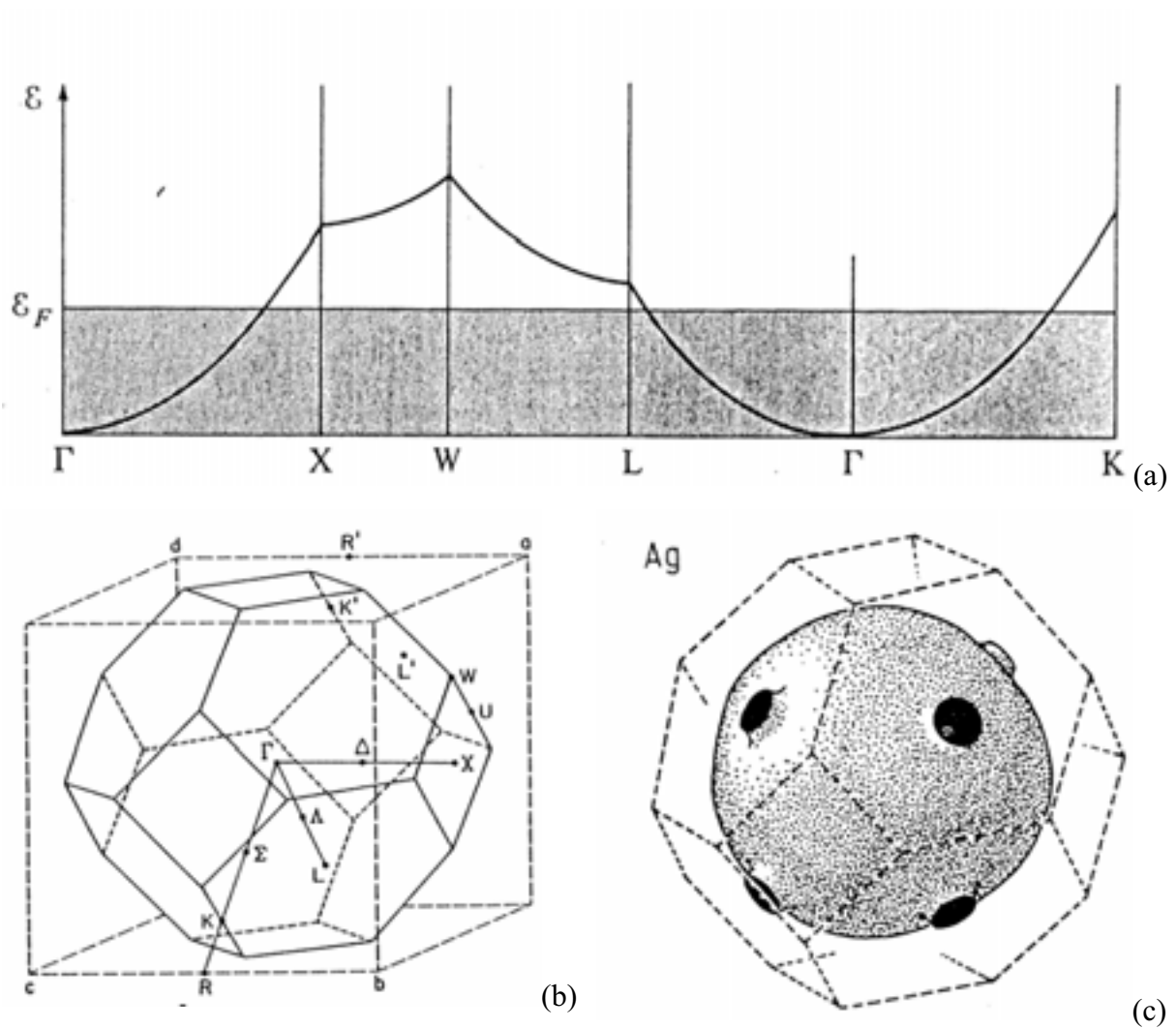


Figure I-3 : (a) Structure de la bande de conduction simplifiée (modèle des électrons quasi-libres) et projetée sur différentes directions ; (b) allure de la première zone de Brillouin ; (c) allure de la surface de Fermi dans la première zone de Brillouin.

2. Vibrations du réseau : phonons.

Les métaux nobles ont des structures cristallines à un seul atome par maille élémentaire ; les modes de vibration sont donc tous de type acoustique, c'est-à-dire ayant une fréquence nulle pour un vecteur d'onde nul. Trois branches existent pour chaque vecteur d'onde : deux branches transverses (notés $T_{1,2}$; la vibration se propage perpendiculairement au mouvement des atomes) et une branche longitudinale (noté L_1 ; direction de propagation et de déplacement des atomes colinéaires). Toutes les vibrations peuvent être décrites en limitant les vecteurs d'onde à la première zone de Brillouin ; il y a donc N modes propres par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal.

La relation de dispersion des phonons est difficile à calculer du fait des interactions entre atomes non consécutifs et des non linéarités dans les potentiels liant ces atomes. Trois modèles simplifiés existent pour décrire cette relation de dispersion :

- Dans le modèle sinusoïdal, seules les interactions linéaires entre plus proches voisins sont prises en compte ; on obtient :

$$\omega_q = \omega_M \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (1.10)$$

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

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

$$\omega_q = v_S q \quad (1.11)$$

Cette relation permet de définir la vitesse du son dans la direction de propagation \vec{q} pour la branche (longitudinale ou transverse) considérée. Dans ce modèle, on ajoute souvent une hypothèse d'isotropie ; il est alors nécessaire de limiter les vecteurs d'ondes autorisés de façon à ce que seuls N modes existent ; le plus grand vecteur d'onde accessible est appelé vecteur d'onde de Debye :

$$q_D = (6\pi^2 n_C)^{1/3} = \sqrt[3]{2} k_F \quad (1.12)$$

La deuxième égalité ne s'applique qu'aux atomes monovalents comme ceux des métaux nobles. Cette définition permet de calculer la fréquence maximale des phonons $\omega_D = v_S q_D$ et par suite la température de Debye, telle que $\hbar\omega_D = k_B T_D$. Au delà de cette température, on peut considérer que tous les modes de phonons sont excités (statistique de Bose-Einstein).

Pour l'or et l'argent, elle vaut 170 K et 215 K respectivement. La capacité thermique du réseau est alors donnée par la loi de Dulong et Petit (valable, pour ces deux métaux à température ambiante) :

$$C_L = 3Nk_B \quad (1.13)$$

- Le troisième modèle, dit d'Einstein, correspond à des modes optiques et suppose que tous les phonons ont la même fréquence ω . Appliqué à des modes acoustiques, il donne tout de même de bons résultats et permet en particulier de retrouver la loi de Dulong et Petit.

D'un point de vue expérimental, les relations de dispersion des phonons peuvent être mesurées par diffusion inélastique de neutrons (ceux-ci interagissant essentiellement avec les noyaux des atomes). Dans le cas de l'argent, le spectre est donné sur la *Figure I-4*, pour les différentes branches et pour différentes directions de propagation.

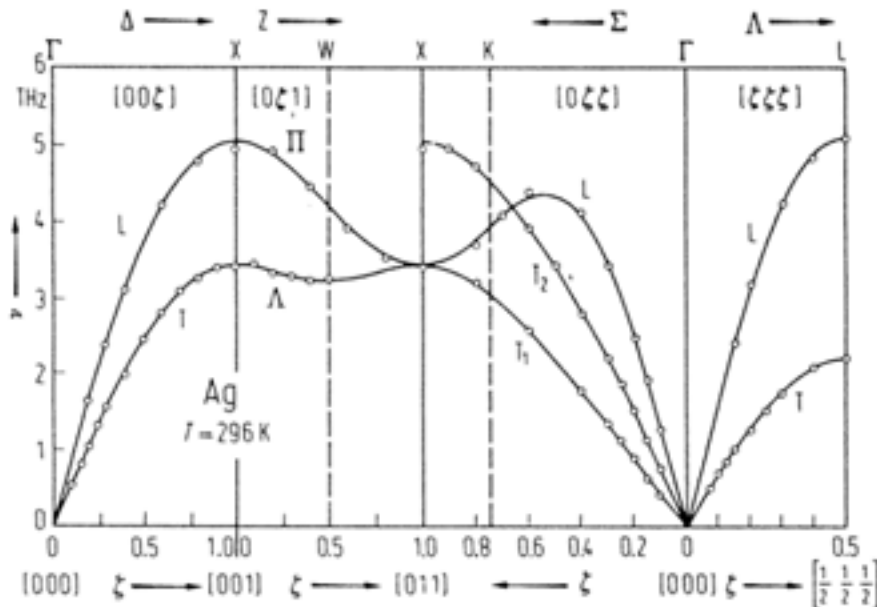


Figure I-4 : Courbe de dispersion des phonons dans l'argent mesurée par méthode de diffusion inélastique de neutrons^[6].

A l'équilibre thermique à une température T_0 , le nombre d'occupation des phonons est donné par la fonction de Bose-Einstein :

$$N_0(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_B T_0} - 1} \quad (1.14)$$

II- Propriétés du nickel.

1. Généralités.

Le nickel fait partie de la catégorie des métaux de transition (Fe, Co...). Située juste à côté du cuivre dans la classification périodique, il possède une configuration électronique du type $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Une spécificité du nickel par rapport aux métaux nobles est qu'il est ferromagnétique : même en l'absence de champ magnétique appliqué, il possède un moment magnétique spontané (les spins électroniques sont arrangés de façon régulière) si la température est inférieure à la température de Curie $T_c^{[7]}$ (pour le nickel, $T_c = 627 \text{ K}$). Un modèle simplifié pour expliquer le ferromagnétisme des métaux de transitions est un modèle de bandes où l'on sépare les spins « up » \uparrow et « down » \downarrow . Ce modèle, bien que très simplifié, permet d'expliquer certaines propriétés optiques du nickel^[7].

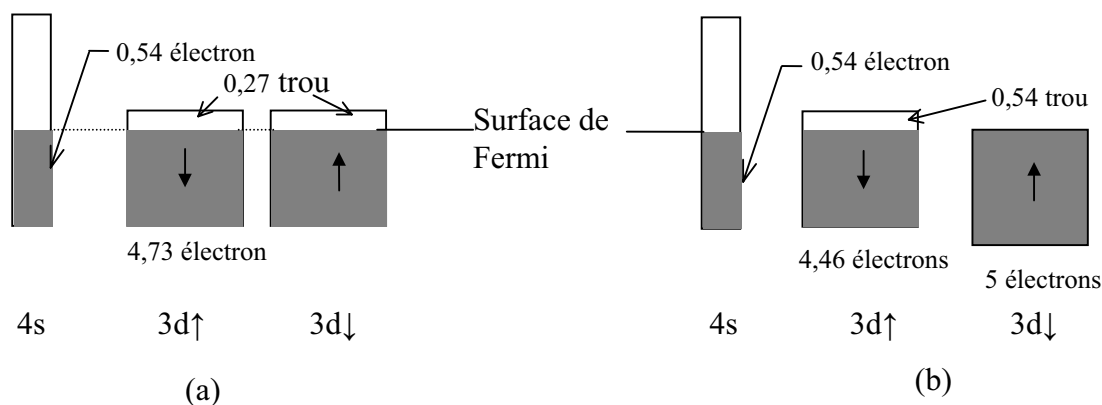


Figure I-5 : Relation schématique entre les bandes du nickel au-dessus de la température de Curie (a) et au zéro absolu (b). Pour (a), le moment magnétique résultant est nul car il y a le même nombre d'électrons dans les bandes $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$. Pour (b), ces deux sous-bandes sont séparées par une interaction d'échange. Le moment magnétique apparaît car la bande $3d\uparrow$ est remplie alors que la bande $3d\downarrow$ « contient » 0,54 trou.

2. Structure de bandes.

Au contraire de celles des métaux nobles, dont la structure de bandes est simplement modélisable, les propriétés optiques du nickel sont difficilement séparables en contributions intrabande et interbande. La surface de Fermi du nickel est proche de celle du cuivre (Figure I-6)^[8]. Dans nos conditions expérimentales, nous sommes en dessous de la température de

Curie. Les transitions interbandes sont alors associées à des énergies différentes selon l'état de spin électronique considéré (Figure I-5) ; le modèle de bandes devra alors faire intervenir deux énergies de gap différentes (0,24 et 1,8 eV pour Ni) et l'interprétation des mesures optiques va être plus difficile que pour les métaux nobles^[9]. Nous ne tenterons pas une description détaillée de la réponse optique femtoseconde^[10].

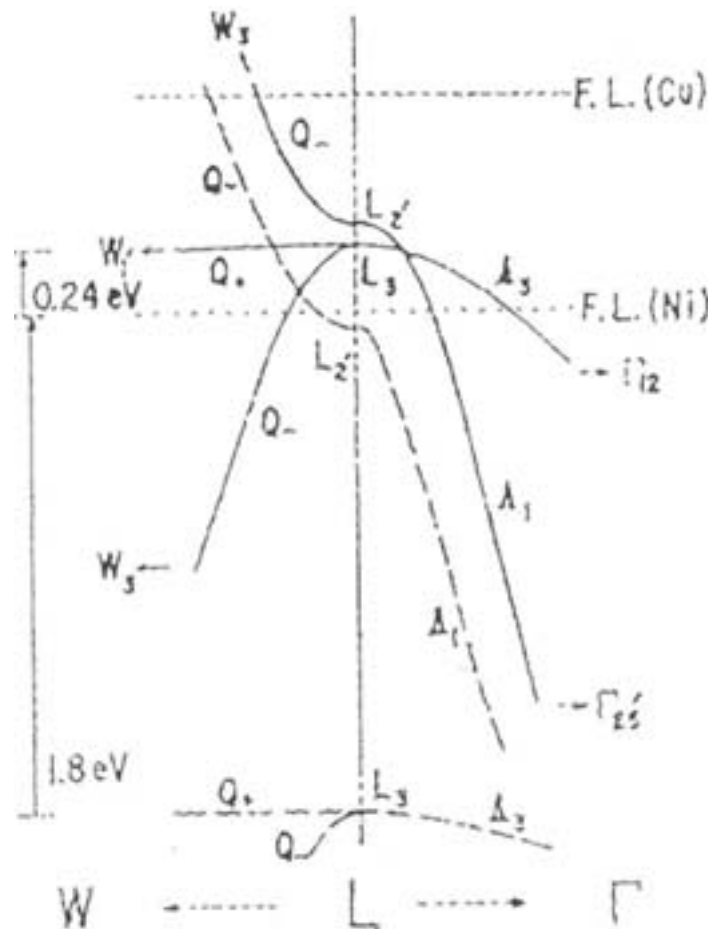


Figure I-6 : Structure de bandes calculée du nickel^[8] autour du point L_3 ; F. L. désigne le niveau de Fermi dans un modèle de bandes d'état ferromagnétique où les lignes en trait plein et pointillé sont associées respectivement aux électrons \uparrow et \downarrow .

III- Propriétés optiques des métaux massifs.

Une onde plane monochromatique de pulsation ω , incidente sur un milieu métallique, induit une polarisation caractérisée grâce à la constante diélectrique complexe, qui se réduit à une fonction scalaire de la pulsation pour un milieu isotrope optiquement (cas des cubiques) $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La propagation de l'onde est alors régie par l'équation :

$$\Delta \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \vec{E} = \vec{0} \quad (1.15)$$

La solution est de type :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[i\omega\left(\frac{\tilde{n}}{c}z - t\right)\right] \quad \text{avec} \quad \tilde{n}^2 = (n + i\kappa)^2 = \varepsilon(\omega) \quad (1.16)$$

Elle permet de définir l'indice complexe \tilde{n} du milieu. Le coefficient d'absorption, relatif à l'intensité vaut alors : $\alpha = 2\frac{\omega}{c}\kappa(\omega)$.

Dans les métaux, on distingue deux types d'interactions lumière/matière associés à deux types de transition (*Figure I-1*); l'un d'eux, dit interbande, concerne les transitions électroniques induites par l'absorption d'un photon entre deux bandes d'énergie, généralement entre la bande de valence et la bande de conduction, l'autre dit intrabande, concerne les transitions électroniques qui ont lieu à l'intérieur même de la bande de conduction. Cette dernière contribution est souvent décrite par le modèle de Drude, les électrons de conduction ayant un comportement d'électrons quasi-libres.

1. Electrons de conduction.

a. Modèle de Drude.

Ce modèle décrit de manière audacieuse le gaz métallique dense d'électrons quasi-libres avec les méthodes de la théorie cinétique d'un gaz dilué neutre avec quelques modifications mineures. Les hypothèses fondamentales^[4] sont :

Entre deux collisions, l'interaction d'un électron donné avec d'une part les autres électrons et d'autre part les ions est négligée. L'approximation consistant à négliger les interactions électrons-électrons entre les collisions est connue sous le nom d'« approximation des électrons indépendants » et celle correspondant aux interactions électrons-ions est dite « approximation des électrons libres ».

- Les collisions dans le modèle de Drude comme dans la théorie cinétique sont des événements instantanés qui changent de manière abrupte la vitesse d'un électron.

- Nous supposons qu'un électron prend part à une « collision » avec une probabilité par unité de temps $1/\tau$. Le temps τ est connu sous différentes dénominations telles que temps de relaxation, temps de collision ou temps de libre parcours moyen.

- On suppose que les électrons établissent un équilibre thermique uniquement par le biais des « collisions ». Ces collisions sont supposées maintenir l'équilibre local.

Drude a obtenu un succès considérable par ce modèle simple, voire simpliste, d'autant plus que l'interaction électrons-ions décrite par Drude (l'électron entre en collision avec les ions)

est incluse dans le calcul de la structure de bande électronique à l'équilibre ; seule l'interaction électron-phonon doit être incluse, c'est-à-dire pour un mouvement des ions hors de leur position d'équilibre^[4]. Par rapport aux hypothèses de Drude, on comprend bien que les « collisions » qu'il suppose ne peuvent être de simples chocs entre électrons. Heureusement, on peut adapter le modèle en supposant l'existence de certains mécanismes de diffusion dont on ne précise pas forcément la nature mais que l'on traduit en fait par une force de frottement fluide de temps caractéristique τ , que l'on exprimera plus souvent en énergie ($\hbar\gamma = \hbar/\tau$). Le mouvement classique d'un électron de masse effective m soumis au champ électrique \vec{E} est alors donné par l'équation de Newton :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{m}{\tau} \vec{v} - e\vec{E}(t) \quad (1.17)$$

Cette équation est valable pour un électron ; en fait, on a besoin de $\langle \vec{v} \rangle$, moyenne sur l'ensemble des électrons. Or, les collisions électron-électron conservent généralement le vecteur d'onde \vec{k} (processus normaux) ; en conséquence, nous avons alors $\langle \vec{v} \rangle$ constante ; ce type de collisions ne va donc pas intervenir dans le modèle.

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

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} = -ne\vec{r}$$

et permet de définir la constante diélectrique relative $\varepsilon(\omega)$

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

avec $\omega_p^2 = ne^2/\varepsilon_0 m$, fréquence plasma du métal.

Dans le domaine optique, on a $\omega \gg \gamma$, d'où : $\varepsilon_1 \approx -\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ et $\varepsilon_2 \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma$. Dans l'infrarouge,

l'énergie du photon est très inférieure au seuil des transitions interbandes dans les métaux nobles (*Tableau I-3*) et la contribution interbande de la constante diélectrique est négligeable. La mesure de sa partie réelle ε_1 permet donc de déduire ω_p et par suite, la valeur de la masse effective des électrons (cf. § I-1). On retrouve aussi dans le cadre de cette approximation que l'absorption $\alpha = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_2$ est proportionnelle à γ , c'est-à-dire à l'amortissement du mouvement électronique.

Le modèle de Drude, bien que reposant sur une approche classique (a priori peu adaptée au cas des électrons dans un solide) avec une introduction phénoménologique des collisions

électroniques, est connu pour donner des résultats tout à fait satisfaisants. La *Figure I-7* permet de comparer ceux-ci avec les valeurs expérimentales dans le cas de l'argent.

Métal	$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\Omega_{ib}$ (eV)	ϵ_0^{ib}
Ag	8,98	3,9	3,7
Au	9,01	2,4	6,7
Cu	8,82	2,1	5,8

Tableau I-3 : Paramètres caractéristiques de la structure de bandes (fréquence plasma, seuil des transitions interbandes et constante diélectrique interbande à fréquence nulle) pour trois métaux nobles.

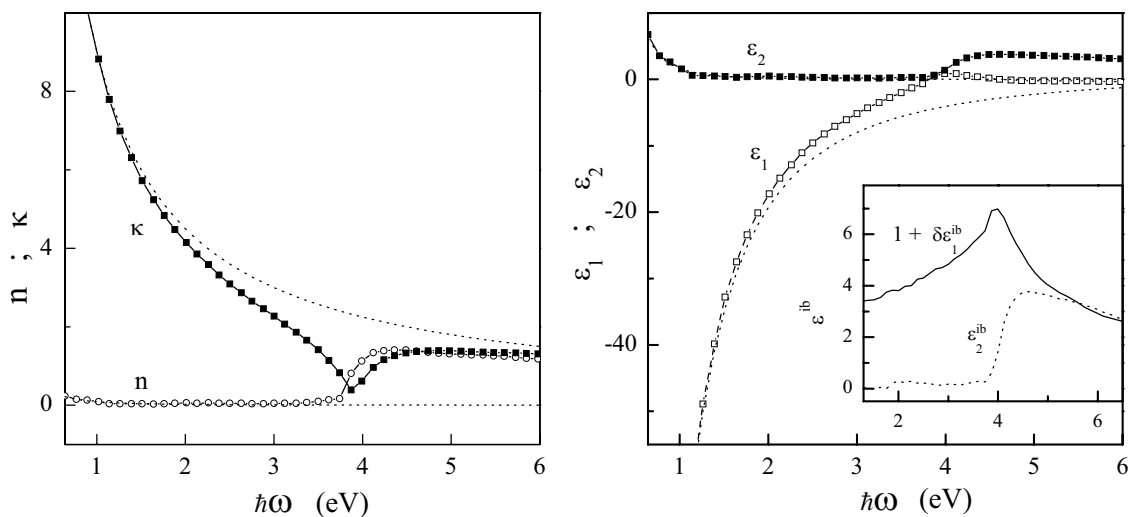


Figure I-7 : Parties réelle et imaginaire de l'indice complexe (n et κ) et de la constante diélectrique (ϵ_1 et ϵ_2) mesurées dans l'argent^[1]. La courbe en pointillés correspond à la contribution intrabande estimée par le modèle de Drude. L'insert représente la partie interbande déduite de ces mesures^[2].

b. Au delà du modèle de Drude.

Nous avons défini un temps de relaxation τ , supposé dans le modèle de Drude indépendant de tout autre paramètre. Cette hypothèse est simpliste et de façon générale, τ dépend de la fréquence ω ; il est alors important de distinguer le temps de collision optique $\tau(\omega)$ et le temps de collision statique $\tau(0)$ qui régit les propriétés du métal en régime continu (conductivité par exemple). Le premier correspond à des collisions à trois particules (pour des fréquences optiques, le vecteur d'onde du photon étant négligeable par rapport à celui qui doit être échangé par un électron lors de l'absorption, l'intervention d'une troisième quasi-particule est nécessaire pour assurer à la fois la conservation de l'impulsion et de l'énergie) : un photon, un électron et un phonon par exemple ; le fait que α soit proportionnel à γ dans le modèle de Drude reflète cette absorption d'un photon assisté par collision entre un électron et un phonon. Le second correspond à des collisions à deux corps : électron/électron (processu unklapp) ou électron/phonon. Les ordres de grandeur de ces deux constantes de temps sont assez proches à température ambiante, mais leurs dépendances en fonction de la température électronique T_e sont très différentes. En effet, pour une énergie de photon $\hbar\omega$ grande devant l'énergie thermique $k_B T_e$, le taux de collisions optique sera peu sensible à la distribution électronique autour du niveau de Fermi ; à l'inverse, les collisions à deux corps sont, à cause des effets de blocage de Pauli, localisées autour du niveau de Fermi et donc très sensibles à la température électronique. Dans les deux cas cependant, c'est l'interaction électrons/phonons (ou électrons/surfaces pour les milieux confinés) qui est prépondérante. Les dépendances en fonction de la température du réseau (ou de la température du système thermalisé) de ces deux types d'interactions sont très proches car déterminées par la population des phonons.

c. Méthode RPA.

Si l'on veut aller au delà du modèle de Drude des électrons libres et indépendants, on peut utiliser l'approche dite de la phase aléatoire (« Random Phase Approximation »). C'est une théorie de champ moyen qui permet de décrire plus correctement le gaz d'électrons en interaction^[12].

Nous décrirons l'onde électromagnétique incidente par une onde plane faiblement amortie de pulsation ω et de vecteur d'onde \vec{q} . Le changement d'énergie potentielle que cette onde induit pour les électrons sera traité par une méthode perturbative ; il s'écrit :

$$\delta U(\vec{r}, t) = U e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} e^{-\alpha t} + c.c. \quad (1.19)$$

Un état propre de la bande n de vecteur d'onde \vec{k} dans le système non perturbé est noté $|\vec{k}, n\rangle$.

Il est représenté dans l'espace réel par une fonction d'onde de Bloch dont l'expression générale est :

$$|\vec{k}, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\vec{k}, n}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}.$$

Sous l'effet de la perturbation, la base des états propres est modifiée, et les nouveaux états propres s'écrivent au premier ordre :

$$|\psi_{\vec{k}, n}\rangle = |\vec{k}, n\rangle + \sum_{n'} b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) |\vec{k} + \vec{q}, n'\rangle \quad (1.20)$$

On évalue le coefficient $b_{\vec{k}+\vec{q}}(t)$ en appliquant la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre^[15] :

$$b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) = \frac{1}{i\hbar} e^{-iE_{\vec{k}+\vec{q}, n'}t/\hbar} \int e^{i(E_{\vec{k}+\vec{q}, n'} - E_{\vec{k}, n})t/\hbar} \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | \delta U(t) | \vec{k}, n \rangle dt \quad (1.21)$$

soit

$$b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) = \frac{\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | \delta U(t) | \vec{k}, n \rangle}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k}+\vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} e^{-iE_{\vec{k}, n}t/\hbar} \quad (1.22)$$

Cette modification des fonctions d'ondes des électrons induit une modification de la répartition des charges dans le solide et, en supposant que les charges positives dues aux ions sont réparties uniformément (modèle du *jellium*), on déduit :

$$\begin{aligned} \delta\rho(\vec{r}, t) &= e \sum_{\vec{k}, n} f(\vec{k}, n) \cdot \left[|\psi_{\vec{k}, n}(\vec{r}, t)|^2 - 1 \right] \\ &= \frac{e}{V} \sum_{\vec{k}, n, n'} f(\vec{k}, n) \left\{ \left[u_{\vec{k}, n}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}^*(t) u_{\vec{k}+\vec{q}, n'}^* e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} \right] \right. \\ &\quad \left. \cdot \left[u_{\vec{k}, n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) u_{\vec{k}+\vec{q}, n'} e^{i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} \right] - 1 \right\} \\ &\approx \frac{e}{V} \sum_{\vec{k}, n, n'} f(\vec{k}, n) \left\{ u_{\vec{k}+\vec{q}, n'}^* u_{\vec{k}, n}^* b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}(t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + u_{\vec{k}+\vec{q}, n'}^* u_{\vec{k}, n} b_{\vec{k}+\vec{q}, n, n'}^*(t) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right\} \end{aligned} \quad (1.23)$$

où l'on a négligé les termes du second ordre.

Pour obtenir la variation de densité de charge, on utilise l'expression (1.22) en n'omettant pas la partie conjuguée qui permettra d'assurer que $\delta\rho$ est réelle. On trouve :

$$\delta\rho = eU \sum_{\vec{k}, n, n'} f(\vec{k}, n) \left[\frac{|\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} + \frac{|\langle \vec{k} - \vec{q}, n' | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} - \vec{q}, n'} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} + c.c.$$

En effectuant le changement de variable $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}$ dans le second terme, on peut écrire :

$$\delta\rho = eU \sum_{\vec{k}, n, n'} |\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} + c.c. \quad (1.24)$$

où la sommation s'effectue sur tous les états \vec{k} occupés ou non.

Le raisonnement ne peut s'arrêter à ce stade, car les inhomogénéités de charges calculées précédemment vont à leur tour donner naissance à un potentiel électrique $\delta\Phi$ susceptible d'agir sur le système. La relation entre densité de charge et potentiel est donnée par l'équation de Poisson :

$$\Delta(\delta\Phi) = -\frac{\delta\rho}{\epsilon_0} \quad (1.25)$$

On fait l'hypothèse que les variations de potentiel auront les mêmes dépendances spatiales et temporelles que les variations de densité de charge, c'est-à-dire qu'on peut écrire :

$$\delta\Phi = \Phi e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} + c.c. \quad (1.26)$$

En introduisant le résultat (1.24), on déduit alors :

$$-q^2\Phi = -\frac{eU}{\epsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n'} |\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.27)$$

Ce potentiel va, à nouveau induire une réorganisation des charges et ainsi de suite. Pour obtenir la solution dite « self-consistent » il faut supposer que le potentiel δU utilisé dès le début est en fait la somme du potentiel extérieur appliqué δV et du potentiel induit par les charges.

$$\delta U(\vec{r}, t) = \delta V(\vec{r}, t) + e\delta\Phi(\vec{r}, t)$$

L'équation self-consistent se met alors sous la forme :

$$U = V + \left\{ U \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n'} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right\} U$$

ce qui permet de définir une constante diélectrique relative $\varepsilon(\omega, \vec{q})$:

$$U(\omega, \vec{q}) = \frac{V(\omega, \vec{q})}{\varepsilon(\omega, \vec{q})} \quad (1.28)$$

Soit :

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n'} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.29)$$

Cette expression de la constante diélectrique d'un solide est connue sous le nom de formule de Lindhard^{[13],[14]}. Elle se place dans un cadre plus général que le modèle de Drude et permet d'ailleurs de traiter les transitions électroniques interbandes dans une approche quantique ($n \neq n'$). Le raisonnement fait jusqu'ici permet tout aussi bien de donner la contribution intrabande, ($n = n'$) ; on trouve :

$$\varepsilon^{intra}(\omega, \vec{q}) = 1 - \frac{e^2}{q^2 V \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k}) - f(\vec{k} + \vec{q})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k} + \vec{q}} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.30)$$

La partie réelle de cette expression peut se ramener à une expression similaire à celle du modèle de Drude dans la limite $\omega \gg \gamma$, c'est-à-dire pour une fréquence optique sous le seuil des transitions interbandes, mais grande devant le taux d'amortissement. On réécrit alors (1.30) sous la forme :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{intra}(\omega, \vec{q}) &= 1 - \frac{e^2}{q^2 V \varepsilon_0} \left[\sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k} + \vec{q}} + \hbar\omega} - \frac{f(\vec{k})}{E_{\vec{k} - \vec{q}} - E_{\vec{k}} + \hbar\omega} \right] \\ &= 1 - \frac{e^2}{q^2 V \varepsilon_0} \left[\sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k}) [E_{\vec{k} - \vec{q}} + E_{\vec{k} + \vec{q}} - 2E_{\vec{k}}]}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k} + \vec{q}} + \hbar\omega)(E_{\vec{k} - \vec{q}} - E_{\vec{k}} + \hbar\omega)} \right] \end{aligned} \quad (1.31)$$

Pour des transitions optiques, dans la mesure où $\hbar\omega$ est bien plus grand que toutes les différences d'énergie mises en jeu (le vecteur d'onde q du photon est quasi nul à l'échelle de la zone de Brillouin), on déduit :

$$\begin{aligned}
\varepsilon^{intra}(\omega, q \rightarrow 0) &= 1 - \frac{e^2}{q^2 V \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k})}{(\hbar\omega)^2} (q^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}) \\
&= 1 - \frac{\hbar^2 n e^2}{\hbar^2 \omega^2 m \varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}
\end{aligned} \tag{1.32}$$

Cette expression est bien similaire à l'expression obtenue dans le modèle de Drude. On ne peut cependant pas retrouver la partie imaginaire, car dans les deux modèles l'amortissement est introduit de façon phénoménologique^{[16],[17],[18]}.

2. Description quantique de l'absorption.

La description classique (modèle de Drude) de l'absorption intrabande fait intervenir un temps de relaxation $\tau(\omega)$ phénoménologique dont la valeur n'est pas prévue par ce modèle. De même, la contribution interbande de l'absorption n'est pas prise en compte. La description microscopique quantique de l'absorption de la lumière permet d'introduire et de modéliser ces deux processus.

La conservation simultanée de l'énergie et de l'impulsion lors de l'absorption d'un photon impose, d'un point de vue microscopique, que ce processus fasse intervenir trois corps. En plus du photon, les deux particules matérielles peuvent être deux électrons ou un électron et un phonon. C'est ce deuxième processus qui est prépondérant à température ambiante.

a. Absorption assistée par les phonons.

Les différents mécanismes d'absorption d'un photon par un électron libre (bande de conduction supposée parabolique) assistés par un phonon sont illustrés sur la *Figure I-8*. Les cas 1 et 2 correspondent à l'absorption d'un photon (création d'un état virtuel) suivie de l'absorption (respectivement l'émission) d'un phonon. Les cas 3 et 4 font d'abord intervenir le processus lié au phonon, puis l'absorption du photon. Enfin, les cas 5 à 8 sont les symétriques des précédents pour l'émission d'un photon. Le vecteur d'onde du photon est bien plus faible que celui des électrons ($\lambda_{opt} \approx 0,5 \mu\text{m}$ alors que la longueur d'onde de « De Broglie » de l'électron est de quelques angströms) et sera négligé dans le processus (transitions verticales).

L'absorption α , par l'ensemble des porteurs libres, d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ s'écrit :

$$\alpha = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dz} = \frac{n}{CN} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} \pm \vec{q}}^{(2)} = \varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \gamma_{e-ph} \tag{1.33}$$

où \vec{k} représente le vecteur d'onde de l'électron, \vec{q} celui du phonon, n la densité d'électrons libre et N le nombre de photons dans le faisceau. $W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} \pm \vec{q}}^{(2)}$ est la probabilité de transition entre l'état de vecteur d'onde \vec{k} et l'état de vecteur d'onde $\vec{k} \pm \vec{q}$ en passant par un état virtuel intermédiaire, donnée par la règle d'or de Fermi au second ordre :

$$W_{i \rightarrow f}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \left| \frac{\langle f | H_{pert} | n \rangle \langle n | H_{pert} | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_i - E_n) \quad (1.34)$$

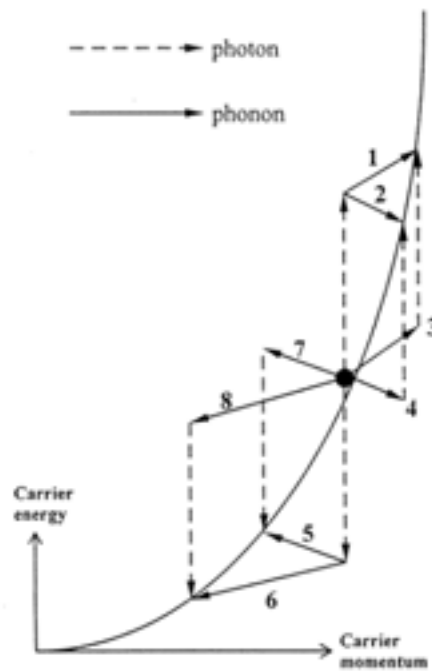


Figure I-8 : Absorption d'un photon par un électron de la bande de conduction, assistée par un phonon.

Le calcul de $\gamma_{e-ph}(\omega)$ est assez lourd et suppose plusieurs hypothèses ; il est décrit dans l'annexe A ; finalement, on obtient ^[19]:

$$\gamma_{e-ph}(\omega) = \frac{G_{ph}}{\hbar\omega} \int_0^{+\infty} \sqrt{E(E+\hbar\omega)} f(E) [1-f(E+\hbar\omega)] dE \quad (1.35)$$

$$\text{avec } G_{ph} = \frac{m_e^2 k_F^4 \Xi^2}{3\pi^3 \hbar^4 \rho n_c} \int_0^\pi \sin\theta (1-\cos\theta)^2 \frac{(1+2N_q)}{\omega_q} \Big|_{q=\sqrt{2(1-\cos\theta)}k_F} d\theta$$

Ξ est le potentiel de déformation ; il intervient directement dans cette formule.

Dans le cas où la température est grande devant la température de Debye, la constante G_{ph} est quasiment proportionnelle à la température du réseau T_L car $1 + 2N_q \approx 2N_q \propto k_B T_L / \hbar \omega_q$.

b. Absorption assistée par un deuxième électron.

Les collisions à trois corps, un photon et deux électrons contribuent aussi aux processus d'absorption intrabande, mais de façon beaucoup plus faible. L'impulsion des photons étant négligeable par rapport à celle des électrons, la transition optique est verticale et le rôle du deuxième électron est de fournir l'impulsion manquante pour que la loi de dispersion parabolique puisse être vérifiée. Cependant, les collisions électron/électron normales se font sans changement de l'impulsion totale du gaz d'électrons ce qui les rend inefficaces pour l'absorption d'un photon. Seules contribuent les collisions dites *umklapp*, c'est-à-dire celles où le vecteur d'onde est conservé à un vecteur du réseau réciproque près^[20]. L'étude détaillée de ces processus d'absorption à deux électrons a été effectuée par Gurzhi et ses collaborateurs dans la cadre de la théorie des liquides de Fermi pour des métaux normaux et conduit au taux de diffusion suivant^[21] :

$$\gamma_{e-e}(\omega, T_e) = \gamma_{e-e}^0 \left[1 + \left(\frac{\hbar \omega}{2\pi k_B T_e} \right)^2 \right] \quad (1.36)$$

avec

$$\gamma_{e-e}^0 = \omega_p \left(\frac{k_B T_e}{\hbar \omega_p} \right)^2$$

Comme dans le cas de l'interaction électron-phonon, l'amplitude calculée γ_{e-e}^0 est approchée. Par contre, la dépendance en température est bien reproduite : pour de faibles fréquences ($\hbar \omega \ll k_B T_e$) on retrouve la dépendance quadratique de γ_{e-e} en fonction de la température électronique ($\gamma_{e-e} \propto T_e^2$), qui reflète le changement du nombre d'états accessibles au voisinage du niveau de Fermi pour les collisions^[22]. Par contre, pour des fréquences optiques ($\hbar \omega \gg k_B T_e$), le second terme, indépendant de T_e , domine et γ_{e-e} ne présente qu'une faible dépendance en température.

c. Taux de diffusion optique global pour les porteurs libres.

En supposant les deux mécanismes de diffusion indépendants et en appliquant donc la règle de Matthiesen, le taux moyen de diffusion électronique qui intervient dans le terme intrabande s'écrit pour un métal massif :

$$\gamma(\omega) = \gamma_{e-ph}(\omega, T_e, T_L) + \gamma_{e-e}(\omega, T_e) \quad (1.37)$$

Le temps moyen optique de collision $\tau = 1/\gamma$ dépend donc de la fréquence optique et des températures électronique et du réseau.

Dans une situation thermalisée (avec $T_e = T_L$), ce temps peut être obtenu par les mesures des propriétés optiques dans des films minces : on mesure un temps de collision optique total de 17 fs pour une radiation dans le bleu ($\hbar\omega = 3$ eV), correspondant à un taux de collision $\hbar\gamma = 40$ meV^[23]. Le calcul du taux de collision électron-électron à partir de l'équation (1.36) étant assez approché, une meilleure estimation est réalisée en combinant la formule (1.36) avec la valeur de γ_{e-e}^0 déterminée par des mesures de résistivité^[24]. On obtient alors la contribution purement électronique $\hbar\gamma_{e-e} \approx 4$ meV^{[25],[26]} ; la contribution principale à température ambiante est donc due aux phonons, l'influence des collisions électrons-électrons étant considérablement réduite par le fait que seules les collisions *umklapp* interviennent.

3. Contribution interbande.

a. Formule de Lindhard.

Le modèle de Drude ainsi que les modèles quantiques développés dans les paragraphes précédents ne prennent en compte que les électrons libres et indépendants. Dans les métaux, comme dans d'autres solides, la majorité des électrons restent liés à leur atome d'origine et sont décrits par des bandes énergétiques remplies. Si le photon incident possède une énergie suffisante pour faire passer l'électron d'une bande pleine à une bande partiellement vide (en général de la bande de valence à la bande de conduction), alors l'absorption interbande est possible. L'énergie de seuil dans le cas de l'argent par exemple, se situe dans le domaine de l'ultraviolet. De façon générale, elle est proche du visible pour l'ensemble des métaux nobles (*Tableau I-3*). Ce type d'absorption ne peut se décrire que par une théorie quantique. Cependant, même dans le cas où l'énergie du photon n'est pas suffisante pour induire des transitions, la partie réelle de la constante diélectrique interbande est affectée par ces transitions virtuelles (relations de Kramers-Krönig). La théorie de la RPA (voir paragraphe I-3), deve

loppée par Lindhard^[13] et Bardeen^[14] donne une expression de la constante diélectrique (1.29) en fonction de l'ensemble des fonctions de distribution des électrons situés dans chaque bande (notée n dans la formule).

$$\text{Soit : } \quad \varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n'} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.38)$$

La contribution interbande à ε s'obtient en imposant que les bandes de départ et d'arrivée soit distinctes, et en prenant la limite $\alpha = 0$ grâce à la relation $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \text{Im}\left(\frac{1}{x + i\alpha}\right) = -\pi\delta(x)$,

$$\delta\varepsilon^{ib}(\omega, \vec{q}) = - \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}, n, n' \neq n} \left| \langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle \right|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.39)$$

Cette formule est assez compliquée à utiliser directement. Mais dans la mesure où le vecteur d'onde du photon est en général négligeable par rapport à celui des électrons, on utilise souvent la limite $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$. La dépendance en fréquence est en revanche fondamentale.

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 (*Figure I-3*). Les énergies de seuil correspondantes sont données dans le *Tableau I-3* et correspondent aux premières transitions possibles entre les bandes d et les états électroniques inoccupés au voisinage du niveau de Fermi. Les transitions de la bande de conduction vers des bandes vides de plus haute énergie interviennent également mais de façon assez faible, la force d'oscillateur associée étant faible^[27]. Ce seuil, et l'absorption au voisinage de celui-ci sont donc déterminés par la distribution électronique et seront modélisés au § III-6.

b. Mesures expérimentales.

D'un point de vue expérimental, la contribution interbande s'obtient par soustraction de la partie intrabande estimée par le modèle de Drude (*Figure I-7*). Pour les hautes fréquences (domaine visible et au delà) cette méthode donne de bons résultats car la partie intrabande reste faible ($\propto \omega^{-2}$ et ω^{-3} pour les parties réelle et imaginaire respectivement). Dans l'infrarouge en revanche, cette méthode est plus discutable et l'extrapolation de ε_1 au cas statique ($\omega = 0$) en particulier, ne peut se faire par cette méthode. Il est alors préférable de mesurer avec précision l'absorption sur une grande partie du spectre, d'en déduire ε_2^{ib} (qui est

non nul seulement au delà de Ω_{ib}) et de calculer $\varepsilon_1^{ib}(\omega)$ grâce aux relations de Kramers-Krönig^{[2],[28]}. C'est cette méthode qui a été utilisée pour obtenir les valeurs de $\varepsilon_1^{ib}(0)$ dans le *Tableau I-3*.

IV- Propriétés optiques des métaux confinés.

Les propriétés optiques des systèmes composites, formés de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice, possèdent des caractéristiques reflétant les effets de confinement qui affectent le métal. Le confinement diélectrique est responsable de l'apparition d'une résonance caractéristique dans le spectre d'absorption, appelée résonance plasmon de surface. Le confinement quantique induit des modifications de certaines propriétés de cette résonance plasmon et a priori, de la structure de bandes du métal. Contrairement aux semi-conducteurs, ces effets sont relativement faibles pour les tailles considérées ici (diamètres supérieurs à 2 nm) et seront traités comme des corrections du modèle massif.

1. Résonance plasmon de surface.

a. Confinement diélectrique : notion de milieu effectif.

Les échantillons utilisés pour ce travail sont composés de nanoparticules métalliques sphériques de métaux nobles plongées dans une matrice diélectrique, transparente aux longueurs d'onde étudiées, de constante diélectrique réelle ε_m .

L'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique avec des petites sphères de rayon a est décrite de façon générale par la théorie de Mie^[29]. Cette dernière permet ainsi de calculer le champ électromagnétique dans le diélectrique, somme du champ incident et du champ diffusé par les sphères. Celui-ci peut s'exprimer comme la superposition de champs de multipôles oscillants induits dans les sphères. Cependant, si ces dernières sont suffisamment petites ($D \leq 60$ nm), ce qui correspond aux systèmes que nous avons étudiés, on peut ne garder que les termes dipolaires électriques dans l'expression du champ électrique diffusé par les particules, c'est-à-dire négliger les inhomogénéités de champ à l'intérieur d'une particule. La réponse de petites nanoparticules ($D \ll \lambda$) à un champ électromagnétique $\vec{E}(\omega)$ peut donc être décrite simplement dans une approximation quasi-statique, en négligeant les effets de retard à l'échelle de la particule. La force de Lorentz subie par les électrons du métal forme une distribution de charge en surface qui oscille à la fréquence du champ à l'intérieur de la nanoparticule. Cette charge en surface génère à son tour une force agissant sur les électrons et

crée un champ électromagnétique qui modifie le champ incident. Le champ induit à l'extérieur d'une nanoparticule est équivalent à celui d'un dipôle de moment \vec{p} au centre de la sphère. En appliquant les relations de continuité pour le vecteur déplacement électrique à la frontière entre la sphère métallique et le diélectrique, on déduit que le dipôle induit dans cette sphère par le champ local s'écrit :

$$\vec{p} = 4\pi a^3 \epsilon_0 \epsilon_m \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) \vec{E}_l \quad (1.40)$$

ϵ et ϵ_m sont respectivement les constantes diélectriques du métal dans les nanoparticules et du milieu environnant.

On appelle \vec{E}_l le champ électrique local auquel est soumis la particule métallique ; il est la somme du champ appliqué et du champ dû aux autres sphères, donné par la formule de Lorentz :

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}_S}{3\epsilon_m \epsilon_0} \quad (1.41)$$

où \vec{P}_S est la polarisation du milieu due aux sphères : $\vec{P}_S = N_s \vec{p}$ où N_s est le nombre de sphères par unité de volume.

Dans nos expériences, nous travaillons avec un matériau composite constitué de particules dispersées aléatoirement dans une matrice diélectrique transparente. La quantité de métal présente dans ces matériaux composites est caractérisée par la fraction volumique p_v telle que : $p_v = V_{\text{métal}}/V_{\text{tot}}$. Elle est typiquement comprise entre qq. 10^{-2} et qq. 10^{-4} . La dilution est donc suffisante pour que l'on puisse supposer les particules indépendantes du point de vue des interactions électromagnétiques. La réponse de l'échantillon est alors équivalente à celle de la matrice plus celle de N_{np} dipôles indépendants par unité de volume. Pour des particules libres (c'est-à-dire dans le vide), la situation est équivalente au modèle du polariton en physique des solides, qui décrit la propagation de la lumière dans un matériau dans une zone proche d'une résonance optique du matériau (excitation) : le milieu est décrit par un ensemble de dipôles indépendants modélisant ces excitations. Les modes propres correspondent à une superposition d'états du milieu et du champ électromagnétique : on peut alors parler de mode de couplage électron/photon ou polariton. L'énergie se propage dans le matériau comme un tel mode alors que dans le vide, elle a comme support un mode électromagnétique pur, le photon. Ce concept du polariton permet de justifier l'introduction d'une constante diélectrique pour chaque matériau.

Cette approche peut être utilisée pour nos échantillons, les entités polarisables étant les nanoparticules métalliques. D'après ce qui précède, on peut alors traiter le milieu composite de façon globale, en introduisant une constante diélectrique effective. C'est la théorie de Maxwell-Garnett^[30].

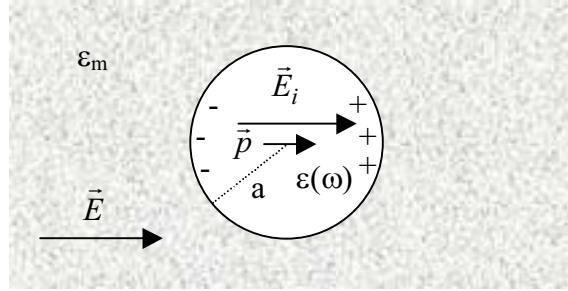


Figure I-9 : Schéma de principe de calcul du champ diffusé par une particule métallique sphérique de rayon a dans la théorie de Maxwell-Garnett.

La polarisation totale du milieu composite, somme de la polarisation due aux particules métalliques et de celle due à la matrice diélectrique s'écrit alors :

$$\vec{P} = \vec{P}_S + \vec{P}_0 = p_v \cdot \frac{\vec{P}}{\frac{4}{3}\pi a^3} + \epsilon_0 (\epsilon_m - 1) \vec{E} \quad (1.42)$$

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 p_v ^{[2],[31],[32]}:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_m + 3p_v \epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.43)$$

Il est à noter que l'approximation du premier ordre revient en fait à supposer que le champ local et le champ macroscopique sont quasiment égaux.

Dans un développement limité à l'ordre le plus bas en p_v , les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective s'écrivent finalement :

$$\begin{cases} \tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_m \\ \tilde{\epsilon}_2 = 9p_v \epsilon_m^2 \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \end{cases} \quad (1.44)$$

La partie réelle correspond donc à la constante diélectrique de la matrice seule, tandis que la partie imaginaire est proportionnelle à celle du métal et à la fraction volumique p_v .

b. Résonance Plasmon de surface.

On peut en déduire le coefficient d'absorption global du milieu composite :

$$\alpha(\omega) = \frac{9P_v n_m^3}{c} \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (1.45)$$

Comme nous l'avons vu au § II-1, la partie réelle de la constante diélectrique d'un métal est négative ; il est donc possible que le dénominateur de l'expression (1.45) passe par un minimum pour une certaine fréquence Ω_R lorsque la condition (1.46) est réalisée.

$$\varepsilon_1(\Omega_R) + 2\varepsilon_m = 0 \quad (1.46)$$

(Cette condition de résonance suppose que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est peu dispersée.)

L'absorption augmente fortement dans ce cas ; c'est la résonance plasmon de surface (RPS). La résonance plasmon de surface correspond à un effet purement diélectrique et ne fait pas intervenir une éventuelle quantification des états électroniques. Cependant, 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 quantique. Avant d'aborder ce point, nous allons discuter quelques propriétés générales de la RPS.

c. Caractéristiques de la résonance plasmon de surface pour les métaux nobles.

La résonance plasmon correspond à une très forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la particule. Du point de vue classique, ce champ induit une oscillation du nuage électronique. La fréquence Ω_R correspond à la fréquence propre d'oscillation du système. L'existence de cette résonance est due aux conditions aux limites imposées aux champs 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 (cf.(1.45)) de part leur contribution à $\varepsilon_1(\Omega_R)$, via le terme interbande de la constante diélectrique (cf. *Tableau I-3*). D'un point de vue physique, ceci correspond au fait que l'oscillation de la densité de charges concerne à la fois les électrons libres et les électrons de valence.

En utilisant l'approximation de Drude pour la partie intrabande de la constante diélectrique ($\varepsilon_1 \approx \varepsilon_1^{ib} - \omega_p^2 / \omega^2$), on déduit de (1.46) une formule implicite de la position de la RPS :

$$\Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\varepsilon_m}} \quad (1.47)$$

Ainsi, pour des métaux similaires du point de vue des électrons de conduction comme l'or et l'argent, et pour une même matrice, la RPS est déplacée autour de 2 eV par la contribution des électrons liés pour le premier et autour de 3 eV pour le second (cf. Chapitre II).

Dans le cas de l'argent, nous verrons que cette résonance est alors très nettement séparée de l'absorption interbande (seuil autour de 4 eV) et apparaît comme une exaltation de l'absorption intrabande, très faible à ces énergies dans le matériau massif (cf. *Figure I-8*). Cette caractéristique fait des nanocristaux d'argent des candidats de choix pour l'étude sélective de la RPS elle-même ou de celle des effets de confinement détectables sur les transitions interbandes.

On peut, à ce stade, définir la largeur de la raie plasmon à l'aide du taux de collision électronique global $\gamma'(\omega)$. On peut en effet écrire la constante diélectrique sous la forme :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma'(\omega) \end{cases} \quad (1.48)$$

Dans le cas de l'argent, où la RPS est nettement séparée des transitions interbandes, on peut négliger la dispersion de la constante diélectrique interbande ε_1^{ib} et du taux de collision γ' . En substituant les expressions (1.48) dans (1.45), on montre alors que la RPS a une forme quasi lorentzienne^[31] de largeur γ' :

$$\alpha(\omega) \approx \frac{9P_v n_m^3}{C_0 \omega_p^2} \frac{\omega^2 \Omega_R^4 \gamma'}{(\omega^2 - \Omega_R^2)^2 + \left(\frac{\gamma_R \Omega_R^2}{\omega} \right)^2} \quad (1.49)$$

Le terme γ' prend en compte toutes les formes de collisions électroniques, y compris celles, spécifiques aux nanoparticules, induites par la présence des surfaces. Dans les cas de l'or ou du cuivre, où la RPS est beaucoup plus proche des transitions interbandes, cette approximation n'est plus valable ; la raie n'a plus une forme quasi lorentzienne et il est difficile de définir une largeur (voir Chapitre II).

d. Cas du nickel.

Le spectre d'absorption de nanoparticules de nickel (*Figure I-10 (a)*) ne présente pas une résonance plasmon de surface très marquée^[11]. En fait, la raie large autour de 3,5 eV est attribuée à l'exaltation de l'absorption par la RPS. Contrairement au cas de l'argent, l'absorption est ici de type interbande (électrons de la couche *d*). La condition de résonance (1.46) énoncée précédemment suppose une très faible dispersion de $\epsilon_2(\omega)$. Cette approximation, qui conduit à $\hbar\Omega_r \approx 2,8$ eV, est valable pour les métaux nobles mais ne l'est pas pour Ni (*Figure I-10 (b)*). Une approche plus complète basée sur les constantes diélectriques du milieu et l'équation (1.45) doit être utilisée^[11]. Elle a permis d'attribuer la structure à 3,3 eV à la résonance plasmon de surface. Elle est beaucoup plus large que dans les agrégats de métaux nobles à cause de la superposition avec les transitions interbandes et donc à la plus grande valeur de ϵ_2 dans cette région spectrale (voir Chapitre II § V).

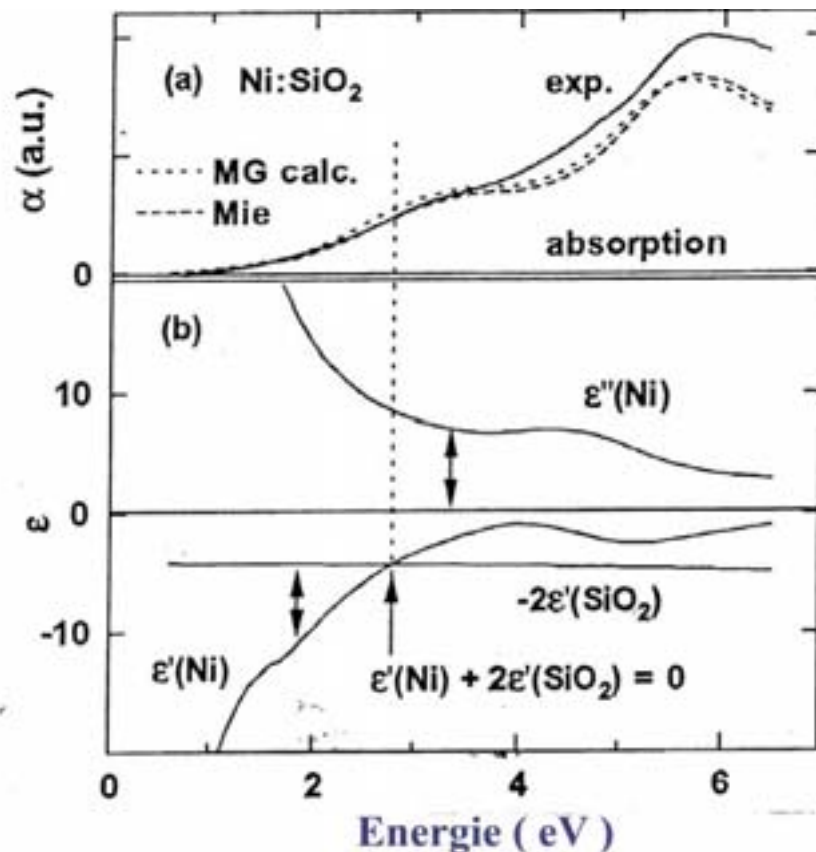


Figure I-10 : (a) Comparaison des spectres d'absorption de nanoparticules de Ni dans SiO_2 , avec l'absorption expérimentale (trait plein) et les résultats calculés d'après les théories de Maxwell-Garnett (pointillé) et Mie (tireté). (b) Variation de la constante diélectrique de Ni dans SiO_2 . Les parties réelle et imaginaire sont notées respectivement ϵ' et ϵ'' ^[8].

2. Traitement du confinement électronique dans une sphère métallique.

Si les effets de confinement quantique sont très importants à des tailles nanométriques pour les particules de semi-conducteur (confinement des excitons dont le rayon de Bohr devient comparable à la taille de la particule et confinement des états électroniques de faible nombre quantique, proches du centre de la zone de Brillouin), ces effets sont nettement moins importants pour les particules métalliques. Pour ces dernières en effet, la densité électronique est beaucoup plus élevée ; les propriétés électriques et optiques étant reliées à la réponse des électrons au voisinage du niveau de Fermi, des états de grand nombre quantique interviennent et on peut à nouveau introduire un continuum d'états et utiliser une approche semblable au milieu massif (au moins pour $R \geq 1 \text{ nm}$)^[29]. Les effets de taille apparaissent comme des corrections et, dans les propriétés optiques, se manifestent par une augmentation de la partie imaginaire de la constante diélectrique intrabande suivant une loi en $1/R$. Cet effet peut s'interpréter aussi bien classiquement que quantiquement.

a. Constante diélectrique intrabande : approches classique et quantique.

Le confinement peut être pris en compte dans le modèle de Drude en introduisant un terme effectif de collision des électrons libres avec les surfaces. Lorsque la taille de la particule est plus faible que le libre parcours moyen des électrons (30 nm dans le cas de l'argent), la fréquence de collision avec les surfaces d'une sphère de rayon R est proportionnelle à v/R , où v est la vitesse de l'électron. Ces collisions s'effectuant sans ou avec un faible échange d'énergie, seuls les électrons proches du niveau de Fermi peuvent y contribuer (du fait du principe d'exclusion de Pauli, des états finals libres doivent exister pour permettre la collision). La vitesse v peut donc être prise égale à v_F avec un facteur correctif de l'ordre de l'unité. Le taux de collision total s'écrit alors :

$$\gamma = \gamma_0 + g \frac{v_F}{R} \quad (1.50)$$

où γ_0 est le terme de collisions électroniques intrinsèque (électron/électron et électron/phonon) similaire au massif et éventuellement modifié par le confinement. On suppose alors que la contribution intrabande à $\epsilon(\omega)$ est donnée par une expression de type Drude (1.18) avec un taux de collisions donné par (1.50). La largeur Γ de la résonance plasmon de surface devient alors :

$$\Gamma = \gamma'(\Omega_R) = \frac{\omega^3}{\omega_p^2} \varepsilon_2^{ib}(\Omega_R) + \gamma_{e-ph}(\Omega_R) + \gamma_{e-e}(\Omega_R) + g_s(\Omega_R) \frac{v_F}{R} \quad (1.51)$$

Cette dépendance de Γ en fonction du rayon est vérifiée expérimentalement^[32].

D'un point de vue quantique, dans le modèle le plus simple, le potentiel vu par un électron dans une sphère métallique de petite taille est le potentiel périodique du cristal massif, limité par un puits de potentiel infini correspondant aux limites de la sphère. La modification de ε_2 due aux interactions avec les surfaces étant essentiellement reliée aux électrons de conduction, nous ne tiendrons pas compte de la structure de bandes du métal et considérerons un modèle d'électrons quasi libres plongés dans un puits de potentiel sphérique infini. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer l'expression exacte des fonctions d'ondes confinées^[33] :

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(\alpha_{nl} r/R)}{j_{l+1}(\alpha_{nl})} \cdot Y_l^m(\theta,\varphi) \quad (1.52)$$

j_l représente la fonction de Bessel sphérique d'ordre l dont α_{nl} est le $n^{\text{ième}}$ zéro. La partie angulaire est donnée par les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$ avec $(-l < m < l)$.

Les énergies correspondantes sont :

$$E_{nl} = \alpha_{nl}^2 E_0 \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \quad (1.53)$$

Les énergies ne dépendent ni du nombre quantique m ni du spin et sont donc $2(2l+1)$ fois dégénérées.

L'hamiltonien d'interaction entre la lumière et une telle particule est $\vec{A} \cdot \vec{p}$ où \vec{p} représente la quantité de mouvement et \vec{A} le potentiel vecteur. La polarisabilité $\alpha^{(1)}$ de la particule se calcule au premier ordre par la méthode de la matrice densité ρ dont l'évolution est régie par :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (1.54)$$

On obtient^[34] :

$$\alpha^{(1)}(\omega) = -\frac{ne^2}{m(\omega + iT_2^{-1})^2} + \frac{1}{\hbar\omega^2} \sum_{a,b>a} [f(E_a) - f(E_b)] |\Pi_{ab}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{ba} + \omega + iT_2^{-1}} + \frac{1}{\omega_{ba} - \omega - iT_2^{-1}} \right)$$

Le premier terme, correspond au cas du matériau massif et, en utilisant $\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\alpha^{(1)}(\omega)}{\varepsilon_0}$, correspond à un terme de Drude (1.18) avec $\gamma_0 = 2/T_2$. Le deuxième terme donne la correction due aux surfaces. Il est alors nécessaire de calculer l'élément de matrice $\Pi_{ab} = \langle a | \frac{e}{m} \vec{p} | b \rangle$ à partir des fonctions d'onde déterminées précédemment. En redéfinissant une densité d'états électronique similaire à celle du matériau massif, et en utilisant une valeur approchée des racines des fonctions de Bessel, $\varepsilon(\omega)$ peut se réécrire comme une expression de type Drude avec un taux de collisions effectif donné par ^{[33],[34]} :

$$\gamma(\omega) = \gamma_0(\omega) + g_S(\omega) v_F / R \quad (1.55)$$

avec

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

L'expression générale est donc tout à fait similaire à celle obtenue avec le modèle qualitatif classique. Cependant, on peut ici estimer la valeur du facteur correctif g_S . Pour $\hbar \omega = 3$ eV (position de la RPS pour l'argent) et pour une distribution électronique thermalisée à 295 K on trouve $g_S \approx 0,7$ en utilisant l'expression précédente. Pour les métaux nobles, ce taux de collision supplémentaire s'écrit dans les unités naturelles : $\hbar g_S \frac{v_F}{R} \approx \frac{660}{R}$ meV.nm⁻¹.

Sa contribution est donc par exemple de 50 meV pour $R = 13$ nm et 220 meV pour $R = 3$ nm. Elle est donc comparable voire largement supérieure à la contribution intrinsèque $\hbar \gamma_0 = 60$ meV (en utilisant le taux de collision du milieu massif ($1/\gamma_0 \approx 10$ fs) pour des particules de rayon inférieur à 10 nm ^[24]).

L'interprétation quantique de ce terme en v_F/R est que, contrairement au système massif, des transitions optiques entre les états électroniques du système confiné sont possibles sans collisions (\vec{k} n'est plus le nombre quantique adapté pour décrire les états stationnaires du système (cf. éq. (1.53))). D'un point de vue classique, en conservant les fonctions d'onde du milieu massif, ceci correspond au fait que, comme les autres interactions électroniques, les collisions avec la surface permettent de réaliser la conservation de l'impulsion.

Il est à noter que la valeur théorique de g_S dépend du modèle utilisé (prise en compte du potentiel dû à la matrice) et des valeurs comprises entre 0,5 et 1,5 ont été obtenues^[3]. Expérimentalement, il a été noté que g_S dépend fortement de l'environnement des particules^[36]. Cet

effet, qui n'est pas prévu par ce modèle, a été attribué à l'existence de pièges au voisinage de la surface, mais n'a, à notre connaissance, pas été modélisé de façon satisfaisante. Par la suite nous utiliserons g_s comme paramètre pour reproduire les résultats expérimentaux.

La partie réelle supplémentaire de la constante diélectrique due à ce confinement est en revanche assez faible devant le terme initial ($\epsilon_1 \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$) pour qu'on puisse la négliger.

b. Contribution interbande.

L'absorption interbande de nanoparticules d'argent a été étudiée en fonction de la taille des agrégats^{[3], [36]}. Celle-ci reste pratiquement inchangée jusqu'à des rayons de l'ordre de 1 nm et par la suite, nous utiliserons la constante diélectrique interbande $\epsilon^{ib}(\omega)$ mesurée dans les films métalliques (équivalent du milieu massif) pour décrire nos résultats. En particulier, la reproduction des spectres d'absorption linéaire sera réalisée en utilisant l'expression (1.50) de l'absorption en prenant :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{ib}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i(\gamma_0 + g_s v_F/R)]} \quad (1.56)$$

où g_s sera utilisé comme paramètre permettant de reproduire la largeur de la résonance plasmon observée (cf. chapitre III § III-1).

V- Modélisation des systèmes hors d'équilibre.

Les propriétés optiques que nous venons de décrire précédemment concernent des systèmes métalliques en équilibre pour lesquels les distributions électronique et de phonons sont thermalisées à la même température T_0 (le réseau est à la même température T_0).

Dans un tel cas, la probabilité d'occupation d'un état de vecteur d'onde \vec{k} donné suit une distribution de Fermi-Dirac :

$$f_0(E(\vec{k})) = \frac{1}{e^{(E(\vec{k}) - E_F)/k_B T} + 1}$$

Le nombre d'occupation du mode de vibration $\omega_{\vec{q}}$ est lui donné par la distribution de Bose-Einstein :

$$N_0(\omega_{\vec{q}}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\vec{q}}/k_B T_0} - 1}$$

Dans nos expériences, nous nous intéressons à la dynamique électronique ultra-rapide en portant le système hors-équilibre grâce à une impulsion laser femtoseconde et en observant son retour à l'équilibre en suivant l'évolution de ses propriétés avec une impulsion de sonde. Pour relier nos résultats avec des simulations, il est donc nécessaire de donner une description microscopique de cette mise hors-équilibre : nous le ferons grâce à l'équation de Boltzmann pour les électrons dont une résolution numérique nous permettra de suivre l'évolution de la distribution électronique et des échanges d'énergie.

1. Mise hors équilibre.

Dans nos expériences, elle est réalisée par absorption intrabande d'une impulsion laser femtoseconde de fréquence centrale $\hbar\omega_p$. Dans ce processus, un électron dans un état d'énergie E en dessous du niveau de Fermi absorbe un photon et est excité dans un état d'énergie $E + \hbar\omega_p$ (Figure I-11). La distribution électronique est alors fortement modifiée et ne peut plus être décrite par une température interne. Le retour à l'équilibre se fait via deux mécanismes d'interaction : tout d'abord, les interactions entre électrons permettent au gaz d'électrons de retrouver en quelques centaines de femtosecondes une distribution quasi-thermalisée à une température $T_e > T_0$. Les transferts d'énergie vers le réseau se déroulent sur une échelle de temps plus longue, de plusieurs picosecondes, par collisions électrons-phonons et permettent une thermalisation à une température T_L . Cependant, la capacité thermique du réseau étant environ 100 fois plus grande que celle du gaz d'électrons, l'élévation finale de température est très faible et typiquement $T_L - T_0 \approx 1$ K pour nos expériences. Nous considérons donc que le gaz de phonons reste thermalisé à T_0 tout au long de l'expérience. Notons dès à présent que les deux processus de thermalisation se font sur des échelles de temps assez comparables et s'influencent donc mutuellement sur une échelle subpicoseconde.

La Figure I-11 rappelle l'excitation optique réalisée par l'impulsion de pompe.

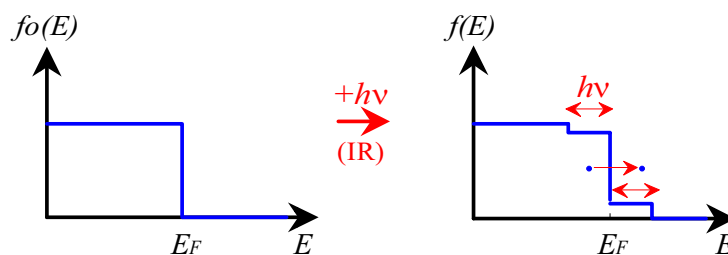


Figure I-11 : Absorption intrabande d'un photon de pompe par les électrons de conduction : création d'une distribution athermale.

Cette absorption a pour effet de dépeupler les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi dans la zone $[E_F; E_F - \hbar\omega_p]$ et de peupler ceux d'énergie entre E_F et $E_F + \hbar\omega_p$.

Pour estimer la variation du nombre d'occupation $df_{exc}(E)$, calculons le nombre d'électrons $dN_+(E)$ qui arrivent dans un état d'énergie E et celui $dN_-(E)$ de ceux qui en partent lors de

$$\begin{aligned} \text{l'excitation :} \quad dN_+(E) &= A \left\{ \sqrt{E - \hbar\omega_p} f(E - \hbar\omega_p) \sqrt{E} (1 - f(E)) \right\} \\ dN_-(E) &= -A \left\{ \sqrt{E} f(E) \sqrt{E + \hbar\omega_p} [1 - f(E + \hbar\omega_p)] \right\} \end{aligned} \quad (1.57)$$

où on a utilisé la densité d'états autour de l'énergie E pour une bande parabolique :

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.58)$$

Le changement du nombre d'occupation est alors donné par $df_{exc}(E) = dN_{tot}(E)/\rho(E)$, soit :

$$df_{exc}(E) = A_{exc} \left\{ \sqrt{E - \hbar\omega_p} f(E - \hbar\omega_p) [1 - f(E)] - \sqrt{E + \hbar\omega_p} f(E) [1 - f(E + \hbar\omega_p)] \right\} \quad (1.59)$$

On peut vérifier que cette expression conserve le nombre total d'électrons dans la bande de conduction ($\int \sqrt{E} df_{exc}(E) dE = 0$).

La constante A_{exc} détermine la quantité d'énergie $I(t)$ injectée dans le gaz d'électrons au cours du processus d'excitation, proportionnelle à l'intensité du laser de pompe. Il est pratique de caractériser cette quantité d'énergie, en l'exprimant en terme de température équivalente d'excitation T_{exc} , c'est-à-dire la température d'une distribution de Fermi-Dirac de même énergie que la distribution perturbée :

$$\int E \rho(E) [f_0(E) + df_{exc}(E)] dE \equiv \int E \rho(E) f_{T_{exc}}(E) dE$$

2. L'équation de Boltzmann.

Pour décrire la dynamique électronique, nous utiliserons une approche à une particule, en négligeant tout effet de cohérence. Le gaz électronique est alors décrit par sa fonction de distribution $f(\vec{k})$. L'évolution temporelle est alors donnée par l'équation de Boltzmann qui, en tenant compte des sources de collisions et des sources de perturbation donne ici :

$$\frac{df(\vec{k})}{dt} = \left(\frac{df(\vec{k})}{dt} \right)_{e-e} + \left(\frac{df(\vec{k})}{dt} \right)_{e-ph} + L(\vec{k}, t). \quad (1.60)$$

Les deux premiers termes représentent le changement du nombre d'occupation de l'état \vec{k} dû respectivement aux collisions électrons-électrons et électrons-phonons. $L(\vec{k}, t)$ décrit l'excitation par l'impulsion laser à l'instant t . Le gaz de phonons restant thermalisé à T_0 , le nombre d'occupation des phonons n'est pas modifié et reste égal à leur valeur d'équilibre N_0 . L'équation (1.60) ne tient pas compte des effets de diffusion spatiale et suppose donc une excitation homogène du milieu. Elle n'est donc valable que sur des temps suffisamment courts pour que les effets de diffusion sur les tailles caractéristiques considérées soient négligeables.

Pour une dispersion isotrope de la bande de conduction, l'équation (1.60) se simplifie car les nombres d'occupation ne dépendent plus que du module de \vec{k} , c'est-à-dire de l'énergie E . Nous utiliserons par la suite le modèle de bande isotrope parabolique et nous pouvons alors réécrire l'équation de Boltzmann en terme d'énergie :

$$\frac{df(E)}{dt} = \left(\frac{df(E)}{dt} \right)_{e-e} + \left(\frac{df(E)}{dt} \right)_{e-ph} + L(E, t) \quad (1.61)$$

où le terme d'excitation est donné par :

$$L(E, t) = \frac{I(t)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\tau) d\tau} df_{exc}(E) \quad (1.62)$$

3. Interactions entre électrons.

a. Effet d'écran et théorie du liquide de Fermi

Les interactions entre électrons constituent un problème à N corps fort complexe. La force coulombienne étant à longue portée, l'interaction entre deux électrons ne peut pas être découplée de celle des autres voisins. Le phénomène d'écrantage est l'une des manifestations les plus importantes des interactions électrons-électrons ; en présence d'une charge extérieure test, le gaz d'électrons est perturbé ; sa densité est modifiée autour de la charge perturbatrice, ce qui va réduire le potentiel coulombien créé autour de cette charge. Cet effet d'écran affecte aussi l'interaction de deux électrons puisque, du point de vue des électrons restants, ils peuvent être considérés comme des charges extérieures : grossièrement, on voit donc que chaque

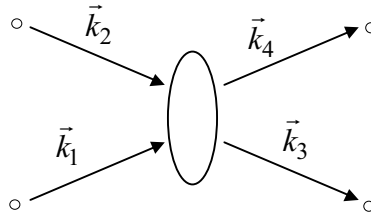
électron peut être considéré comme « entouré » de charges positives qui écrantent son interaction coulombienne.

Ce problème à N corps peut en fait être largement simplifié en utilisant l'approche précédente de quasi-particule habillée. L'interaction de deux quasi-particules peut être décrite via un potentiel de type Yukawa (modèle le plus simple d'écrantage statique) $U(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} e^{-q_F r}$

où q_F représentent l'inverse de la longueur d'écrantage : c'est la théorie des liquides de Fermi normaux, conçue initialement pour traiter l'isotope de l'hélium de nombre de masse 3 et ensuite appliquée à la théorie des interactions électrons-électrons dans les métaux^[37]. On doit maintenant traiter des collisions élastiques de deux quasi-particules indépendantes, avec échanges d'énergie et d'impulsion.

b. Bilans de diffusion.

Le potentiel d'interaction étant défini, la collision se traite alors en termes de bilan de quantité de mouvement (pour le milieu massif) et d'énergie, suivant le schéma classique suivant :



Deux électrons de vecteurs d'onde \vec{k}_1 et \vec{k}_2 et d'énergie E_1 et E_2 respectivement, interagissent et sont diffusés vers des états de vecteurs d'onde \vec{k}_3 et \vec{k}_4 et d'énergie E_3 et E_4 . En première approche, la probabilité par seconde d'une telle collision est donnée par la règle d'or de Fermi et le taux de diffusion global pour l'état $|\vec{k}_1\rangle$ vaut alors^[37] :

$$\left. \frac{dk(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} |M|^2 F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \quad (1.63)$$

où $|M|^2$ représente le carré de l'élément de matrice d'interaction. $\delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4)$ assure la conservation de la quantité de mouvement (on négligera les processus *umklapp*) et $\delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4)$ celle de l'énergie. $F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4)$ traduit le principe d'exclusion de

Pauli et comporte deux parties, représentant la diffusion hors de l'état $|\vec{k}_1\rangle$ et la diffusion vers l'état $|\vec{k}_1\rangle$.

$$F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) = -f(\vec{k}_1)f(\vec{k}_2)[1 - f(\vec{k}_3)][1 - f(\vec{k}_4)] + f(\vec{k}_3)f(\vec{k}_4)[1 - f(\vec{k}_1)][1 - f(\vec{k}_2)] \quad (1.64)$$

Pour une distribution électronique thermalisée (de Fermi Dirac), ce terme est nul car le nombre d'électrons entrant compense exactement le nombre d'électrons sortant. Pour une distribution athermale, ce terme donne un bilan non nul traduisant les échanges d'énergie liés aux collisions électrons/électrons et l'évolution vers une distribution thermalisée.

c. Évaluation de l'élément de matrice d'interaction.

Toutes les hypothèses physiques faites quant à la nature des interactions entre électrons (phénomènes d'écrantage, interaction d'échange) sont contenues dans le terme $|M|^2$. Son évaluation est donc une étape cruciale de l'étude. Dans le modèle de Landau du liquide de Fermi, ce terme est évalué en utilisant un hamiltonien d'interaction correspondant à un potentiel de Coulomb écranté. L'équation de Poisson régissant le potentiel électrique U s'écrit dans le cas d'une charge ponctuelle négative (électron) placé à l'origine du repère :

$$\Delta U(\vec{r}) = e \frac{\delta(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (1.65)$$

Cette équation conduit au potentiel Coulombien habituel $U(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}$.

De façon générale, l'écrantage se traduit par une modification du potentiel Coulombien non écranté, dont chaque composante de Fourier doit être multipliée par un terme $1/\epsilon(\vec{q}, \omega)$ (cf éq. 1.28). La composante de Fourier de l'énergie d'interaction Coulombienne écrantée entre deux particules s'écrit donc :

$$\tilde{\Phi}(\vec{q}, \omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon(\vec{q}, \omega) q^2} \quad (1.66)$$

La dépendance en fréquence permet par exemple de prendre en compte le cas non statique, où la particule qui crée le potentiel est en mouvement ; le potentiel qui en résulte possède alors une dépendance temporelle. Comme l'équation de Poisson demeure inchangée dans le régime non statique, la constante diélectrique contient alors une dépendance en fréquence.

Au cours de la collision, le vecteur d'onde échangé est $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_3 = \vec{k}_4 - \vec{k}_2$ et l'énergie échangée est $\Delta E = \hbar\omega = E_1 - E_3 = E_4 - E_2$ (imposé par la règle d'or de Fermi).

On obtient alors pour l'élément de matrice d'interaction :

$$|M|^2 = \left| \langle \vec{k}_3, \vec{k}_4 | \Phi | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle \right|^2 = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 V |\vec{k}_1 - \vec{k}_3|^2} \right)^2 \cdot \frac{S}{\left| \varepsilon \left(\vec{k}_1 - \vec{k}_3, \frac{E_1 - E_3}{\hbar} \right) \right|^2} \quad (1.67)$$

où S est le facteur de dégénérescence de spin. L'expression générale de la constante diélectrique est donnée par l'équation (1.31) de la formule de Lindhard que l'on décompose en deux contributions traduisant l'écrantage dû aux électrons liés et celui dû aux électrons de la bande de conduction :

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \delta\varepsilon^{ib}(\vec{q}, \omega) - \frac{e^2}{\varepsilon_0 V q^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k} + \vec{q}) - f(\vec{k})}{E_{\vec{k} + \vec{q}} - E_{\vec{k}} - \hbar(\omega + i\gamma)} \quad (1.68)$$

L'expression de la partie interbande $\delta\varepsilon^{ib}$ est donnée par (1.32).

On pourrait à ce stade, utiliser telle quelle l'expression (1.68) pour mener à bien la résolution numérique de l'équation de Boltzmann, cependant le grand nombre de sommations multiples rend le calcul quasi impossible avec les moyens informatiques à notre disposition. Il est néanmoins possible d'aller plus avant en introduisant une approximation supplémentaire : nous utiliserons dans les simulations l'approximation de Thomas-Fermi qui consiste à prendre la limite statique de la constante diélectrique ($\omega = 0$) valable lorsque $\hbar\omega/\hbar\omega_p \ll 1$, ainsi que l'approximation $q/k_F \ll 1$, bien que celle-ci soit beaucoup plus délicate à justifier^[39]. En effet, les échanges de vecteur d'onde peuvent atteindre $2k_F$ pour des électrons de même énergie situés de part et d'autre de la parabole ; cependant une comparaison numérique entre les valeurs de la constante diélectrique obtenues par un calcul exact et celle obtenues dans le cadre de cette approximation, légitime cette démarche (*Figure I-12*).

On obtient alors :

$$\varepsilon(\vec{q}, 0) = \varepsilon_0^{ib} \left(1 + \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right) \quad (1.69)$$

où le vecteur d'onde de Thomas-Fermi (ou Debye-Huckel) s'écrit :

$$q_{TF}^2 = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_0^{ib} V} \sum_{\vec{k}} \frac{df(\vec{k})}{dE} = \frac{m^{3/2} e^2}{\sqrt{2\pi}^2 \hbar^3 \varepsilon_0 \varepsilon_0^{ib}} \int_0^\infty \frac{f(E)}{\sqrt{E}} dE \quad (1.70)$$

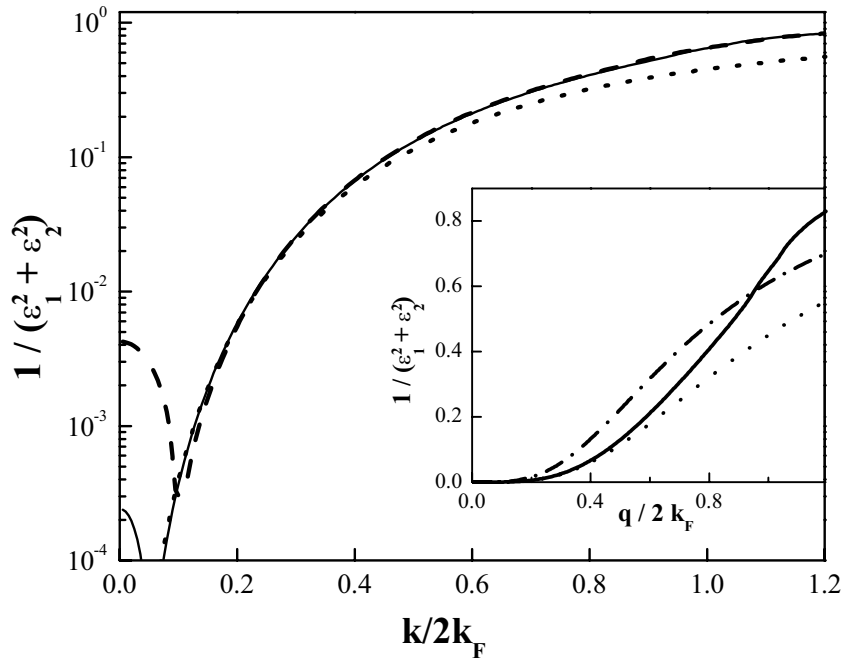


Figure I-12 : Comparaison des modèles de Lindhard et de Thomas-Fermi. La grandeur $1/|\epsilon|^2$ est évaluée par le modèle de Lindhard pour un échange d'énergie normalisé $\omega_N = \hbar\omega/4E_F$, $\omega_N = 0,05$ et $\omega_N = 0,1$ pour une distribution thermalisée à température ambiante (traits continu et tiretés respectivement). La ligne pointillée représente la même grandeur évaluée dans le modèle de Thomas-Fermi dans la limite statique. Les mêmes résultats sont représentés sur une échelle linéaire dans l'insert. La ligne trait-point représente l'approximation de Thomas-Fermi corrigée du facteur $\beta = 0,73$, qui donne la meilleure reproduction des mesures expérimentales dans le milieu massif (cf. Chapitre III).

L'approximation de Thomas-Fermi surestime l'écrantage (Figure I-12). Une réduction a été introduite en utilisant $\epsilon = \epsilon_0(1 + \frac{q_s^2}{q^2})$ avec $q_s = \beta q_{TF}$ où β est un paramètre < 1 ($\beta = 0.73$).

En utilisant un écrantage statique et en supposant une relation de dispersion parabolique isotrope $E = E(\vec{k})$, l'expression du taux de diffusion électron-électron, donné par la formule (1.61) se simplifie. Les détails de calcul sont fournis en Annexe B. Le résultat final se réduit à une intégrale double sur les énergies E_2 et E_3 :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{e^4 m}{32\pi^3 \hbar^3 (\epsilon_0 \epsilon_0^{ib})^2 E_S \sqrt{E_1}} \iint dE_2 dE_3 F \left[\frac{\sqrt{E}}{E + E_S} + \frac{1}{\sqrt{E_S}} \arctan \sqrt{\frac{E}{E_S}} \right]_{E_{\min}}^{E_{\max}} \quad (1.71)$$

avec

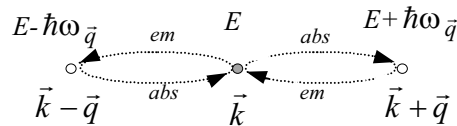
$$\begin{cases} E_S = \frac{\hbar^2 q_S^2}{2m} \\ E_{\max} = \min \left\{ (\sqrt{E_2} + \sqrt{E_4})^2; (\sqrt{E_1} + \sqrt{E_3})^2 \right\} \\ E_{\min} = \max \left\{ (\sqrt{E_2} - \sqrt{E_4})^2; (\sqrt{E_1} - \sqrt{E_3})^2 \right\} \end{cases}$$

C'est cette dernière formule (1.72) que nous utiliserons dans la résolution numérique de l'équation de Boltzmann. En supposant que la distribution électronique est initialement isotrope, ce taux de diffusion est indépendant de la direction de \vec{k}_1 et ne dépend que de l'énergie E_I de l'état électronique.

4. Interaction électrons/phonons.

Les interactions entre électrons permettent la thermalisation interne du gaz électronique mais conservent son énergie totale. Son refroidissement et l'évolution du système vers l'équilibre thermique ne peut se faire que si les électrons échangent cet excès d'énergie avec le réseau. Ce phénomène a lieu par l'intermédiaire des collisions électrons-phonons.

Un électron peut émettre ou absorber un phonon dont on notera \vec{q} le vecteur d'onde et $\hbar\omega_{\vec{q}}$ l'énergie. Les règles de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde pour le milieu massif (en négligeant comme pour les électrons les processus *umklapp*) s'appliquent pour ces collisions et l'ensemble des interactions électron/phonon peut être schématisé comme suit :



Le taux de diffusion de l'état $|\vec{k}\rangle$ est donné par^{[40],[41]} :

$$\left. \frac{df(\vec{k})}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{q}} |M_{e-ph}(q)|^2 \left\{ F^-(\vec{k}, \vec{q}) \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) + \dots \right. \quad (1.72)$$

$$\left. \dots + F^+(\vec{k}, \vec{q}) \delta(E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\}$$

avec

$$F^-(\vec{k}, \vec{q}) = -f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k} - \vec{q})] \cdot [1 + N_0(\vec{q})] + f(\vec{k} - \vec{q}) [1 - f(\vec{k})] N_0(\vec{q})$$

$$F^+(\vec{k}, \vec{q}) = -f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k} + \vec{q})] \cdot N_0(\vec{q}) + f(\vec{k} + \vec{q}) [1 - f(\vec{k})] \cdot [1 + N_0(\vec{q})] = -F^-(\vec{k} + \vec{q}, \vec{q})$$

Les facteurs F prennent en compte le principe de Pauli pour les électrons et la statistique de Bose pour les phonons. Pour ces derniers, l'émission d'un phonon fait intervenir des termes en $(1 + N_0(\vec{q}))$, où $N_0(\vec{q})$ est le nombre d'occupation du phonon \vec{q} , prenant en compte à la fois les processus spontanés et stimulés. Les termes d'absorption de phonons eux, ne font apparaître qu'un facteur en N_0 .

Les interactions entre électrons et phonons reflètent l'interaction électrons/ions au niveau microscopique. Elles sont fondamentalement de nature électrostatique. Une vibration du réseau module la distance entre ions et donc le potentiel périodique auquel sont soumis les électrons. Il en résulte une modification de la structure de bandes, qui elle-même se traduit par une modification de la valeur de l'énergie des électrons. L'interaction électron/phonon dans les métaux est un problème complexe car elle fait intervenir des effets à courte distance, c'est-à-dire des échanges de vecteur d'onde proches du bord de la zone de Brillouin. Dans de nombreuses situations, une description effective à l'aide de la notion de potentiel de déformation est cependant suffisante. Dans ce modèle, le potentiel d'interaction entre électrons et phonons est développé en puissance de q , puis est traité de manière perturbative. Au premier ordre en q , il en résulte pour l'élément de matrice^[40] :

$$\left| M_{e-ph}(q) \right|^2 = \frac{\hbar^2 \Xi^2}{2\rho V} \frac{q^2}{\hbar\omega_{\vec{q}}} \quad (1.73)$$

où ρ est la densité du milieu et le Ξ le potentiel de déformation.

Bien que cette approche ne soit a priori pas correcte dans les métaux (car on suppose $q \ll k_F, q_D$), nous l'utiliserons car, pour des températures supérieures à la température de Debye, le processus d'interaction, et la dépendance en q de $\left| M_{e-ph} \right|^2$ qui en résulte, n'influe pas sur les résultats, pourvu que Ξ soit utilisé comme paramètre.

Les électrons interagissent essentiellement avec les phonons acoustiques longitudinaux, bien que les phonons transverses puissent intervenir dans les processus *umklapp* ou dans les processus normaux si la surface de Fermi n'est pas sphérique^[42]. Nous nous limiterons finalement aux interactions avec les phonons longitudinaux de la première zone de Brillouin. La somme sur tous les états de la première zone de Brillouin de l'équation (1.72) est remplacée par une intégrale isotrope sur une sphère de rayon $q_D = 2^{1/3} k_F \approx q_{\Gamma X}$ (cf. § I-2) :

$$\sum_{\vec{q}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} 2\pi \int_0^{q_{rx}} q^2 dq \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \quad \text{avec } \theta = (\hat{\vec{q}}, \vec{k})$$

Pour une relation de dispersion électronique parabolique, nous obtenons :

$$\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{V}{2\pi\hbar} \int_0^{q_{rx}} q^2 |M_{e-ph}(q)|^2 dq \int_{-1}^1 \sum_{\pm} F^{\pm}(E, q) \delta\left(\frac{\hbar^2 kq}{m} \lambda \pm \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \hbar\omega_{\vec{q}}\right) d\lambda$$

En effectuant le changement de variable $x = \frac{\hbar^2 kq}{m} \lambda$, on trouve finalement :

$$\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} = \frac{\Xi^2 \sqrt{m}}{4\sqrt{2\pi} \hbar \rho} \frac{1}{\sqrt{E}} \int_0^{2^{1/3} k_F} \frac{q^3}{\omega_{\vec{q}}} [F^+(E, q) + F^-(E, q)] dq \quad (1.74)$$

L'expression finale du taux de diffusion électrons/phonons dépend de la relation de dispersion. Comme nous l'avons vu précédemment (cf § I-2), il existe trois grands modèles de relation de dispersion (modèle de Debye, sinusoïdal ou d'Einstein). Mais en fait, les résultats des simulations numériques montrent que le taux de diffusion électronique est quasiment insensible à la relation de dispersion utilisée ; cette dernière nécessite juste une renormalisation de la constante Ξ pour reproduire les résultats expérimentaux. En effet, les températures électronique et du réseau étant supérieures à la température de Debye, les changements de la distribution électronique à l'échelle de l'énergie du phonon sont assez faibles et les phonons peuvent à la limite être considérés dans leur ensemble, sans prendre en compte le détail de leur relation de dispersion.

5. Programme de simulation numérique.

La résolution de l'équation de Boltzmann a été réalisée numériquement en langage de programmation Turbo-Pascal avec des pas énergétiques et temporels de 2 meV et 1 fs. Le calcul a été limité aux états proches du niveau de Fermi, dans une zone un peu plus large que celle où la distribution est portée hors équilibre. On a donc travaillé avec l'intervalle d'énergie $[E - \hbar\omega_{pp} - \Delta ; E + \hbar\omega_{pp} + \Delta]$ avec $\Delta \approx 0,2$ eV. L'évolution de la distribution électronique est calculée à partir des équations (1.63), (1.71) et (1.74), en passant de l'itération n à l'itération $n+1$ selon :

$$f(E, t + dt) = f(E, t) + \left[\left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(E)}{dt} \right|_{e-ph} + L(E, t) \right] \cdot dt \quad (1.75)$$

avec $f(E, -\infty) = f_0(E)$.

Dans ces conditions, le temps de calcul nécessaire à la résolution numérique pour une fenêtre temporelle de 5 ps est de l'ordre de 4 heures sur un processeur AMD ATHLON 1400 MHz, 128 Mo RAM.

Deux paramètres restent libres dans les expressions des taux de diffusions évalués dans les paragraphes précédents : la constante de couplage des interactions électrons/phonons (c'est-à-dire le potentiel de déformation Ξ) et le paramètre β de réduction de l'écrantage des interactions coulombiennes (cf. § IV-3-b). Ces deux paramètres sont en fait partiellement découplés. Le premier d'entre eux est fixé de sorte que la décroissance du signal calculé (énergie totale dans le gaz d'électrons par exemple) aux temps longs (supérieurs à 1 ps, c'est-à-dire après que la thermalisation interne est réalisée et donc lorsque la valeur de β n'intervient plus) reproduise celle déterminée par l'expérience. Une estimation théorique grossière du potentiel de déformation est possible en évaluant le déplacement énergétique du niveau de Fermi lors d'une dilatation isotrope. On obtient : $\Xi_{th} \approx 2/3 E_F$. La valeur déduite de la reproduction des données expérimentales pour l'argent conduit à $\Xi_{exp} = 0,8 \cdot \Xi_{th}$ ce qui reste satisfaisant.

Le paramètre d'écrantage β n'influence la relaxation électronique qu'aux temps courts. Il a été fixé à 0,73 en réalisant les meilleurs ajustements des données expérimentales pour le matériau volumique (film) dans le cas de l'argent (cf. Chapitre III). Comme le montre la *Figure I-9*, cette valeur permet de réaliser une bonne approximation de la constante diélectrique donnée par la formule de Lindhard. Il est à noter qu'elle correspond en fait à une correction moyenne de toutes les approximations faites dans notre modèle (traitement de l'écrantage, omission des termes d'échange et des processus *umklapp*)^{[39], [42]}.

6. Propriétés optiques et distribution électronique.

Les propriétés optiques d'un métal, décrites par sa constante diélectrique ou son indice de réfraction, sont intimement liées à sa structure électronique et à la distribution des porteurs. Les résultats du paragraphe précédent ne nous permettent que de calculer l'évolution de la distribution électronique au cours du temps. Pour modéliser la réponse optique du matériau, il est donc nécessaire de disposer d'un modèle de structure de bandes pour établir la relation entre l'évolution de la distribution électronique et celle de l'absorption (interbande et intra-bande) du milieu. Nous supposons que la structure de bandes n'est pas affectée par la mise hors équilibre.

a. Absorption intrabande et interbande.

La réponse optique non-linéaire électroniques est modifiée par la modification du nombre d'occupation des états électroniques de la bande de conduction. Un changement de la distribution électronique affecte tout d'abord la partie intrabande de la constante diélectrique via un changement du taux de collision optique (équation 1.48). Cependant, dans le cadre du modèle de Drude, nous ne pouvons relier directement f_e à γ . D'autre part, l'absorption interbande fait intervenir des états électroniques proches du niveau de Fermi. A cause du principe d'exclusion de Pauli, qui interdit les transitions vers des états pleins, la partie interbande de la constante diélectrique interbande est donc sensible à la distribution électronique. Pour relier quantitativement les changements de ε^{ib} à ceux de f_e , il est nécessaire de disposer d'un modèle de structure de bandes.

b. Modèle de Rosei^[43].

Ce modèle a été développé pour interpréter des expériences de thermomodulation des propriétés optiques de métaux nobles en régime continu pour des longueurs d'onde optiques proches du seuil des transitions interbandes^{[27],[44]}. Les transitions de plus basse énergie apparaissant autour des points L et X de la première zone de Brillouin, il correspond donc à une modélisation de la structure de bandes calculée au voisinage de ces points. Associée au calcul du changement de la distribution électronique via l'équation de Boltzmann (cf.§ IV-1), il permet d'estimer l'évolution temporelle de $\Delta\varepsilon_2^{ib}$. Le changement de la partie réelle de la constante diélectrique, dont la connaissance est nécessaire pour calculer le changement de transmission ou de réflexion de l'échantillon est alors obtenu en utilisant la relation de Kramers-Krönig reliant partie réelle et partie imaginaire de ε :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P.P.} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \Delta\varepsilon_2^{ib}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.76)$$

où P.P. désigne la partie principale au sens de Cauchy. L'intégration est en fait limitée à la zone perturbée et permet donc d'obtenir une relation exacte entre $\Delta\varepsilon_1^{ib}$ et $\Delta\varepsilon_2^{ib}$.

Le modèle de Rosei est peu adapté au calcul des changements de la constante diélectrique pour des fréquences nettement en dessous du seuil des transitions interbandes et dans des condition fortement hors équilibres, comme dans la plupart de nos études. La distribution électronique est alors perturbée loin du niveau de Fermi et des transitions interbandes peuvent apparaître en d'autres points de la zone de brillouin et non plus seulement autour des points L

et X . Le calcul de $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ doit alors faire intervenir une densité d'états calculée à partir de l'ensemble de la structure de bandes.

c. Modèle parabolique.

Une description simplifiée mais plus adaptée en régime hors résonance peut alors être obtenue en utilisant un modèle parabolique et isotrope pour la bande de conduction et où seules les transitions à partir de la bande d de plus haute énergie sont considérées .

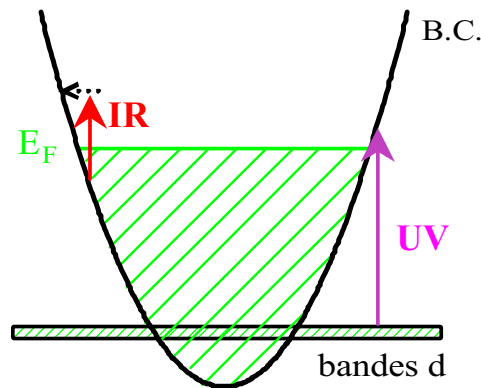


Figure I-13 : Modèle parabolique de la bande de conduction. Les bandes d sont supposées non dispersées. Un photon dans l'UV permet de sonder la distribution électronique autour du niveau de Fermi.

En posant $\hbar\Omega_d = E_F - \hbar\Omega_{ib}$, le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique devient :

$$\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega) \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega + \hbar\Omega_d}}{\omega^2} \Delta f(\hbar\omega + \hbar\Omega_d) \quad (1.77)$$

On retrouve l'expression classique de la densité d'états de la bande de conduction, supposée parabolique en \sqrt{E} .

Conclusion.

Les propriétés électroniques des métaux sont reliées aux propriétés optiques par la constante diélectrique ϵ . Celle-ci se compose de deux termes : la partie intrabande, due aux électrons de conduction et convenablement décrite par le modèle de Drude et l'interbande, qui met en jeu des transitions entre plusieurs bandes et qui nécessite le traitement dit de Lindhard.

Cette approche peut être généralisée à des systèmes métalliques confinés de taille intermédiaire ($2 \text{ nm} < D < 40 \text{ nm}$) où l'effet du confinement quantique du mouvement des électrons est faible. La réduction de la taille provoque en fait l'apparition d'une résonance dans le spectre d'absorption : la résonance plasmon de surface. Nous pouvons alors traiter ces systèmes en introduisant un terme de collisions supplémentaire électrons/surface dans l'approche de Drude et en supposant la réponse interbande inchangée.

La dynamique ultrarapide du gaz d'électrons a été modélisée en utilisant l'équation de Boltzmann qui permet de calculer l'évolution de la distribution électronique après une perturbation par une impulsion femtoseconde. Les changements de la constante diélectrique interbande peuvent alors être calculés en utilisant un modèle de structure de bandes et ces modifications peuvent être comparées aux résultats expérimentaux dans des films et des systèmes confinés obtenus lors de cette thèse. Dans ce dernier cas, en première approximation, nous supposons que les effets de confinement sont suffisamment faibles pour que la structure de bandes soit peu modifiée et que les mécanismes d'interaction électronique soient similaires. Comme cela a été montré dans le cas des collisions électron-électron ^[45], ces derniers sont cependant notablement modifiés et seules des interprétations qualitatives peuvent être réalisées.

ANNEXE A : TAUX DE COLLISION OPTIQUE ELECTRON/PHONON

Nous détaillons ici l'obtention de la formule (1.35) pour $\gamma_{e-ph}(\omega)$.

L'hamiltonien de perturbation H_{pert} qui décrit l'interaction entre les différentes quasi-particules est la somme des hamiltoniens d'interaction électron-photon H_{et} et électron-phonon H_{en} : $H_{pert} = H_{et} + H_{en}$.

A cause du principe d'exclusion de Pauli, l'absorption d'un photon à partir d'un état électronique i de population $f_i \neq 0$ vers un état f d'énergie supérieure de population f_f est proportionnelle à $f_i(1 - f_f)$ alors que le processus inverse (émission d'un photon lors du passage de f vers i) est proportionnel à $f_f(1 - f_i)$. Pour $\hbar\omega \gg k_B T_e$, ce dernier terme est beaucoup plus petit que le premier ($f_i \gg f_f$). L'absorption nette est donc proportionnelle à $f_i(1 - f_f) - f_f(1 - f_i) = f_i - f_f \approx f_i(1 - f_f)$ avec une très bonne précision. On obtient donc :

$$W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} \pm \vec{q}}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ |S_{++}|^2 f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k} + \vec{q}}) \delta(E_{\vec{k}} + \hbar\omega + \hbar\omega_{\vec{q}} - E_{\vec{k} + \vec{q}}) + |S_{-+}|^2 f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k} - \vec{q}}) \delta(E_{\vec{k}} + \hbar\omega - \hbar\omega_{\vec{q}} - E_{\vec{k} - \vec{q}}) \right\}$$

où $E_{\vec{k}}$ et $\hbar\omega_{\vec{q}}$ sont respectivement les énergies de l'état électronique \vec{k} et du phonon échangé \vec{q} . Le premier terme $S_{++} = S_1 + S_3$ décrit l'absorption d'un phonon assisté par l'absorption d'un photon (voir *Figure 1.8*) alors que le deuxième $S_{-+} = S_2 + S_4$ décrit l'absorption d'un photon assisté par l'émission d'un phonon (processus 2 et 4). Les différents termes S_i ont une forme similaire ; par exemple, S_1 s'écrit :

$$S_1 = \frac{\langle \vec{k} + \vec{q}; N_{\vec{q}} - 1; N_t - 1 | H_{en} | \vec{k}; N_{\vec{q}}; N_t - 1 \rangle \langle \vec{k}; N_{\vec{q}}; N_t - 1 | H_{et} | \vec{k}; N_{\vec{q}}; N_t \rangle}{\hbar\omega}$$

L'interaction lumière-matière est décrite par l'hamiltonien $\vec{A} \cdot \hat{p}$ (\vec{A} est le potentiel vecteur en jauge de Coulomb et \hat{p} l'opérateur impulsion). L'élément de matrice pour l'absorption d'un photon à ω est alors :

$$\left| \langle \vec{k}'; N_t - 1 | H_{et} | \vec{k}; N_t \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^3 N_t}{2\varepsilon_0 n^2 \omega V} \frac{e^2}{m^2} (\hat{e} \cdot \vec{k})^2 \delta(\vec{k}' - \vec{k})$$

D'autre part, l'élément de matrice pour l'absorption ou l'émission d'un phonon s'écrit :

$$\left| \langle \vec{k}'; N_{\vec{q}} - 1 | H_{en} | \vec{k}; N_{\vec{q}} \rangle \right|^2 = |M_{\vec{q}}|^2 \times \{ N_{\vec{q}} \delta(\vec{k} + \vec{q} - \vec{k}') - (1 + N_{\vec{q}}) \delta(\vec{k} - \vec{q} - \vec{k}') \}$$

où $N_{\vec{q}}$ est le nombre d'occupation du phonon de vecteur d'onde \vec{q} . Une seule branche de phonons est considérée ici et elle est supposée isotrope. Dans un métal, l'interaction des électrons avec les phonons peut être décrite dans l'approximation du potentiel de déformation Ξ qui relie le changement d'énergie du fond de la bande de conduction à une déformation unitaire du réseau. En effet, lors d'une vibration réticulaire (phonon), le potentiel périodique du réseau est modifié et la structure de bandes est altérée. C'est l'origine de l'interaction électron/phonon. Si on définit le potentiel de déformation Ξ comme le changement d'énergie du fond de la bande de conduction pour une dilatation unitaire du réseau, on peut écrire (ρ est la densité du matériau) :

$$|M_{\vec{q}}|^2 = \frac{\hbar^2 \Xi^2}{2\rho V} \frac{q^2}{\hbar\omega_{\vec{q}}}$$

Cette expression n'est a priori valable que pour de faibles valeurs de q . Elle a cependant été très largement utilisée comme première approximation quelque soit la valeur de q . Comme nous nous intéressons aux variations des interactions en fonction de plusieurs paramètres (température électronique, température du réseau...), cette approche est suffisante car elle permet cependant une bonne estimation de γ_{e-ph} en utilisant une valeur effective de Ξ .

En remplaçant les différentes expressions dans la formule de S , on obtient le coefficient d'absorption par les électrons libres :

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi \hbar e^2 \Xi^2}{3\varepsilon_0 n c \omega^3 \rho V^2 m^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{q^4}{\omega_{\vec{q}}} \left\{ N_{\vec{q}} f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k}+\vec{q}}) \delta(E_{\vec{k}} + \hbar\omega + \hbar\omega_{\vec{q}} - E_{\vec{k}+\vec{q}}) + (1 + N_{\vec{q}}) f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k}-\vec{q}}) \delta(E_{\vec{k}} + \hbar\omega - \hbar\omega_{\vec{q}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}) \right\}$$

En remarquant que, pour des fréquences optiques, l'énergie d'un phonon acoustique ($\hbar\omega_{\vec{q}} \ll 20$ meV pour l'argent) est négligeable par rapport à l'énergie du photon $\hbar\omega$, les deux termes de la formule précédente peuvent être regroupés et l'on obtient alors :

$$\sigma_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \omega = \varepsilon_0 c n \alpha \approx \varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \gamma$$

avec la valeur de γ_{e-ph} taux de collision moyen dû à l'interaction électron-phonon :

$$\gamma_{e-ph}(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\pi \hbar^2 \Xi^2}{3\rho V^2 n_c m} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{q^4}{\omega_{\vec{q}}} (1 + 2N_{\vec{q}}) f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k}+\vec{q}}) \delta(E_{\vec{k}} + \hbar\omega - E_{\vec{k}+\vec{q}})$$

Pour des processus normaux, $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ est le vecteur d'onde du phonon de la première zone de Brillouin absorbé ou émis. Le calcul complet doit aussi inclure les processus umklapp électron-phonon pour lesquels $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q} + \vec{G}$ où \vec{G} est un vecteur de l'espace réciproque). Ceci revient, entre autres, à ne plus se restreindre à des échanges de vecteur d'onde de la première zone de Brillouin pour passer d'un état électronique \vec{k} à l'état \vec{k}' .

En remplaçant $\sum_{\vec{k}'}$ par l'intégrale $\frac{V}{8\pi^3} \int d\vec{k}' = \frac{V}{8\pi^3} \iiint k'^2 \sin\theta' d\theta' d\varphi' dk'$ en coordonnées

sphériques, avec $\theta' = (\vec{k}', \vec{k})$ on obtient :

$$\gamma_{e-ph}(\omega) = \frac{A}{\hbar\omega} \int d\vec{k} \int d\theta' \sin\theta' \int dk' k'^2 |\vec{k}' - \vec{k}|^4 \frac{(1 + 2N_{\vec{q}})}{\omega_{\vec{q}}} f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k}'}) \delta(E_{\vec{k}} + \hbar\omega - E_{\vec{k}'})$$

$$\text{avec } A = \frac{2\pi^2 \hbar^2 \Xi^2}{3\rho V^2 n_c m} \left(\frac{V}{8\pi^3} \right)^2$$

En supposant que les transitions optiques se font entre des états électroniques proches du niveau de Fermi ($\hbar\omega \ll E_F$), nous pouvons en première approximation supposer que le module des vecteurs d'onde électroniques est constant ($|\vec{k}| \approx |\vec{k}'| \approx k_F$). Le vecteur d'onde échangé lors de la collision devient alors :

$$q = |\vec{k}' - \vec{k}| = (k'^2 + k^2 - 2kk' \cos\theta')^{1/2} \approx \sqrt{2(1 - \cos\theta')} k_F$$

Le calcul sans la prise en compte des processus *umklapp* impose une valeur maximale pour l'angle θ' de façon à ce que q reste dans la première zone de Brillouin. En tenant compte de ces processus, on peut en fait étendre les valeurs de θ' entre 0 et π , à la condition de ramener

les vecteurs d'onde q dans la première zone de Brillouin. Pour une structure de bande parabolique et en intégrant aussi sur la direction du vecteur d'onde électronique \vec{k} , on obtient l'expression (1.35) :

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

$$\text{où } G_{ph} = \frac{m^2 k_F^4 \Xi^2}{3\pi^3 \hbar^4 \rho n_c} \int d\theta \sin\theta (1 - \cos\theta)^2 \frac{1 + 2N_{\vec{q}}}{\omega_{\vec{q}}} \Big|_{q=\sqrt{2(1-\cos\theta)}k_F}.$$

ANNEXE B : ESTIMATION DU TAUX DE DIFFUSION PAR COLLISION ELECTRON-ELECTRON

Nous pouvons maintenant estimer le taux de diffusion d'un état $|\vec{k}_1\rangle$ par collisions électron/électron dans l'approximation de l'écrantage statique. L'expression (1.63) fait apparaître une sommation sur trois vecteurs $\vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4$ liés par la conservation de l'impulsion lors de la collision : \vec{k}_4 est imposé une fois les valeurs de \vec{k}_2 et \vec{k}_3 choisies. En remplaçant par la méthode habituelle la sommation discrète sur les états \vec{k} par une intégrale, on obtient :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \iint |M|^2 F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) d^3k_2 d^3k_3$$

On utilisera pour la suite du calcul, la variable $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_3 = \vec{k}_4 - \vec{k}_2$ et on effectuera l'intégration dans les coordonnées sphériques. Pour \vec{k}_3 fixé, c'est-à-dire \vec{q} fixé, on effectuera l'intégration sur toutes les directions de \vec{k}_2 en utilisant les relations suivantes :

$$d^3k_2 = -k_2^2 dk_2 d(\cos\theta) d\varphi \quad \text{avec} \quad \theta = \widehat{(\vec{k}_2, \vec{q})}$$

$$k_4^2 = (\vec{k}_2 + \vec{q})^2 = k_2^2 + q^2 + 2k_2q \cos\theta \quad \text{d'où} \quad d(\cos\theta) = \frac{dk_4^2}{2qk_2}$$

ce qui conduit, après intégration sur φ , à :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \pi \int d^3k_3 \int k_2 dk_2 \int dE_4 \left(\frac{dk_4^2}{dE_4} \right) \frac{|M(q)|^2}{q} F(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4)$$

Il reste à intégrer sur toutes les directions possibles de \vec{k}_3 par rapport à \vec{k}_1 . On a :

$$d^3k_3 = -k_3^2 dk_3 d(\cos\theta') d\varphi \text{ avec } \theta' = \widehat{(\vec{k}_3, \vec{k}_1)}$$

en utilisant $q^2 = (\vec{k}_1 - \vec{k}_3)^2 = k_1^2 + k_3^2 - 2k_1k_3 \cos\theta'$. On obtient :

$$d(\cos\theta') = -\frac{q dq}{k_1 k_3}.$$

En utilisant de plus pour \vec{k}_2 et \vec{k}_3 , la relation $2k dk = \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dk^2}\right)}$, on déduit :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \frac{\pi^2}{2k_1} \iint \frac{F}{\left(\frac{dE_2}{dk_2^2}\right) \left(\frac{dE_3}{dk_3^2}\right) \left(\frac{dE_4}{dk_4^2}\right)} dE_2 dE_3 \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} |M(q)|^2 dq$$

Les angles θ et θ' varient entre 0 et π , ce qui détermine les valeurs extrêmes de q :

$$\begin{cases} q_{\max} = \min\{(k_2 + k_4); (k_1 + k_3)\} \\ q_{\min} = \max\{|k_2 - k_4|; |k_1 - k_3|\} \end{cases}$$

Les grandeurs indicées 4 se déduisent des trois autres grâce aux relations de conservation de l'impulsion et de l'énergie. Pour une relation de dispersion parabolique, $dE_i/dk_i^2 = \hbar^2/2m$.

On peut évaluer analytiquement la dernière intégrale, lorsque l'écrantage est décrit par le modèle de Thomas-Fermi. En tenant compte de la réduction de l'écrantage (§ IV-3.b) en posant $q_S = \beta \times q_{TF}$, on a :

$$|M(q)|^2 = S \left[\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_0^{ib} V} \frac{1}{q^2 + q_S^2} \right]^2$$

Le taux de diffusion de l'état $|\vec{k}_1\rangle$ se réécrit alors :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{e^4 m^{5/2} S}{2^{7/2} \pi^3 \hbar^6 (\epsilon_0 \epsilon_0^{ib})^2 \sqrt{E_1}} \iint dE_2 dE_3 F \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{1}{(q^2 + q_S^2)^2} dq$$

soit :

$$\left. \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} \right|_{e-e} = \frac{e^4 m}{32 \pi^3 \hbar^3 (\epsilon_0 \epsilon_0^{ib})^2 E_S \sqrt{E_1}} \iint dE_2 dE_3 F \left[\frac{\sqrt{E}}{E + E_S} + \frac{1}{\sqrt{E_S}} \arctan \sqrt{\frac{E}{E_S}} \right]_{E_{\min}}^{E_{\max}} \quad (1.71)$$

$$\text{avec } \begin{cases} E_S = \frac{\hbar^2 q_S^2}{2m} \\ E_{\max} = \min \left\{ (\sqrt{E_2} + \sqrt{E_4})^2 ; (\sqrt{E_1} + \sqrt{E_3})^2 \right\} \\ E_{\min} = \max \left\{ (\sqrt{E_2} - \sqrt{E_4})^2 ; (\sqrt{E_1} - \sqrt{E_3})^2 \right\} \end{cases}$$

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Introduction.

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental de type pompe-sonde développé pour ce travail de thèse. Nous rappellerons ainsi le principe de la spectroscopie résolue en temps. Nous détaillerons ensuite la source laser femtoseconde développée au laboratoire et les différentes étapes de conversion de fréquences non linéaires permettant de créer les impulsions nécessaires aux expériences. Enfin, dans la dernière partie, nous présenterons les différents types d'échantillons de nanoparticules que nous avons utilisés ainsi que leurs techniques de fabrication.

I- Principe de la spectroscopie pompe/sonde femtoseconde.

Pour étudier des phénomènes de dynamique électronique, qui se déroulent sur des échelles de temps de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) à la picoseconde ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$), on ne peut utiliser directement des composants électroniques, limités à des temps de réponse allant jusqu'à typiquement la picoseconde. Pour atteindre ces échelles de temps, on peut utiliser des impulsions lumineuses dont la durée doit être courte devant les temps caractéristiques des phénomènes physiques étudiés. Ces impulsions sont produites par des sources laser femtosecondes (cf. § II). On utilise la vitesse finie $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ de la lumière pour convertir le temps en espace. En d'autres termes, s'il est techniquement possible de créer des impulsions lumineuses de durée inférieure à 10 fs, il est impossible de contrôler dans le domaine temporel des retards ou des synchronisations de sources femtosecondes à l'échelle de quelques femtosecondes. Il est en revanche possible de contrôler des longueurs de l'ordre de $l = c\tau = 0,3 \text{ }\mu\text{m}$ correspondant à un retard temporel $\tau = 1 \text{ fs}$. Ainsi, si l'on peut déterminer avec une précision de l'ordre du micron la longueur du trajet parcouru par une impulsion lumineuse, on peut connaître avec une précision de l'ordre de quelques femtosecondes la durée de parcours. Cette correspondance temps-distance est le fondement des dispositifs optiques résolus en temps à l'échelle subpicoseconde.

1. Dispositif pompe/sonde.

Dans une expérience de type pompe/sonde, une première impulsion très énergétique, dite impulsion de pompe, perturbe le milieu et induit des changements de ses propriétés. Leur évolution temporelle est mesurée par une deuxième impulsion, de faible énergie, dite impul

sion de sonde, qui est envoyée sur l'échantillon avec un retard temporel τ variable par rapport à la pompe.

Si $h_T(t)$ est la réponse impulsionnelle du système, la réponse $y(t)$ à une excitation de forme temporelle $I_p(t)$ est donnée par la convolution $h_T(t)*I_p(t)$. Le signal mesuré par la sonde I_s pour un retard τ entre la pompe et la sonde est donc ^[1] :

$$\text{sgn}(\tau) = \int y(t) \cdot I_s(t-\tau) dt \equiv h_T(\tau) \otimes R_{ps}(\tau) \quad (2.1)$$

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 est donc la convolution de la réponse impulsionnelle du système avec la corrélation croisée pompe/sonde. La résolution temporelle est limitée par la corrélation en intensité de ces impulsions.

Dans de telles expériences, la faible énergie de la sonde apporte l'assurance qu'elle-même perturbe peu le milieu. Le décalage temporel pompe/sonde est fixé par le trajet optique variable de la sonde (ou de la pompe) qui est contrôlé grâce à un coin de cube monté sur une platine de translation de marque Schneeberger (*Figure II-1*). Celle-ci est commandée par un moteur pas à pas qui permet de contrôler le chemin optique à $0,4 \mu\text{m}$, correspondant à un retard temporel de environ $1,33 \text{ fs}$. Le déplacement de la platine est géré par un programme sous DELPHI qui s'occupe également de l'acquisition des données.

Les faisceaux sont focalisés dans l'échantillon en utilisant une ou deux lentilles distinctes pour la pompe et la sonde. Elles sont en silice car c'est un matériau très peu dispersif. L'utilisation de deux focales différentes permet d'obtenir une tache focale plus petite pour la sonde que pour la pompe et donc de sonder une zone où l'excitation est pratiquement homogène. Pour nos expériences, la distance focale des lentilles utilisées varie entre 5 cm (correspondant à une tache focale d'environ $30 \mu\text{m}$) et $0,4 \text{ cm}$ pour un objectif de microscope *10 (correspondant à une tache focale d'environ $15 \mu\text{m}$). La superposition spatiale des deux faisceaux est contrôlée en temps réel par une caméra CCD qui permet l'observation de la surface de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de $5 \mu\text{m}$.

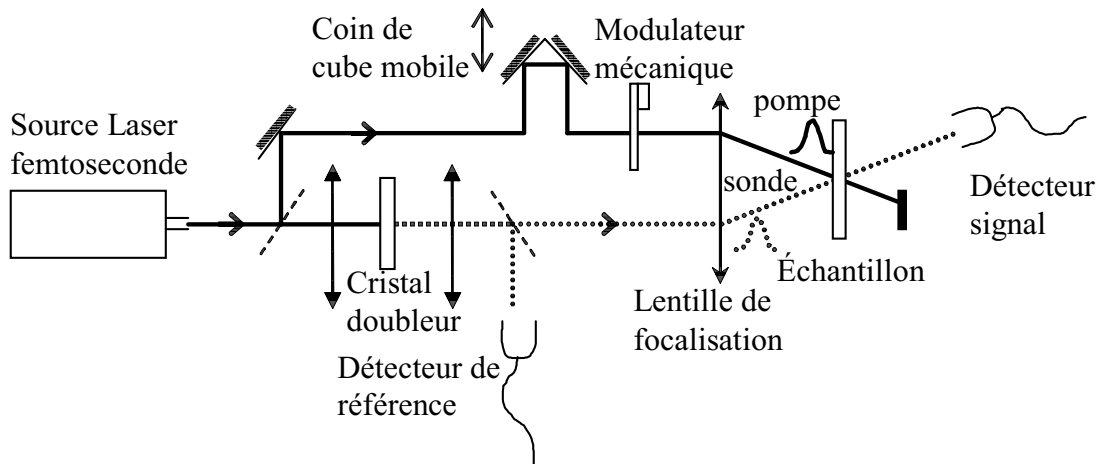


Figure II-1 : Schéma de principe d'un dispositif pompe/sonde en transmission à deux couleurs à détection synchrone différentielle. Les traits pleins représentent les rayons lumineux à la fréquence fondamentale, les traits pointillés les rayons à la fréquence double. Une seule lentille de focalisation est représentée mais, en général, on utilise une lentille pour chaque faisceau afin d'éviter les effets chromatiques.

2. Détection synchrone différentielle.

Les changements de transmission ou de réflexion que nous sommes amenés à mesurer dans ces expériences, où nous voulons rester dans un régime de faible perturbation, sont couramment de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} , voire quelques 10^{-7} . Les fluctuations de l'intensité lumineuse délivrée par le laser sont bien souvent plus élevées que ces valeurs et il est donc absolument nécessaire de réaliser un système performant de réjection du bruit.

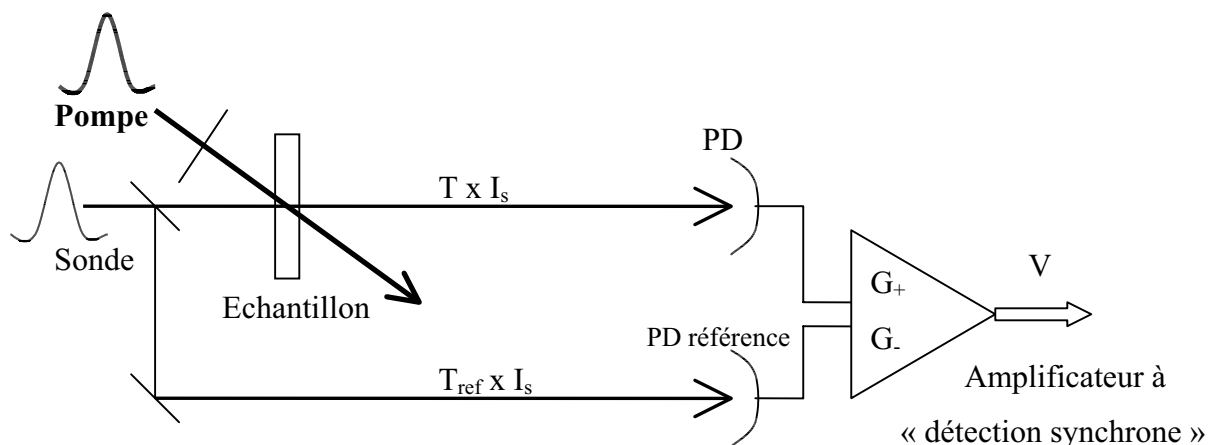


Figure II-2 : Schéma de principe d'une mesure pompe/sonde à détection synchrone différentielle (PD = photodiode).

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. En adaptant l'amplitude de cette référence à celle du signal grâce à un potentiomètre, on élimine une grande partie du bruit du laser qui affecte de la même façon ces deux faisceaux (référence et signal). En optimisant la valeur de l'impédance de lecture sur la photodiode de référence, on arrive à diminuer ce bruit d'un facteur significatif (10 au moins).

Le deuxième niveau du dispositif réducteur de bruit est constitué d'une détection synchrone du signal. Un modulateur mécanique module l'intensité du faisceau de pompe à une fréquence donnée ; le signal cherché est donc modulé à cette même fréquence et peut être démodulé en utilisant un amplificateur à détection synchrone. Le bruit du laser étant réparti sur de nombreuses fréquences, ce fort filtrage du signal autour d'une fréquence choisie permet d'éliminer le bruit situé dans d'autres domaines du spectre^[2] (sauf à très basse fréquence car le temps d'intégration est limité).

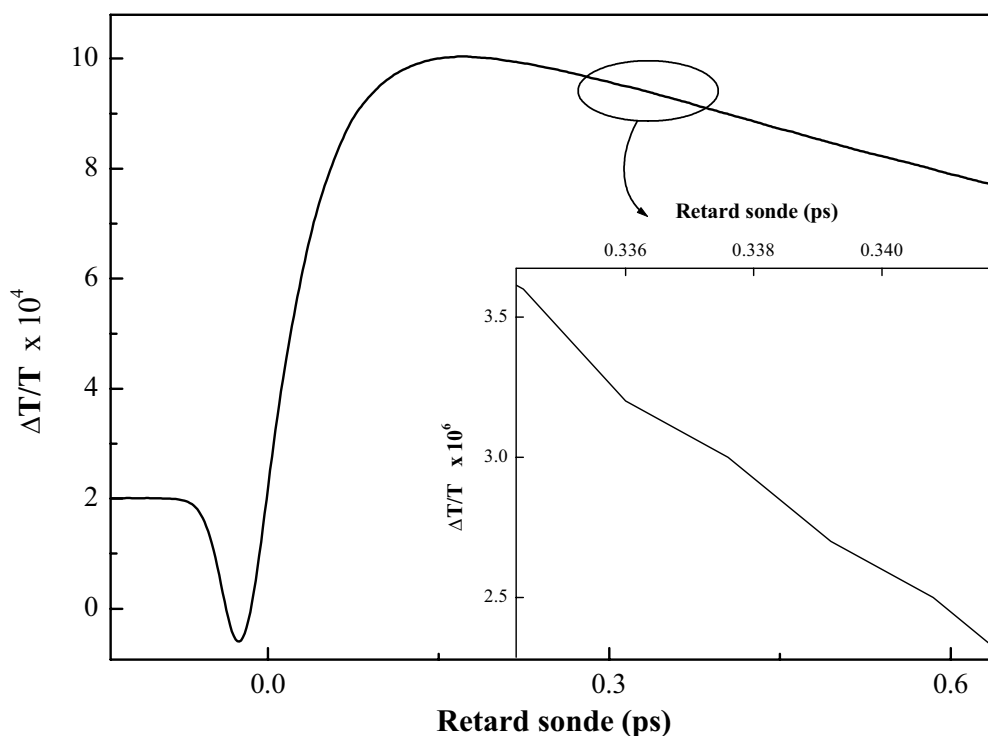


Figure II-3 : Changement de transmission, $\Delta T/T$, mesurée en fonction du retard entre la pompe et la sonde, sur un film d'or en configuration IR/IR ; la courbe, réalisée sur 100 passages, présente un niveau de bruit mesuré pic à pic de $\sim 2.10^{-7}$ (Insert).

En utilisant cette approche avec un modulateur mécanique à 1,5 kHz et une détection différentielle, le niveau de bruit pour les mesures de changement de transmission ($\Delta T/T$) est de l'ordre de quelques 10^{-7} avec notre oscillateur femtoseconde à 80 MHz (voir § II). Ce système permet ainsi des études très fines tout en restant en régime de faible perturbation, contrairement aux sources femtosecondes amplifiées, fonctionnant à beaucoup plus basse cadence (1 kHz – 250 kHz). Ce niveau de rapport signal à bruit est illustré sur la *Figure II-3* dans le cas d'un échantillon test constitué d'un film d'or de 25 nm sur un substrat de silicium.

3. Mesures optiques et changements de la constante diélectrique.

Dans une expérience de type pompe/sonde telle que nous venons de la décrire, les grandeurs physiques accessibles à l'expérience sont les changements de transmission et de réflexion de l'échantillon à la longueur d'onde de la sonde, en fonction du retard imposé entre la pompe et la sonde. Pour analyser les processus physiques mis en jeu, il faut les relier aux changements de la constante diélectrique complexe de l'échantillon à la même longueur d'onde, sous l'effet de l'excitation. Dans le cas d'un régime de faible perturbation, on peut estimer ces changements au premier ordre en fonction des variations de la constante diélectrique. On écrit alors :

$$\begin{cases} \frac{\Delta T}{T}(\omega) = t_1(\omega)\Delta\varepsilon_1(\omega) + t_2(\omega)\Delta\varepsilon_2(\omega) \\ \frac{\Delta R}{R}(\omega) = r_1(\omega)\Delta\varepsilon_1(\omega) + r_2(\omega)\Delta\varepsilon_2(\omega) \end{cases} \quad (2.2)$$

avec les coefficients de proportionnalité définis par les propriétés à l'équilibre du milieu et donnés par :

$$\begin{aligned} t_i &= \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_i} + \frac{\partial T}{\partial \kappa} \cdot \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_i} \right) \\ r_i &= \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_i} + \frac{\partial R}{\partial \kappa} \cdot \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_i} \right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

où n et κ sont les parties réelle et imaginaire de l'indice du métal liées à la constante diélectrique par $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + i\kappa)^2$. On déduit :

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1} = \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_2} = \frac{n}{2(n^2 + \kappa^2)} \\ \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_2} = -\frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_1} = \frac{\kappa}{2(n^2 + \kappa^2)} \end{cases} \quad (2.4)$$

La connaissance de R et T en fonction de n et κ pour le système étudié (film mince ou système composite) permet de calculer les coefficients t_i et r_i . Finalement, par simple résolution du système linéaire à deux inconnues ($\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$) et deux équations (2.2), les mesures optiques permettent de connaître l'évolution temporelle des changements des parties réelle et imaginaire des constantes diélectriques du milieu. Nous réaliserons précisément ce calcul au Chapitre III dans le cas d'un film d'argent.

II- La source d'impulsions femtosecondes.

Toutes les études sur les phénomènes ultrarapides dans les métaux présentés dans la suite de ce manuscrit ont été réalisées en utilisant les impulsions infrarouges variant d'une dizaine à une vingtaine de femtosecondes délivrées par un oscillateur à saphir dopé au titane. La source a été développée au laboratoire et est similaire dans son concept à une source développée au Laboratoire d'Optique Quantique^[3], mais adaptée pour délivrer des impulsions plus courtes. Après un rappel du principe de fonctionnement de la source, nous nous concentrerons plus particulièrement sur la génération et la caractérisation des impulsions infrarouges et bleues, obtenues par doublage de fréquence, outils principaux de cette thèse.

1. L'oscillateur Titane/Saphir.

a. Cavité et milieu amplificateur.

L'oscillateur est constitué d'une cavité en Z (*Figure II-4*), comprenant le coupleur de sortie M_1 ($T \approx 35\%$), un miroir de fin de cavité M_2 de réflectivité maximale, deux miroirs concaves ($f = 10$ cm) entre lesquels se trouve le milieu amplificateur (milieu actif) et une paire de prismes en silice.

Le milieu amplificateur du laser est un cristal de saphir (Al_2O_3) dopé avec des ions Ti^{3+} avec une concentration de 0,2 % en masse. Ce milieu correspond à un système à quatre niveaux, dont le spectre d'absorption est situé entre 400 nm et 600 nm et celui de fluorescence entre 700 nm et 1100 nm (voir *Figure II-5*)^[4]. La courbe de gain de ce milieu est très large et permet d'obtenir un laser à large spectre dont la longueur d'onde centrale varie entre 750 et 950 nm (en changeant la série de miroirs diélectriques utilisés dans la cavité).

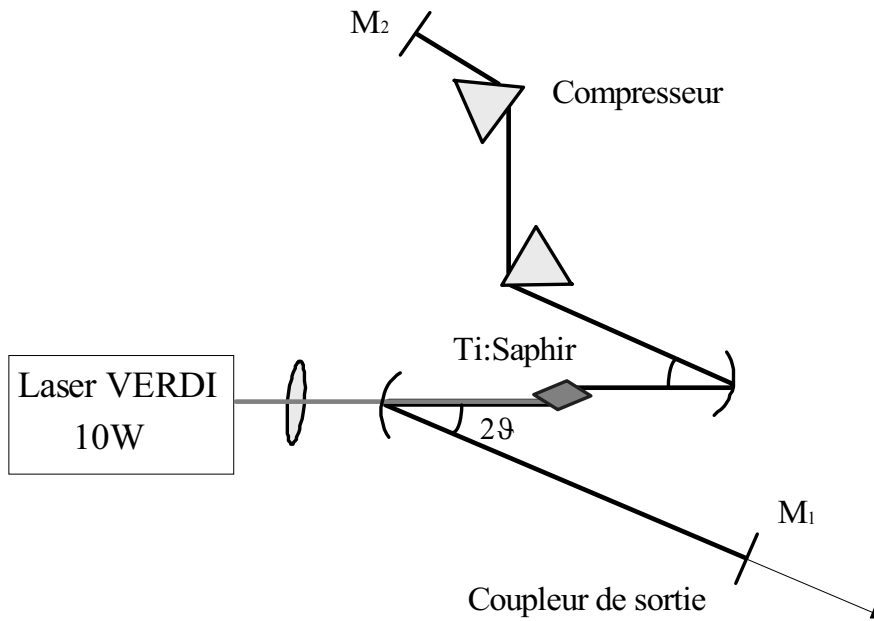


Figure II-4 : Schéma de principe de l'oscillateur.

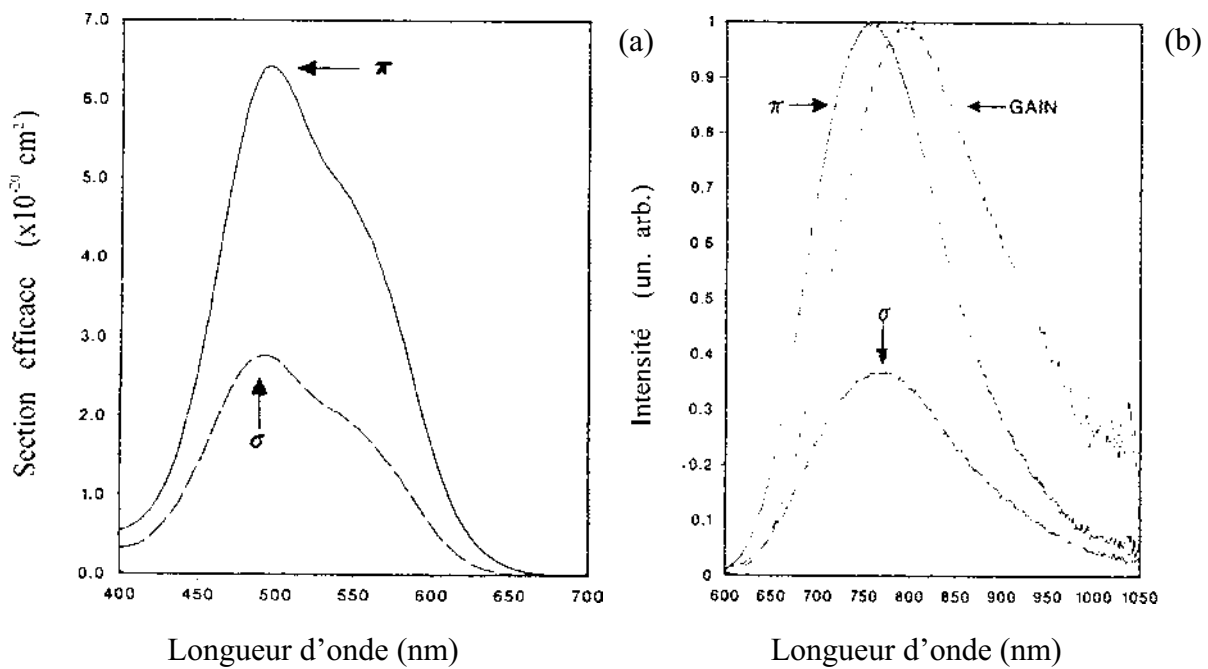


Figure II-5 : (a) Spectre d'absorption du cristal de saphir dopé avec des ions Ti^{3+} . (b) Spectre de fluorescence de ce même cristal pour les polarisations σ (ordinaire) et π (extraordinaire) respectivement. La courbe de gain tient compte de la réabsorption.

b. Blocage de modes.

La courbe de gain très large du cristal de saphir-titane, permet de faire « laser » simultanément un grand nombre de modes longitudinaux. Lorsque tous ces modes oscillent avec une relation de phase bien déterminée et fixe dans le temps, on obtient le fonctionnement dit de blocage de modes, qui permet d'obtenir un train d'impulsions très courtes. La fonction temporelle représentant l'intensité de sortie résulte de l'interférence entre tous ces modes de fréquences séparées de la fréquence caractéristique de la cavité ($c/2L$). On obtient une succession de pics très étroits (les impulsions) régulièrement espacés dans le temps. La distance temporelle entre ces pics correspond à la période de la cavité, c'est-à-dire au temps nécessaire pour que la lumière effectue un aller/retour. La longueur de la cavité a été fixée de sorte que le taux de répétition du laser soit environ de 80 MHz.

Le blocage de modes est obtenu en introduisant une non linéarité dans la cavité laser ; le régime impulsionnel est alors favorisé par rapport au régime continu car les pertes dans la cavité sont plus faibles^[5]. Dans notre cas, c'est la méthode KLM (Kerr Lens Mode-locking) qui est utilisée^[6] : les non-linéarités du matériau actif créent un phénomène de lentille Kerr (auto-focalisation) pour des intensités élevées. Cet effet est une conséquence de la modification de l'indice n d'un milieu traversé par une forte intensité lumineuse I selon :

$$n = n_0 + n_2 I(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

où n_2 est l'indice de réfraction non-linéaire du milieu. Dans le cas où n_2 est positif, l'indice est plus élevé dans les zones de forte intensité, provoquant une déformation du front d'onde, conduisant à une auto-focalisation du faisceau.

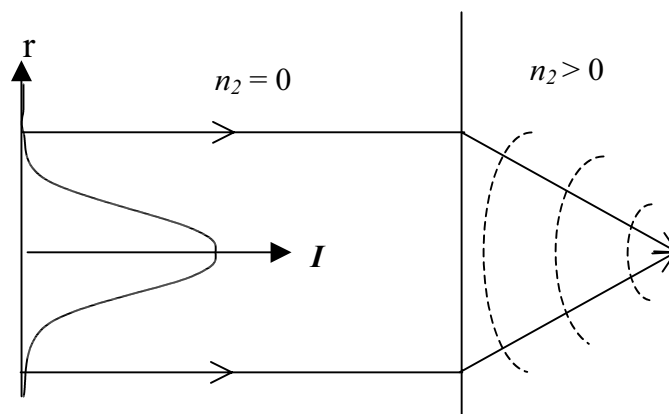


Figure II-6 : Autofocalisation d'un faisceau gaussien par effet Kerr.

Ce phénomène est beaucoup plus important pour le régime pulsé (forte intensité crête) que pour le régime continu. Le profil spatial du mode gaussien dans la cavité dépend donc du type de fonctionnement dans la cavité. Cette différence spatiale peut être utilisée pour réaliser une sélection entre les régimes continu et pulsé. En particulier, l'extension de la zone active du milieu amplificateur (c'est-à-dire illuminée par le faisceau de pompe) favorise le régime correspondant à une faible taille dans le barreau, c'est-à-dire le régime pulsé. Du point de vue temporel, l'effet est favorable également : 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 de l'impulsion qui bénéficie des conditions optimales. En réglant de façon optimale la cavité laser, l'effet Kerr favorise donc un fonctionnement du laser dans un régime où la puissance crête est élevée, c'est-à-dire en régime d'impulsions courtes (pour une puissance moyenne donnée).

En général, ce fonctionnement n'apparaît pas de façon spontanée et doit être initié. Dans notre cas, le démarrage est effectué grâce à un « starter » qui peut vibrer et ainsi modifier légèrement la longueur de la cavité. Le mode qui « lase » à une fréquence donnée voit alors une partie de son énergie injectée dans le mode voisin, et ainsi de suite de proche en proche, créant une relation de phase entre les différents modes et initiant le couplage de modes.

L'effet Kerr dans le cristal introduit également une dépendance temporelle de l'indice de réfraction car l'intensité I dépend du temps t : c'est l'effet d'auto-modulation de phase (SPM) qui crée un élargissement spectral de l'impulsion ; pour $n_2 > 0$, la fréquence instantanée diminue sur le front montant (déplacement vers le rouge) et augmente sur le front de descente. Si l'on considère en un point z une impulsion lumineuse (représentée sur la *figure II-7*) de fréquence centrale ω_0 , la phase de cette impulsion est $\Phi = kz - \omega t$ et la fréquence apparente

$$\omega = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$

Le milieu présentant de l'effet Kerr, la fréquence apparente s'écrit

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

La fréquence instantanée varie donc au cours du temps entre deux valeurs extrêmes $\omega_0 \pm \Delta\omega_{\max}$ où $\Delta\omega_{\max}$ est obtenu pour les pentes maximales des tangentes à la courbe $I=I(t)$ (points d'inflexion).

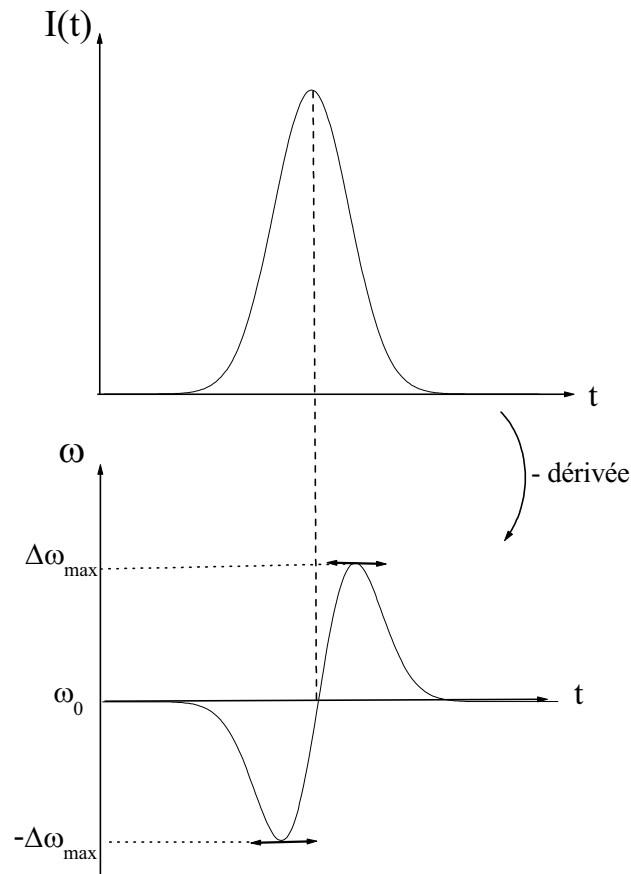


Figure II-7 : Schéma de principe de l'automodulation de phase.

c. Dispersion de vitesse de groupe.

Les effets de dispersion sont très importants pour la génération et la propagation d'impulsions courtes. De façon générale, le vecteur d'onde k d'une onde électromagnétique est fonction de la pulsation ω : $k = n(\omega) \frac{\omega}{c}$. Dans les milieux matériels, l'indice de réfraction n étant dispersé, cette relation n'est pas linéaire et, pour une onde dont le spectre est centré autour de ω_0 , on peut effectuer le développement limité suivant :

$$k = k_0 + (\omega - \omega_0) \left. \frac{dk}{d\omega} \right|_{\omega_0} + \frac{1}{2} (\omega - \omega_0)^2 \left. \frac{d^2k}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} + \dots \quad (2.6)$$

où $k_0 = k(\omega_0) = n(\omega_0) \frac{\omega_0}{c}$.

Le terme du premier ordre fait apparaître la vitesse de groupe ($v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0}$), qui représente la vitesse moyenne de déplacement de l'enveloppe du paquet d'onde (et, le plus souvent, de

l'énergie). Le terme du second ordre, représente la dispersion de cette vitesse de groupe. Cette dispersion est responsable de la déformation de l'enveloppe de l'impulsion au cours de la propagation et donc de l'augmentation de sa durée. Les termes d'ordre supérieurs conduisent à des effets du même type, et limitent en général la durée des impulsions créées car leurs effets ne sont pas facilement compensables.

Du fait de ces effets de dispersion, la manipulation d'impulsions très courtes (femtosecondes) est délicate car la traversée de tout milieu matériel (lentille, cristal doubleur, séparatrice...) induit un allongement de la durée des impulsions préjudiciable à la résolution temporelle du dispositif. Il existe cependant des méthodes de recompression des impulsions basées sur des éléments optiques dispersifs tels que prismes^[7], réseaux^[8] ou miroirs diélectriques multicouches qui permettent de compenser le premier terme de dispersion de v_g (terme du second ordre) induite par les différents éléments du montage. Une compensation du terme du troisième ordre peut également être réalisée en utilisant une combinaison de ces éléments.

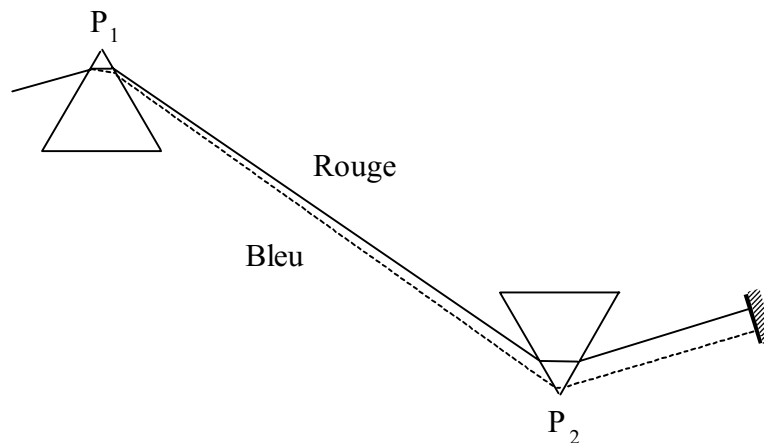


Figure II-8 : Principe de compensation de la dispersion de vitesse de groupe par une paire de prismes : l'épaisseur de verre traversée par la partie rouge du spectre est supérieure à celle traversée par la partie bleue. Le chemin optique est donc plus important pour le rouge que pour le bleu et peut être assimilé à une dispersion négative de la vitesse de groupe du système optique.

Ces compresseurs doivent être utilisés à l'intérieur de la cavité de l'oscillateur pour compenser la dispersion due à la propagation linéaire et non linéaire (automodulation de phase) dans le cristal de Ti : Saphir et donc permettre la génération d'impulsions courtes. A l'extérieur de la cavité, les compresseurs permettent de compenser la traversée des éléments optiques (lentilles, séparatrices ...). Leur principe de base est de faire parcourir à la partie rouge du spectre de l'impulsion un chemin optique plus important qu'à la partie bleue (voir

Figure II-8). Son retard de groupe est alors plus grand que celui de la partie bleue du spectre (dispersion négative), à l'inverse de ce qui est habituellement observé dans les milieux matériels (dispersion normale positive : $n_{bleu} > n_{rouge}$).

2. Réalisation pratique de l'oscillateur.

a. Cristal Ti/Saphir.

Le cristal de saphir dopé au Titane (0,2 % de concentration, Union Carbide Inc) a une longueur de 3 mm et un indice de réfraction de 1,76. Il est coupé à l'angle de Brewster parallèlement à l'axe optique ce qui détermine un fonctionnement avec une polarisation π et donc un gain maximum (*Figure II-5*). Pour minimiser les pertes par réabsorption et stabiliser le fonctionnement, le cristal est thermalisé à une température de 16 °C.

b. Laser de pompe.

L'inversion de population du milieu actif est réalisée par un Laser de type Verdi 10 W de chez Coherent : il est constitué d'un milieu amplificateur (Nd :Vanadate) pompé par deux diodes et d'un cristal non-linéaire de LBO maintenu à température constante (environ 148 °C) qui réalise un doublage de fréquence ; on obtient ainsi un laser monomode à 532 nm qui est très stable en puissance et avec un faible bruit. Cette stabilité permet d'améliorer très nettement celle de l'oscillateur femtoseconde par rapport à un pompage par un laser à Argon ionisé, et donc de réaliser des mesures nettement plus sensibles.

PARAMETRE	CARACTERISTIQUE
Puissance de sortie maximale	10 W
Longueur d'onde	532 nm
Diamètre de faisceau	2,25 mm \pm 10 %
Divergence du faisceau	0,35 mrad \pm 10 %
M^2	< 1,1
Stabilité en puissance	\pm 1 %
Bruit	< 0,1 % rms
Largeur de bande	< 5 MHz rms
Stabilité en pointé	< 5 μ rad/°C

Tableau II-1 : Caractéristiques techniques du VERDI 10 W (d'après notice technique fournie par Coherent).

c. Ligne de prismes.

Dans le système à paire de prismes, la dispersion négative est contrôlée par la distance entre les prismes (P_1P_2) et la dispersion positive par l'épaisseur moyenne de verre traversée dans les deux prismes (*Figure II-8*). Le double passage permet de s'affranchir du chromatisme latéral qui apparaît à la sortie du second prisme. Les prismes sont taillés pour que l'angle du minimum de déviation corresponde à l'angle de Brewster (la polarisation des faisceaux est toujours horizontale) ; on minimise ainsi la réflexion à l'interface air/verre et donc les pertes. De tels systèmes permettent de compenser la dispersion de vitesse de groupe des milieux traversés, mais pas les effets d'ordre trois et supérieurs (un seul degré de liberté dans le réglage de la paire de prisme) ; c'est ce qui limitera en dernier ressort la durée des impulsions.

La réalisation pratique des lignes de prismes doit permettre de répondre à deux critères :

- les verres ne doivent pas être trop dispersifs (la plus forte non linéarité dans la dépendance de $k(\omega)$ conduit à une augmentation des dispersions d'ordre 3 et supérieurs).
- mais ils doivent l'être suffisamment pour suffisamment disperser les parties rouge et bleu du spectre de l'impulsion pour que la distance entre les prismes soit raisonnable ($\leq 0,5$ m).

Avec l'augmentation du dopage maximum en titane des cristaux de saphir et donc la possibilité d'utiliser un milieu amplificateur plus court, donc introduisant une dispersion plus faible, on peut désormais faire le choix de prismes en silice fondue ($n = 1,45$) qui possèdent une faible dispersion du troisième ordre^[9]. Ils sont taillés avec un angle au sommet de 69° correspondant à un angle de Brewster de 55° .

d. Caractérisation des impulsions.

Aux échelles de temps mises en jeu pour les impulsions optiques femtosecondes, aucun dispositif électronique n'est envisageable pour caractériser de façon directe les impulsions. On utilise donc des méthodes optiques non linéaires qui visent à faire interagir l'impulsion avec elle-même ; on obtient les auto-corrélations de l'impulsion d'ordre 1 (transformée de Fourier du spectre en intensité ou interférogramme), d'ordre 2 (auto-corrélation d'intensité) etc ... La connaissance des auto-corrélations aux ordres 2 et 3 permet en principe de caractériser entièrement l'impulsion^[10]. Cependant, pour des impulsions « de bonne qualité », c'est-à-dire à faible distorsion de phase, les ordres 1 et 2 (c'est-à-dire la mesure du spectre et de l'auto-corrélation d'intensité) peuvent suffire. Des techniques plus complètes existent, mais ne seront pas développées ici^{[11], [12], [13], [14]}.

De façon générale, on peut décrire une impulsion lumineuse comme le produit d'une enveloppe et d'une porteuse ou par son intégrale de Fourier :

$$E(t) = E(t)e^{i\Phi(t)} = E(t)e^{i[\omega_0 t + \varphi(t)]} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.7)$$

La densité spectrale de puissance associée est :

$$I(\omega) = |\tilde{E}(\omega)|^2 \quad (2.8)$$

C'est la grandeur mesurée par les techniques de spectroscopie classique (par un système dispersif de type réseau ou par transformée de Fourier d'un interférogramme). Toute information sur la phase est perdue. Si l'impulsion est limitée par transformée de Fourier (cas limite où les différentes composantes spectrales sont en phase), la durée de l'impulsion est donnée par une relation du type $\Delta\omega\Delta t = cste$. La valeur de la constante dépend de la forme temporelle de l'impulsion (*Tableau II-2*). Dans le cas général, les phases des différentes composantes spectrales ne sont pas égales ni bloquées dans le temps, et le spectre ne permet pas de déduire la durée de l'impulsion (par exemple la lumière blanche classique n'est absolument pas composée d'impulsions brèves, mais son spectre est très large). Tout au plus peut-on déduire du spectre la limite inférieure de la durée de l'impulsion (limite de la transformée de Fourier).

Pour accéder de façon expérimentale à la durée de l'impulsion, il faut avoir accès à l'autocorrélation d'ordre deux. Pour la mesurer, le train d'impulsions est séparé en deux parties d'intensités comparables dont on contrôle le retard relatif τ . Dans le système le plus classique, les deux faisceaux sont focalisés sur un cristal non linéaire générant une onde à la fréquence somme.

- Si les faisceaux ne sont pas colinéaires ou si les polarisations linéaires des deux faisceaux sont croisées, ils ne peuvent interférer et l'intensité détectée s'écrit alors :

$$R_2(\tau) \propto I_{2\omega_0} \propto \left\langle |E_1(t)E_2(t-\tau)|^2 \right\rangle_t = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(t)I_2(t-\tau)dt \quad (2.9)$$

C'est l'autocorrélation d'intensité. Toute information sur un éventuel « *chirp* », c'est-à-dire la dépendance de la phase en fonction de la fréquence (due par exemple à une propagation dans un milieu dispersif) est perdue.

- Si les faisceaux peuvent interférer (faisceaux colinéaires et polarisations linéaires identiques), l'intensité détectée s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 R_2(\tau) &\propto I_{2\omega_0} \propto \left\langle |E_{\omega_0}(t)|^4 \right\rangle_t = \left\langle |E_1(t) + E_2(t-\tau)|^4 \right\rangle_t \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[I_1(t) + I_2(t-\tau) + 2\sqrt{I_1(t)I_2(t-\tau)} \cos(\omega_0\tau + \varphi(t) - \varphi(t-\tau)) \right]^2 dt
 \end{aligned} \quad (2.10)$$

où on reconnaît le terme classique d'interférences à deux ondes. C'est l'autocorrélation interférométrique. Ce signal comporte des termes oscillants à la fréquence ω_0 et $2\omega_0$ en fonction de τ . La variation de l'enveloppe étant lente par rapport à la période optique, on obtient une réponse du type de la *Figure II-9*. La partie inférieure de l'enveloppe correspond aux points où les termes en ω_0 et en $2\omega_0$ sont en opposition de phase tandis que la partie supérieure correspond à ceux où ils sont en phase. La période de l'oscillation est la période fondamentale ω_0 . Lorsque l'impulsion est « *chirpée* », l'allure de l'auto-corrélation interférométrique est modifiée, apportant en principe des informations sur le *chirp* de l'impulsion. Son étude quantitative est cependant délicate^[14].

Le nombre d'oscillations à l'intérieur de l'enveloppe permet de connaître directement la largeur temporelle de l'auto-corrélation interférométrique. Pour déduire celle de l'impulsion il faut faire une hypothèse sur sa forme temporelle (gaussienne, sécante hyperbolique (régime soliton)... [Tableau II-2]). A la sortie de l'oscillateur, après recompression externe avec une paire de prismes en silice et pour un fonctionnement de l'oscillateur autour de 800 nm correspondant au milieu de la zone de fonctionnement des miroirs diélectriques, on obtient une durée d'impulsion de 11 fs en supposant un profil temporel de type sécante hyperbolique.

$I(t)$	$(\Delta t_C / \Delta t_I)_{intensité}$	$(\Delta t_C / \Delta t_I)_{interférométrique}$	$\Delta t_I \Delta \nu_I$
$\exp\left(-\frac{4 \ln 2 t^2}{(\Delta t_I)^2}\right)$	$\sqrt{2}$	1,70	0,441
$\frac{1}{ch(1,76t / \Delta t_I)}$	1,55	1,89	0,315
$\text{sinc}^2\left(\frac{2,78t}{\pi \Delta t_I}\right)$	1,34	1,53	0,885

Tableau II-2 : Relation entre la durée d'une impulsion Δt_I , la durée Δt_C de son auto-corrélation d'intensité ou interférométrique, et la largeur en fréquence de son spectre de puissance $\Delta \nu_I$.

Pour juger de la qualité de l'impulsion, plutôt que d'utiliser le produit $\Delta t_I \Delta \nu_I$ qui nécessite une hypothèse sur la forme des impulsions, il est préférable de comparer directement l'enveloppe de l'auto-corrélation obtenue à partir d'une transformée de Fourier numérique du spectre de puissance de l'impulsion, à son auto-corrélation expérimentale. Celle-ci est obtenue en utilisant un cristal de BBO de 10 μm d'épaisseur afin que la propagation dans le cristal ne rallonge pas nos impulsions lors de la mesure et nous conduise à surestimer leur durée au niveau de l'échantillon (*Figure II-9*). La courbe en traits pointillés correspond au calcul numérique de la transformée de Fourier d'un ajustement du spectre expérimental en supposant l'absence totale de chirp, c'est-à-dire en imposant la même phase pour toutes les composantes spectrales. L'accord entre les deux courbes montre que l'on est proche de la limite théorique. Le changement de fréquence observable autour de $\tau = 20$ fs prouve toutefois la présence d'un léger chirp dans les impulsions. Sur le spectre, on peut noter un creux autour de 810 nm ; il est en fait dû à la dispersion positive autour de cette fréquence. On a montré^[17] que cette caractéristique du spectre apparaissait lorsque l'on compensait parfaitement les dispersions jusqu'au troisième ordre : c'est alors la dispersion du quatrième ordre qui limite l'impulsion et qui est responsable de cette forme particulière de spectre. Cette forme correspond aux impulsions les plus courtes. Elle peut être modifiée en changeant la position des prismes, notamment pour obtenir une forme plus « lisse ».

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

- *Caractéristiques temporelles et spectrales.*
 - ✓ Durée minimale des impulsions : 11 fs à 800 nm 14 fs à 850 nm.
 - ✓ Taux de répétition : 80 MHz (12,5 ns entre 2 impulsions consécutives).

- *Caractéristiques énergétiques.*
 - ✓ Puissance moyenne du train d'impulsions : 500 mW.
 - ✓ Puissance crête d'une impulsion : $5,5 \cdot 10^5$ W
 - ✓ Energie d'une impulsion : 6 nJ.
 - ✓ Stabilité < 1 %.

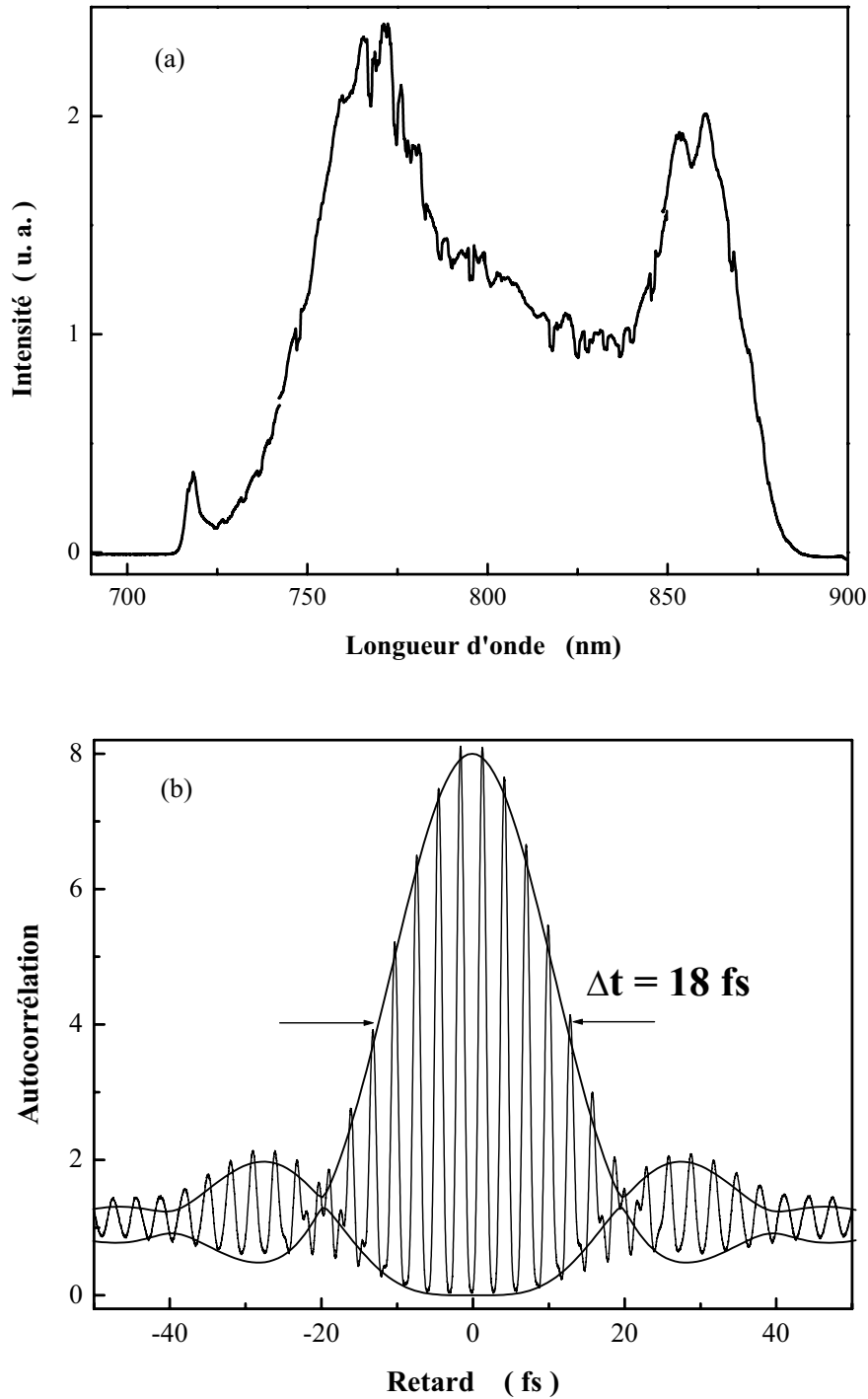


Figure II-9 : Impulsions infrarouges à la sortie de l'oscillateur ; (a) spectre de puissance centré autour de 800 nm, pour un fonctionnement optimal utilisant au mieux la largeur spectrale des miroirs ; (b) auto-corrélation interférométrique mesurée ; en supposant un profil de type sécante hyperbolique, la durée des impulsions est de 11 fs. Les traits pointillés représentent l'enveloppe de l'auto-corrélation interférométrique calculée à partir de la transformée de Fourier du spectre expérimental (a) en supposant un chip nul.

Remarque sur le fonctionnement à plus haute puissance :

La puissance à la sortie de l'oscillateur est déterminée par la puissance intra-cavité et le coupleur de sortie. Pour un fonctionnement en régime impulsionnel, la puissance intra-cavité doit être suffisamment forte pour induire un effet Kerr suffisant mais pas trop élevée pour ne pas déstabiliser la cavité. Si l'on veut augmenter la puissance de sortie, ce qui est favorable pour réaliser des conversions de fréquences par effets non-linéaires (doublement de fréquence, redressement optique...), il faut donc augmenter la transmission du coupleur de sortie pour pouvoir augmenter la puissance de pompe et donc maintenir l'oscillateur dans sa zone de fonctionnement.

Nous disposons d'un coupleur de sortie de plus forte transmission ($T \approx 35\%$ à 850 nm) et notre laser de pompe peut délivrer une puissance de 10 W. Nous espérons ainsi pouvoir obtenir des impulsions toujours aussi courtes avec une puissance moyenne de l'ordre de 1 W. Cette configuration permettrait sans doute de réaliser des expériences de génération d'impulsions terrahertz dans une gamme de longueur d'onde variant entre 1 et 10 μm ^{[15],[16]}.

3. Obtention de l'harmonique d'ordre 2.

Pour les métaux nobles, l'absorption du rayonnement infrarouge est due aux électrons libres (absorption intrabande) et dépend peu de la fréquence de ce rayonnement. A l'inverse, l'étude de la résonance plasmon de surface dans les nanoparticules d'argent, qui contient de nombreuses informations sur la dynamique électronique, demande des impulsions dans le bleu autour de 3 eV. Le laser Ti : Saphir est bien adapté à ces études car cette longueur d'onde correspond à la zone obtenue par doublement de fréquence à partir du train d'impulsions délivré par l'oscillateur.

a. Génération d'impulsions femtosecondes dans le bleu.

La génération de seconde harmonique est réalisée dans un cristal de BBO (béta-borate de baryum, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$). Ce matériau présente une forte non linéarité, est transparent de 2 μm à 220 nm et résiste très bien aux contraintes thermiques. C'est un cristal uniaxe négatif ($n_E < n_O$) à forte biréfringence, permettant de réaliser les conditions d'accord de phase pour une large gamme de fréquences. La dispersion des indices dans le domaine de longueur d'ondes utilisées correspond assez bien à la formule de Sellmeier :

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{C + \lambda^2} + D\lambda^2 \quad (2.11)$$

Les valeurs des différents coefficients pour les ondes ordinaire et extraordinaire sont^[18] :

	A	$B (\mu\text{m}^2)$	$C (\mu\text{m}^2)$	$D (\mu\text{m}^{-2})$
n_o	2,7405	0,0184	-0,0179	-0,0155
n_E	2,3730	0,0128	-0,0156	-0,0044

Tableau II-3 : Coefficients de la loi de dispersion des indices ordinaire et extraordinaire du BBO.

La génération du second harmonique est réalisée dans une configuration de type I ; l'onde fondamentale est l'onde ordinaire (O) et l'onde harmonique correspond à la polarisation extraordinaire (E), d'où la condition d'accord de phase :

$$2\vec{k}_o(\omega) = \vec{k}_E(2\omega) \Leftrightarrow n_o(\omega) = n_E(2\omega). \quad (2.12)$$

La surface du cristal est déterminée par la donnée de deux angles θ et φ qui définissent la direction de propagation dans le repère des axes principaux du cristal (où z est l'axe optique). On déduit de (2.12) que l'accord de phase de type I est alors réalisé pour^[20]:

$$\frac{1}{n_o^2(\omega)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_E^2(2\omega)} \quad (2.13)$$

On coupe le cristal avec un angle $\theta = 27,5^\circ$ de sorte que l'accord de phase soit réalisé pour une incidence normale autour de $\lambda = 850$ nm. En jouant légèrement sur l'orientation du cristal, on pourra alors réaliser l'accord de phase pour les longueurs d'onde avoisinantes. On choisit $\varphi = 0$ pour maximiser le coefficient non linéaire effectif.

Plusieurs limitations interviennent lors de la conversion de fréquence d'impulsions ultracourtes^[19]. Même lorsque l'accord de phase (correspondant à l'égalité des vitesses de phase) est réalisé, les vitesses de groupe des fréquences ω et 2ω sont différentes (walk-off temporel, lié au retard de groupe $(\frac{d\Phi}{d\omega})_{\omega_0}$ où $\Phi = kz - \omega t$ est la phase de l'impulsion) : ceci peut allonger la durée de la nouvelle impulsion et/ou limiter la conversion si l'épaisseur du cristal est trop importante. Nous avons utilisé un cristal de BBO de 100 μm d'épaisseur pour limiter ces effets et nous avons ajouté une ligne de prisme en silice fondue pour recomprimer les impulsions à 2ω dans le bleu (*Figure II-10*). Pour générer ces impulsions, environ 70 % du faisceau fondamental est sélectionné et on tourne sa polarisation pour la rendre verticale grâce à une lame $\lambda/2$ d'ordre 0 à 850 nm ; puis, ce faisceau est focalisé dans le cristal avec une len

tille en silice de 5 cm de distance focale. L'harmonique, polarisé horizontalement, est recollimaté avec une lentille similaire, comme indiqué sur la *Figure II-10*.

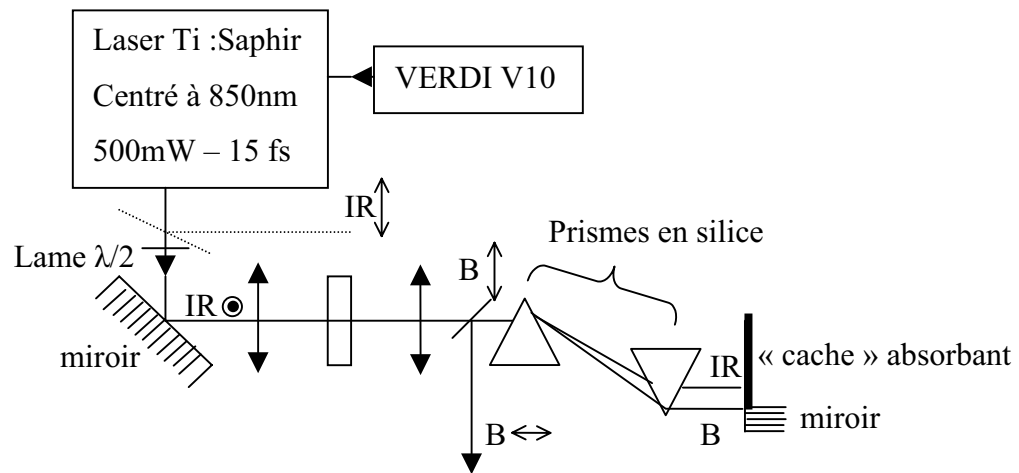


Figure II-10 : Génération d'impulsions bleues par doublage de fréquence avec un cristal non-linéaire de BBO. Les polarisations des faisceaux sont également indiquées.

b. Résultats expérimentaux.

Nous avons utilisé le spectre de rayonnement infrarouge présenté sur la *Figure II-9*. Pour caractériser les impulsions créées par doublage de fréquence, les méthodes d'auto-corrélation habituelles par génération d'harmonique deux ne peuvent être utilisées car la condition d'accord de phase ne peut être satisfaite dans ces gammes de longueurs d'onde (tout au moins sur l'ensemble de la gamme). Nous avons donc mesuré la durée des impulsions en réalisant la somme de fréquences $IR + B \rightarrow UV$. Cette génération d'harmonique trois ($\omega + 2\omega = 3\omega$) est réalisée dans un cristal de BBO en utilisant à nouveau une configuration d'accord de phase de type I :

$$n_0(\omega) + 2n_0(2\omega) = 3n_E(\omega) \quad (2.14)$$

qui correspond à un angle de coupe $\theta = 40,8^\circ$ pour une onde fondamentale à 850 nm. En supposant une forme temporelle gaussienne, la durée des impulsions bleues est d'environ 18 fs et la puissance disponible au niveau de l'échantillon (après double passage dans le compresseur) est au maximum de 8 mW. Notons que cette corrélation croisée correspond à la résolution du système expérimental dans le cas de la spectroscopie femtoseconde à deux couleurs (excitation réalisée dans l'infrarouge et le sondage dans le bleu ou inversement).

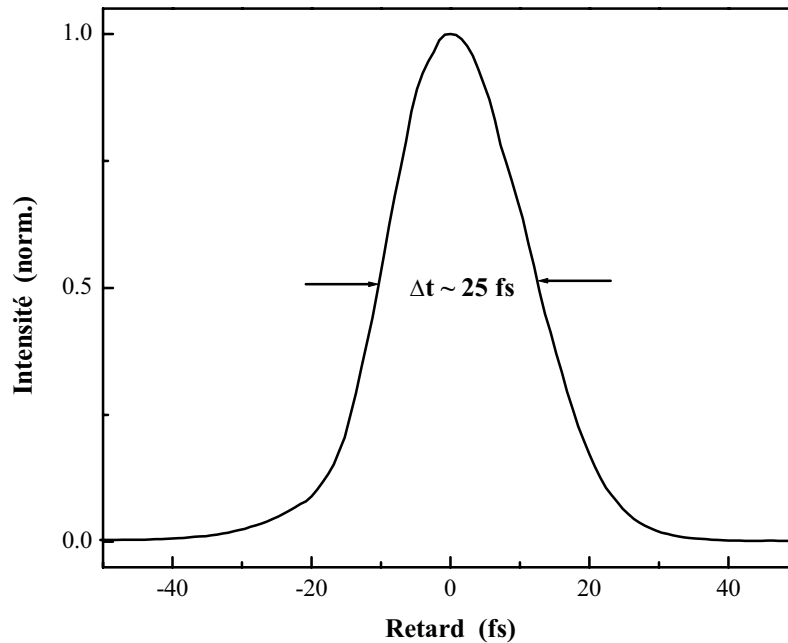


Figure II-11 : Corrélation croisée infrarouge/bleu ($IR+B = UV$) réalisée dans des conditions moyennes d'utilisation au niveau de l'échantillon. La durée Δt est la largeur à mi-hauteur de la corrélation croisée. En supposant un profil en « sech. », la durée des impulsions IR est de ~ 15 fs et celle des impulsions bleues de ~ 18 fs.

III- Présentation des échantillons utilisés.

Les études ont été réalisées sur différents échantillons de nanoparticules de métaux nobles. Nous allons décrire brièvement ici les différents types d'échantillons que nous avons utilisés et leur technique de fabrication. Toutes ces techniques ont été réalisées par des groupes possédant une expertise dans ce domaine et avec lesquels nous avons établi des collaborations. Ces échantillons sont constitués de particules métalliques quasi sphériques de taille nanométrique ($1 \leq D \leq 30$ nm), dont la signature par diffraction aux rayons X permet de conclure qu'il s'agit de monocristaux^[21]. Leur distribution en taille a été mesurée par imagerie avec une technique de microscopie électronique en transmission (TEM). L'environnement des particules, leur dispersion en taille et, dans une certaine mesure, leurs propriétés optiques, diffèrent suivant les techniques de croissance mises en œuvre. En effet, les propriétés de la résonance plasmon de surface (largeur et fréquence centrale) présentée au Chapitre I dépendent de la nature et de la composition des échantillons ; elles sont donc sensibles à la technique de croissance utilisée et seront donc présentées pour chaque technique mise en place.

1. Synthèse de nanoparticules d'argent.

a. Synthèse par voie thermique.

Les échantillons fournis par *Hoya Corporation* (S. Omi et ses collaborateurs) et l'Université de Nagoya (A. Nakamura et ses collaborateurs) au Japon, comportent des particules d'Ag en faible concentration (10^{-4} en volume) dans une matrice de verre de composition 50BaO-50P₂O₅. Ils ont été obtenus par la technique classique de fusion et traitement thermique^[21]. L'argent est initialement ajouté aux constituants du verre sous forme d'oxyde Ag₂O avec un agent réducteur (SnO). Une fusion rapide (15 min) à haute température (1200 °C) du mélange permet d'obtenir un verre homogène où l'argent se trouve sous forme ionique. Au cours d'un traitement thermique à plus faible température s'effectuent la réduction ($2Ag^+ + Sn^{2+} \rightarrow 2Ag + Sn^{4+}$) et la nucléation. La température et la durée de cette deuxième opération permettent de contrôler la valeur moyenne et la dispersion de la taille des particules. Par cette méthode, on obtient des échantillons dopés par des particules dont la taille moyenne est comprise entre 2 et 20 nm. La dispersion en taille est très bonne, avec un écart quadratique moyen compris entre 5 et 10 % du rayon moyen (*Figure II-12*). L'épaisseur de ces échantillons est de 10 à 15 µm.

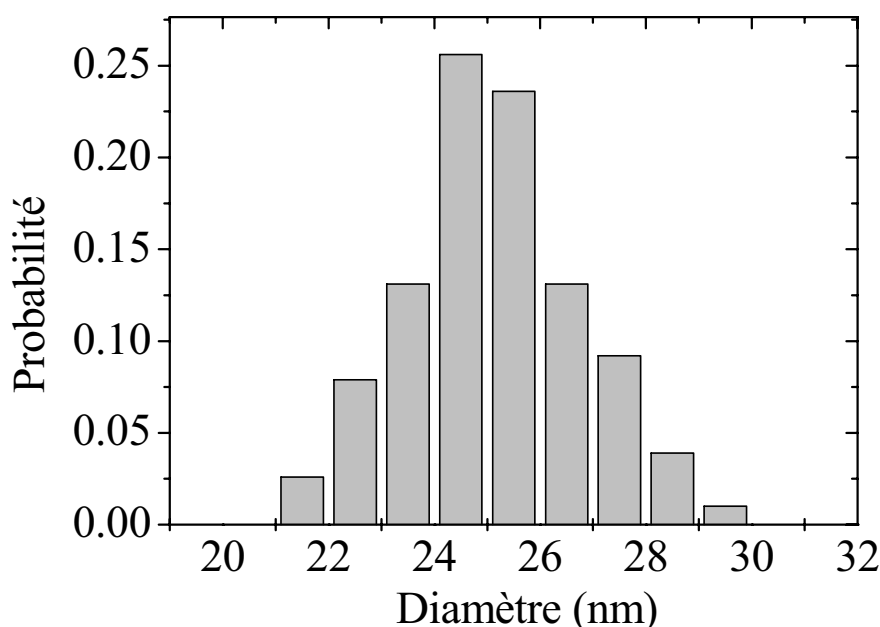


Figure II-12 : Distribution en taille de l'échantillon Ag1015 : nanoparticules d'Ag dans un verre BaP₂O₅. Le diamètre moyen des agrégats est de 24,2 nm et l'écart type de 6 %.

Un spectre d'absorption est présenté sur la *Figure II-13* pour des nanoparticules d'argent de diamètre moyen $D = 24,2$ nm, ainsi que la distribution en taille correspondante mesurée par TEM.

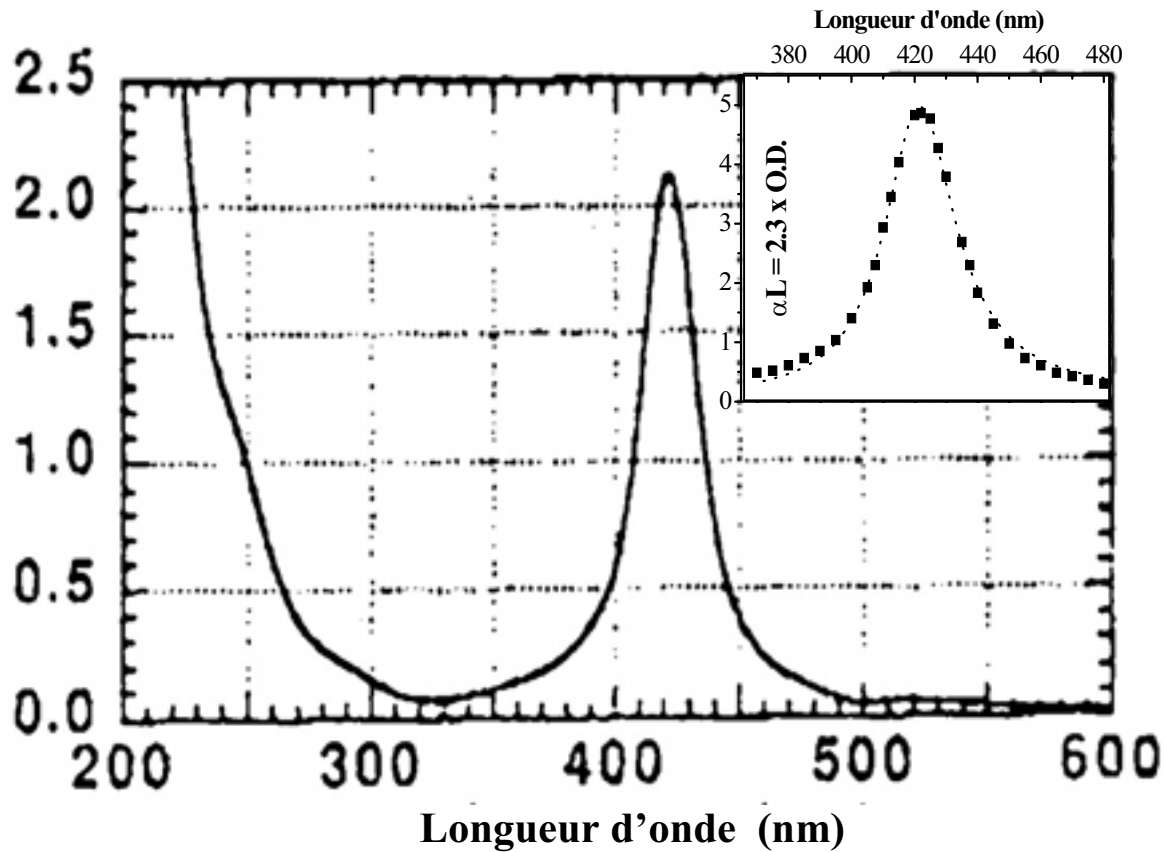


Figure II-13 : Spectre d'absorption linéaire de l'échantillon Ag1015 (nanoparticules d'Ag dans BaP₂O₅) entre 200 nm et 600 nm (a) ; en insert, les pointillés représentent un ajustement par une quasi-lorentzienne (équation 2.15).

Le spectre d'absorption est très bien reproduit en utilisant l'expression générale (1.49) avec les valeurs de la constante diélectrique interbande du milieu massif et où le facteur g décrivant l'amplitude des interactions électrons/surface est utilisé comme paramètre. Dans le cas de l'argent, une description de l'absorption au voisinage de la résonance plasmon de surface par une quasi lorentzienne de la forme :

$$\alpha L = A \frac{\omega^2 \Omega_{R\gamma}'^4}{(\omega^2 - \Omega_R^2)^2 + \left(\frac{\Omega_{R\gamma}'^2}{\omega}\right)^2} \quad (2.15)$$

peut également être réalisée avec $\gamma'_R = \gamma_0 + \frac{gV_F}{R}$

$$\text{et} \quad \Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\varepsilon_m}} \quad (2.16)$$

Pour différentes valeurs de la taille moyenne, on constate que la position de la résonance ne varie que faiblement, en accord avec le modèle du Chapitre I ($\hbar\Omega_R \approx 2,95$ eV). La largeur de cette résonance augmente fortement lorsque le rayon des particules diminue, en accord qualitatif avec l'expression (2.15) avec $\hbar\gamma'_R = 200$ meV pour $D = 24$ nm et $\hbar\gamma'_R = 460$ meV pour $D = 6$ nm. La largeur réelle est plus importante que celle prévue par la théorie ($\hbar\gamma'_R = 380$ meV pour $D = 6$ nm et $g = 1$), cet effet pouvant être attribué soit à des interactions électrons/surfaces plus importantes (« amortissement chimique »)^{[22], [23]}, soit à des fluctuations locales de ε_m et donc de Ω_R , c'est-à-dire un élargissement inhomogène.

b. Échantillons obtenus par co-déposition.

Ces échantillons sont fabriqués par le *Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire* (E. Cottancin, M. Pellarin et M. Broyer) de l'Université de Lyon I. Ils sont obtenus par co-déposition des agrégats et de la matrice sur un substrat de suprasil^{[24], [25], [26]}. Le métal est évaporé par focalisation d'un faisceau laser sur un barreau d'or ou d'argent et la condensation s'effectue dans une atmosphère de gaz rare dont la température et la pression déterminent la taille moyenne des particules et leur distribution. A la sortie de l'enceinte, ce gaz joue le rôle de gaz porteur et permet d'obtenir un jet directionnel d'agrégats. Si l'énergie par agrégat est suffisamment faible, le dépôt sur le substrat s'effectue sans destruction et les agrégats obtenus dans la phase de condensation seront récupérés tels quels sur le substrat (méthode LECBD, *Low Energy Cluster Beam Deposition*). La matrice (Al_2O_3 , pour les échantillons dont nous avons disposé) est évaporée par bombardement d'une cible à l'aide d'un faisceau d'électrons et est déposée simultanément aux agrégats. Cette méthode fournit des échantillons dont la matrice est le plus souvent poreuse, ce qui introduit une dispersion inhomogène des caractéristiques optiques. Cette méthode d'évaporation et de condensation ne permet pas de produire des agrégats de grandes tailles ; les diamètres moyens sont compris entre 2 et 6 nm avec une dispersion en taille de l'ordre de 20 %. Le spectre d'absorption linéaire et la distribution en taille d'un échantillon obtenu par cette méthode sont présentés sur la *Figure II-14*.

A l'inverse des échantillons obtenus par voie thermique, il n'est pas possible de reproduire le spectre d'absorption mesuré avec une quasi-lorentzienne. La largeur de raie, de l'ordre de 1,4 eV est plus importante que celle observée pour les échantillons précédents (en tenant compte de la réduction de taille). Cet effet a été attribué à la porosité de la matrice (fluctuation d'environnement des particules). Au niveau microscopique, chaque particule peut avoir un environnement très différent, l'une pouvant être bien incorporée dans l'alumine et « voir » une constante diélectrique effective élevée, tandis qu'une autre peut se trouver dans une zone « creuse » et « voir » une constante diélectrique effective plus faible. La fréquence de la résonance plasmon de surface étant reliée à la constante diélectrique de la matrice (2.16), il en résulte une dispersion de la position de la RPS et donc un élargissement inhomogène de la raie de résonance observée globalement. La fréquence centrale de cette résonance (423,5 nm) correspond à la valeur estimée à partir de (2.16) en utilisant la valeur moyenne de l'indice mesurée par ellipsométrie ($n_m = 1,6$)^[27]. Grâce à des mesures combinées de type *alpha step* (détermination de l'épaisseur totale de la couche dopée) et RBS (rétrodiffusion Rutherford d'ions He⁺) pour la détermination de la quantité de matière et de la composition, on peut estimer la porosité à 45 % environ^[27]. En utilisant le modèle de Bruggeman^[28], cette valeur conduit à un indice moyen de 1,65 contre 1,75 pour l'alumine cristalline autour de 400 nm, en accord avec la valeur mesurée. Des échantillons de nanoparticules d'or dans une matrice d'alumine ont également été obtenus par cette méthode et présentent des caractéristiques générales similaires.

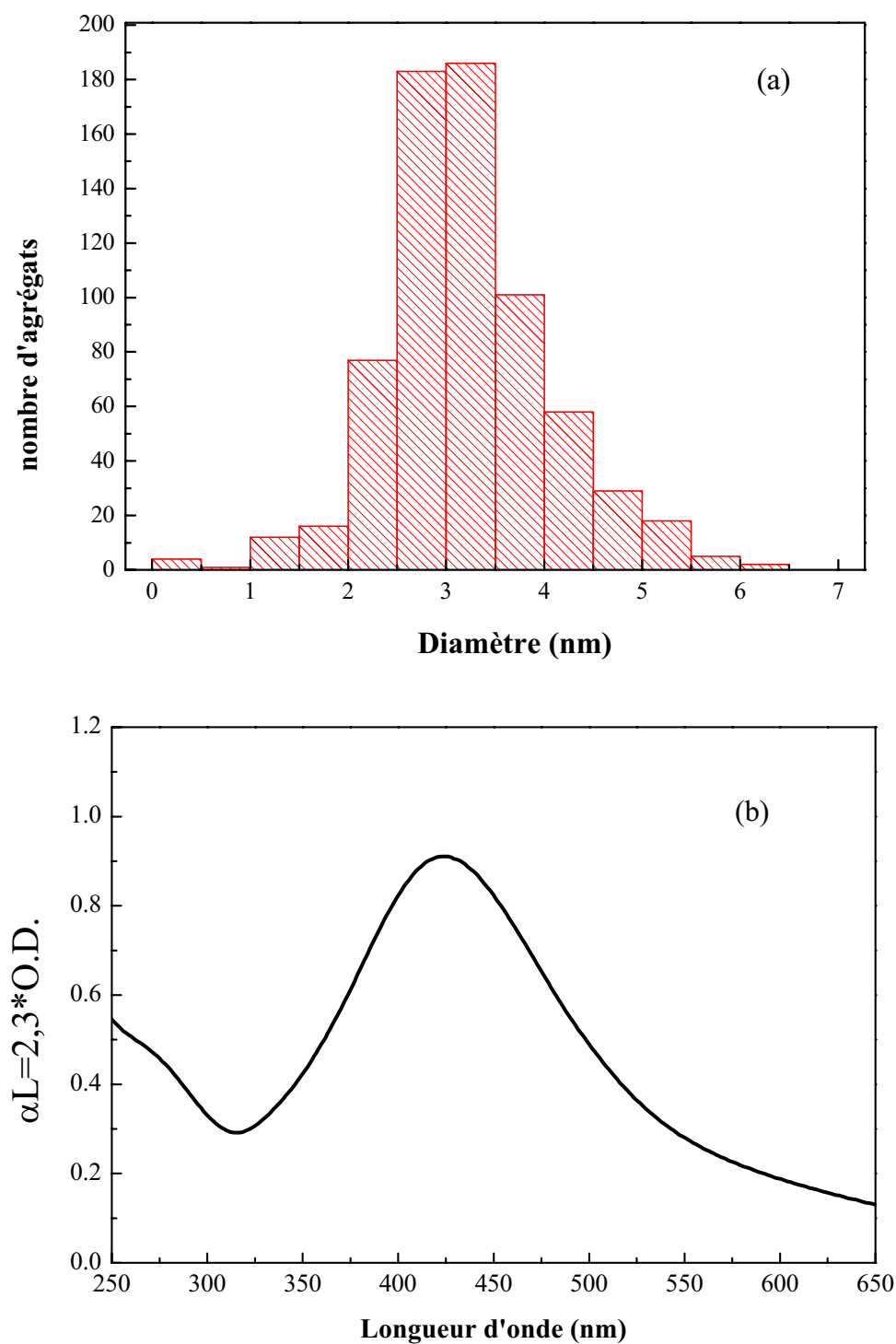


Figure II-14 : (a) Histogramme de la distribution en taille de l'échantillon AgAl1bis de nanoparticules d'argent obtenu par co-déposition d'agrégats d'argent et de matrice d'alumine. Le diamètre moyen est 3,2 nm et l'écart type 20 %. (b) Spectre d'absorption linéaire du même échantillon.

2. Echantillons de nanoparticules de Cuivre.

a. Synthèse par co-déposition à chaud.

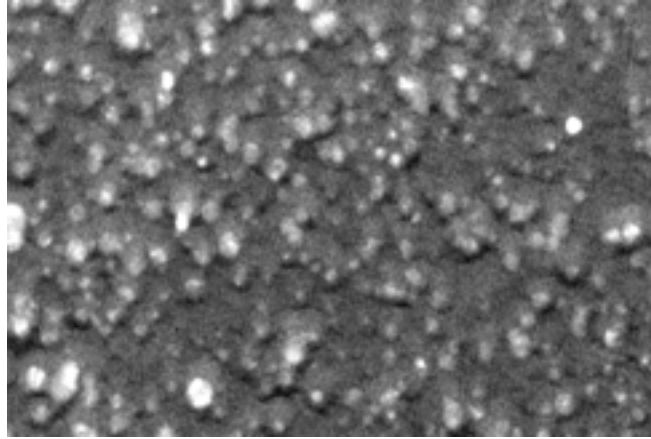


Figure II-15 : Photo TEM d'un échantillon de nanoparticules de Cuivre synthétisées par co-déposition.

Les échantillons de nanoparticules de cuivre sont fabriqués suivant la méthode LECBD avec co-déposition d'alumine sur un substrat de silice (voir § III-2). Le dépôt est réalisé à chaud pour éviter l'oxydation. Cette méthode fournit des agrégats relativement petits (le diamètre D varie entre 1,5 et 5 nm).

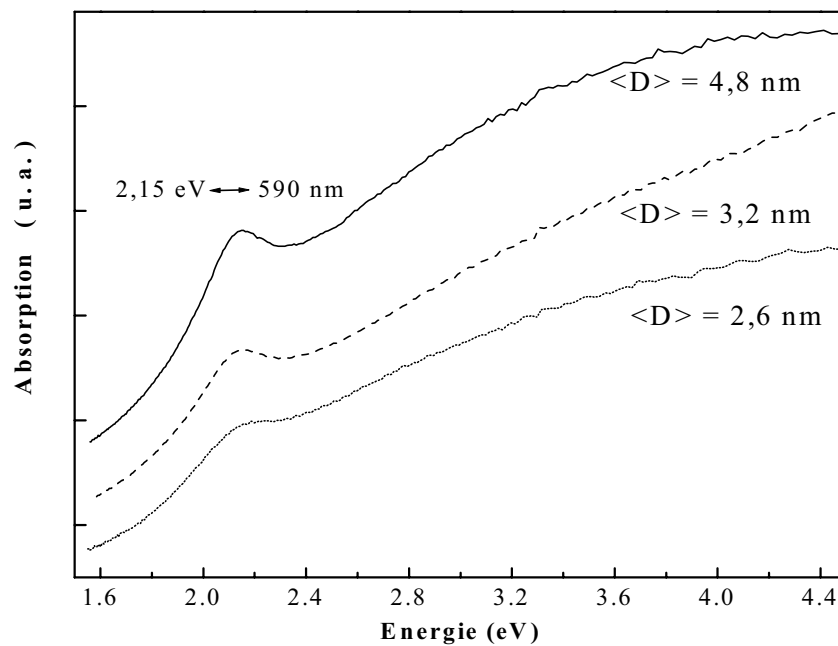


Figure II-16 : Spectres d'absorption expérimentaux d'échantillons d'agrégats de Cuivre de différents diamètres.

Les spectres d'absorption présentent une résonance plasmon de surface (RPS) autour de 2,1 eV en accord avec les estimations théoriques (*Figure II-16*). Comme dans le cas de l'or, elle se situe au voisinage du seuil des transitions interbandes et se superpose partiellement à celle-ci.

b. Synthèse par Sol/gel.

Nous avons utilisé d'autres échantillons de nanoparticules de cuivre obtenus par une méthode de type sol/gel, qui permet de réaliser des agrégats de plus grande taille, jusqu'à $D = 10$ nm pour nos échantillons synthétisés par B. Canut au LPMCN de l'université Lyon I. Les procédés sol-gel représentent une approche relativement récente de la chimie minérale et de la chimie du solide qui consiste à obtenir une phase solide par polymérisation à température ambiante de précurseurs moléculaires en solution (voie chimie douce) plutôt que par chauffage réactif de poudres (voie céramique). Le procédé de dépôt utilisé est le trempage (dip-coating). Dans cette méthode, les matériaux composites (nanoparticules de cuivre dispersées dans la silice) sont préparés en plongeant une pièce de silice dans une solution de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), CuNO_3 , H_2O , HNO_3 , *n*-propanol ($\text{C}_3^{\text{n}}\text{H}_7\text{OH}$), et *i*-butanol ($\text{C}_4^{\text{i}}\text{H}_9\text{OH}$). Les échantillons sont alors d'abord séchés à l'air, à 60°C et traités à 550°C pour brûler les composés organiques. Puis ils sont recuits dans une atmosphère hydrogénée (5 % H_2 – 95 % N_2) car les nanoparticules ne se forment qu'en milieu réducteur. Le traitement à chaud est capital pour obtenir des nanoparticules, dont la signature est l'apparition de la RPS dans le spectre d'absorption (*Figure II-17*). Après synthèse, il faut également prendre soin d'éviter le contact prolongé avec l'air car les nanoparticules s'oxydent en Cu_2O , ce qui se traduit par une évolution du spectre d'absorption (*Figure II-17*).

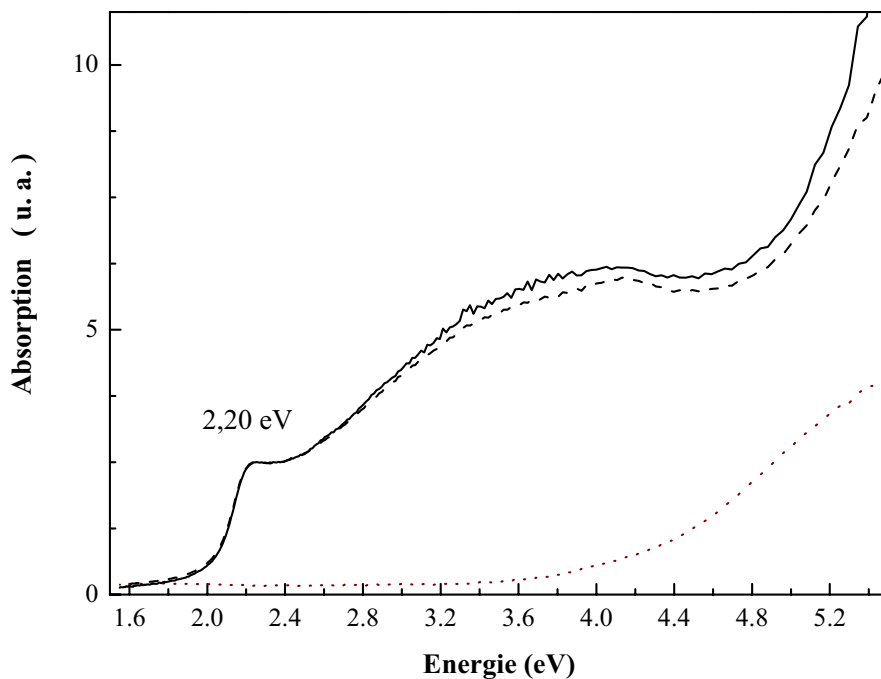


Figure II-17 : Spectre d'absorption d'un échantillon de nanoparticules de Cu de diamètre estimé $D = 6$ nm dans SiO_2 synthétisées par technique Sol/gel les jours J (trait plein) et J+2 (trait tireté). La ligne pointillée indique l'absorption du même échantillon avant recuit. L'absence de résonance indique qu'il ne contient pas de nanoparticules.

3. Synthèse de nanoparticules de Nickel.

Nous avons disposé d'agrégats de nickel dans une matrice de silice synthétisés au LASIM par une technique de co-déposition (voir § III-2). Cette même technique sera utilisée pour obtenir des agrégats bimétalliques Au/Ag et Ni/Ag (Chapitre IV). Comme pour le cuivre, le dépôt à chaud est essentiel, l'effet de l'oxydation sur les spectres d'absorption des échantillons étant visible (Figure II-18 et II-19). La résonance autour de 3,5 eV est peu marquée. Nous pouvons donner deux raisons à cela : tout d'abord, comme présenté au chapitre I, la RPS est moins visible dans le nickel que dans les métaux nobles. D'autre part, la méthode de synthèse utilisée conduit à l'utilisation d'une matrice poreuse et donc à des fluctuations d'environnement. Elles introduisent des changements de la fréquence de résonance et donc un élargissement inhomogène. La résonance s'estompe après quelques jours du fait de l'oxydation. Nous contrôlerons cet effet en vérifiant le spectre d'absorption (Figure II-19).

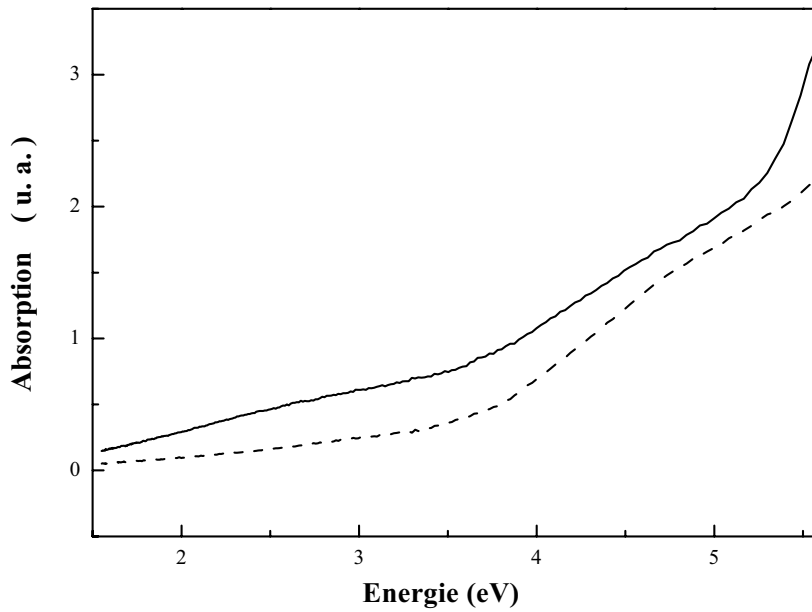


Figure II-18 : Spectre d'absorption d'échantillons contenant des nanoparticules de Ni dans une matrice SiO_2 synthétisés à 400°C (trait plein) et 25°C (trait pointillé).

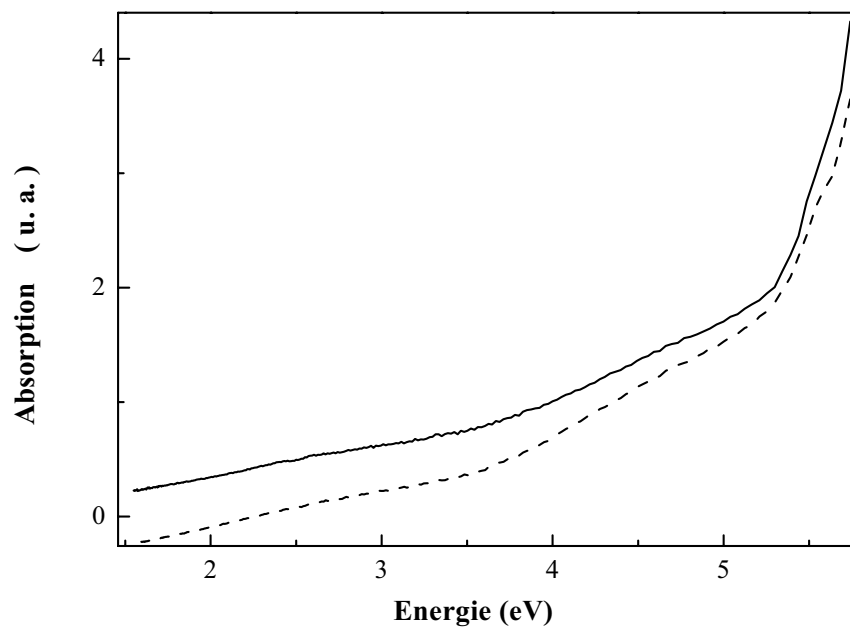


Figure II-19 : Spectres d'absorption d'agrégats de nickel dans une matrice de silice synthétisés à 400°C . L'effet du vieillissement est contrôlé par la faible évolution entre les jours J de synthèse (trait plein) et $J+2$ (pointillé).

Conclusion.

La plupart des propriétés physiques des milieux métalliques sont déterminées par les électrons de conduction et leurs processus d'interaction. Ceux-ci se déroulent sur des échelles de temps de quelques femtosecondes à quelques picosecondes. Nous disposons donc d'un système expérimental très performant pour étudier ces phénomènes : avec des impulsions d'environ 15 fs à 860 nm et 430 nm et un excellent rapport Signal à Bruit (qui permet de mesurer des variations de transmission relative $\Delta T/T$ de quelques 10^{-7}), nous l'avons utilisé pour étudier les propriétés d'un gaz d'électrons hors équilibre dans les métaux et les nanoparticules métalliques (Chapitre III). Nous avons également mesuré l'influence du confinement (réduction de la taille) et de la structure (agrégats bimétalliques) sur les échanges d'énergie électrons-réseau (Chapitre IV). Par ailleurs, les très bonnes sensibilité et résolution temporelle de notre système nous ont permis de réaliser les premières détections cohérentes de modes de vibrations locaux dans des verres (silice notamment, Chapitre V).

**DYNAMIQUE AUX TEMPS COURTS :
GAZ D'ELECTRONS HORS
EQUILIBRE DANS L'ARGENT**

Introduction.

L'absorption d'une impulsion de pompe de 15 fs permet de créer très rapidement une distribution électronique hors équilibre, en un temps beaucoup plus court que celui de l'établissement d'une température électronique ou des échanges d'énergie électrons-réseau. Il est alors possible d'étudier les propriétés d'un système hors équilibre et sa relaxation via les modifications des propriétés optiques du matériau, c'est-à-dire en suivant l'évolution de la transmission ou de la réflexion à l'échelle femtoseconde. Les métaux nobles sont des systèmes privilégiés pour ces études car ils sont assez simples à modéliser en terme de structure de bande. C'est pourquoi ils ont déjà été le sujet de plusieurs travaux expérimentaux et théoriques^[1]. Parmi eux, l'argent est particulièrement intéressant : il permet en effet un bon découplage des phénomènes observés et sera donc notre sujet d'étude principal.

Des études résolues en temps ont déjà été menées, notamment l'étude des échanges électrons-réseau (aux temps longs, c'est-à-dire pour des retards supérieurs à 1 ps) et de la thermalisation électronique : par des mesures de photoémission et de changements des propriétés optiques, l'établissement d'une température électronique T_e en quelques centaines de femtosecondes a été démontré. Pour des temps plus courts, la distribution électronique n'est donc plus du type Fermi-Dirac. Nous allons étudier sa dynamique. Nous nous intéresserons tout d'abord au couplage des électrons avec la lumière et à la modification éventuelle du processus d'excitation due à l'existence d'un mode collectif (résonance plasmon de surface). Nous étudierons ensuite deux aspects du gaz d'électrons hors équilibre :

i. sa réponse optique proche-infrarouge dans un film et des nanoparticules d'argent et l'applicabilité du modèle de Drude aux premiers instants.

ii. les pertes d'énergie du gaz électronique.

I- Principe de l'étude.

1. Mise hors équilibre du gaz d'électrons.

Le mécanisme d'excitation des électrons de conduction, commun à toutes les expériences que nous avons réalisées, est fondé sur l'absorption d'une impulsion femtoseconde de fréquence inférieure à celle des transitions interbandes, afin de n'avoir qu'une absorption intrabande : le nombre d'électrons de la bande de conduction est alors constant et seule leur distribution est modifiée. Ceci nous permet de nous affranchir des effets de recombinaison électron/trou qui apparaissent lors d'une excitation interbande et qui, bien que très rapides (~ 30 fs ^[2]), pourraient influencer nos mesures de dynamique de thermalisation du gaz électronique.

L'interaction électron-lumière est tout d'abord cohérente, l'onde électromagnétique induisant un mouvement forcé des électrons. La perte de cohérence est due aux collisions électroniques et est associée à un mécanisme de type relaxation de Landau que nous discuterons au § III. Cette relaxation étant rapide (< 10 fs), pour la plupart des études, nous pouvons négliger l'étape cohérente et ne considérer que le résultat de la relaxation. En considérant une excitation quasi-instantanée, on peut schématiser l'effet d'une impulsion laser sur la distribution électronique selon :

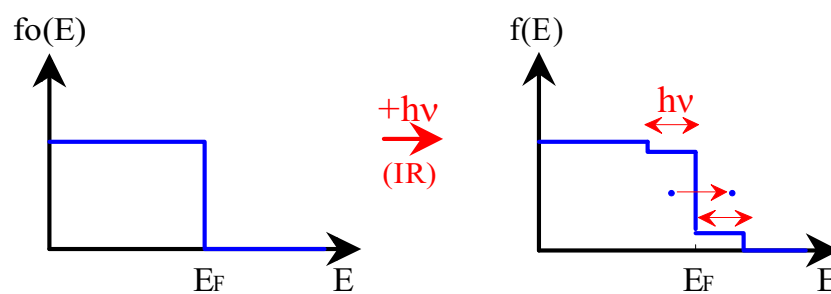


Figure III-I : Allure de la distribution électronique avant et après excitation intrabande dans l'hypothèse d'une excitation instantanée ; $h\nu$ est l'énergie des photons de pompe.

De façon plus réaliste, si l'on tient compte de la durée finie des impulsions, on doit aussi considérer la relaxation électronique pendant le processus d'excitation. On peut calculer l'évolution temporelle de la distribution électronique par le modèle numérique présenté au

chapitre I. Elle est présentée sur la *Figure III-2* pour une impulsion de pompe d'une durée de 20 fs centrée à 860 nm et en utilisant un paramètre de réduction de l'écrantage $\beta = 0,73$. Celui-ci a été déterminé en comparant les résultats expérimentaux et théoriques de changement de transmission au seuil des transitions interbandes ^[3].

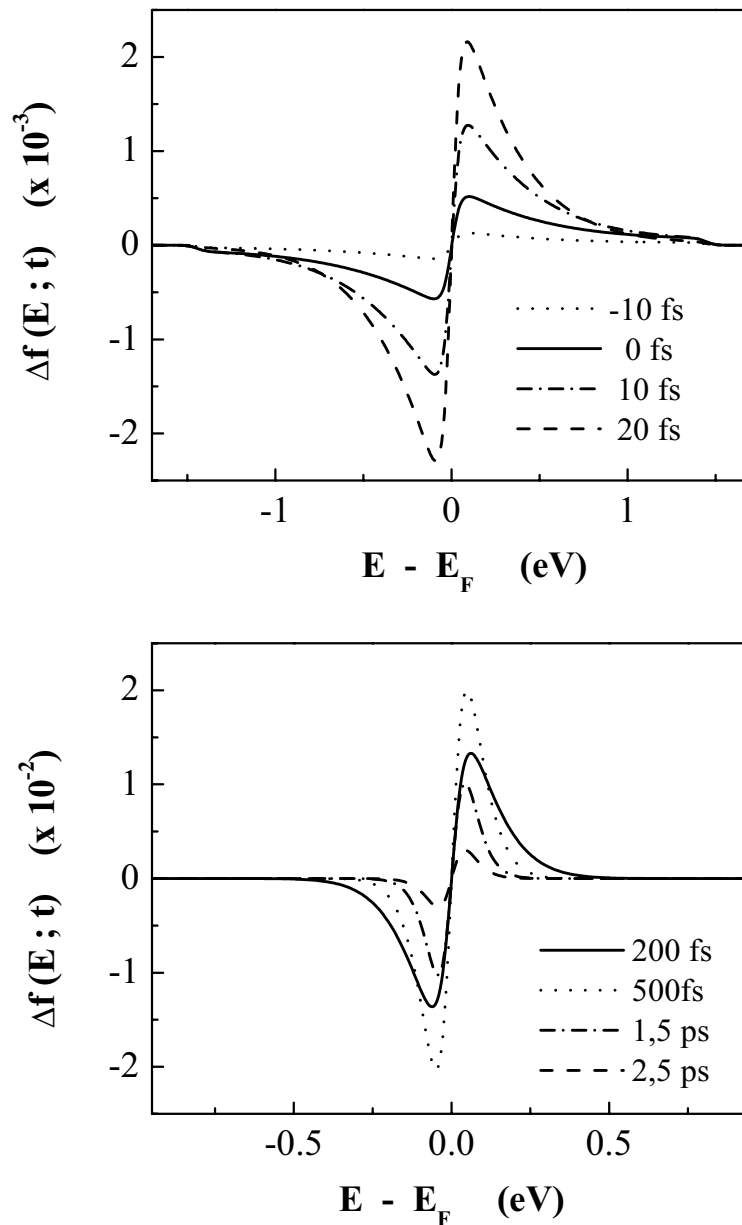


Figure III-2 : Simulation numérique de l'évolution temporelle de la distribution électronique dans l'argent pour une impulsion de pompe de 20 fs et une énergie par photon de 1,5 eV. L'amplitude de l'excitation correspondrait, dans une situation thermalisée, à $T_{exc} = 370$ K ($\Delta T_e \approx 75$ K).

Aux temps courts, la distribution est fortement athermale, avec une augmentation de l'amplitude Δf pendant les 20 premières femtosecondes, traduisant la durée des impulsions de pompe. Toutefois, les états électroniques éloignés du niveau de Fermi sont moins perturbés que pour une excitation instantanée à cause de la relaxation très rapide des électrons et trous fortement hors équilibre (environ 1,5 fs pour $|E - E_F| \approx 1$ eV). Leur relaxation redistribue l'énergie avec une forte augmentation du changement d'occupation pour les niveaux proches de l'énergie de Fermi. Sur des temps longs, les changements de la distribution électronique vont alors se localiser au voisinage du niveau de Fermi : sur quelques centaines de femtosecondes, on observe la thermalisation interne du gaz d'électrons et sa perte d'énergie vers le réseau ; puis, sur quelques picosecondes, la distribution quasi-thermalisée se refroidit par transfert d'énergie vers le réseau. L'aspect non thermal de la population électronique apparaît plus directement en portant $f(E)$ sur une échelle logarithmique (Figure III-3). Une distribution de Fermi-Dirac à T_e est alors caractérisée par une variation linéaire de $\ln[f(E)]$ pour les valeurs de E proches de E_F .

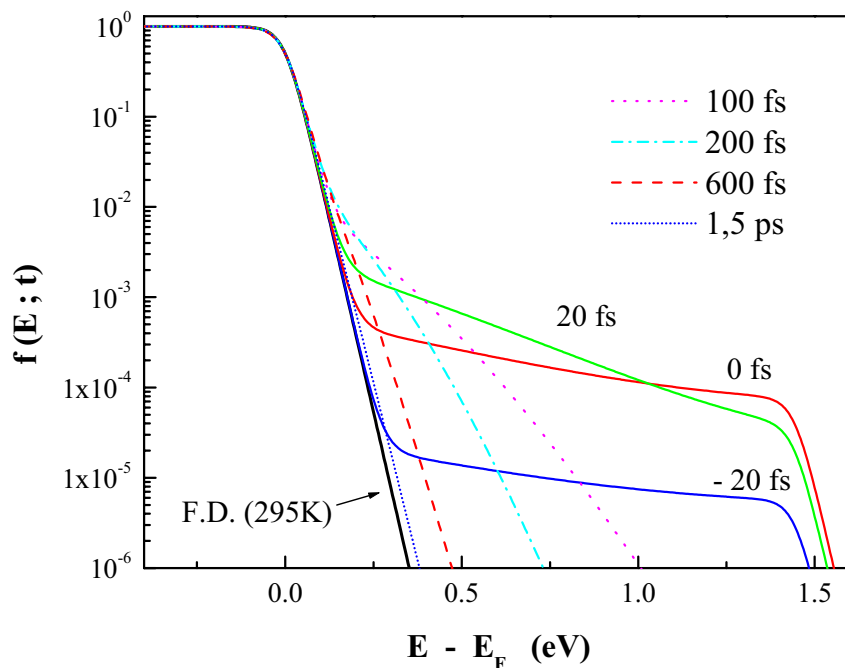


Figure III-3 : Distribution électronique calculée (Figure III-2) sur une échelle logarithmique. La distribution électronique initiale est une Fermi-Dirac à 295 K. Les distributions « thermales » (statistiques de Fermi-Dirac à T_e) correspondent à des droites de pente $-1/k_B T_e$ sur échelle logarithmique.

2. Calcul de l'amplitude de perturbation.

Connaître l'amplitude de perturbation engendrée par l'absorption de l'impulsion de pompe par les électrons du matériau est fondamental pour s'assurer du régime de perturbation dans lequel on place le matériau. Bien que la distribution électronique excitée soit fortement athermale, nous caractérisons son excitation par une température équivalente d'excitation T_{exc} . La relaxation électronique est indépendante du taux d'excitation pour des élévations de température équivalente $\Delta T_{exc} = T_{exc} - T_0 \leq 200-300$ K. Au delà, la modification des nombres d'occupation des états électroniques est suffisante pour modifier les taux de collisions (voir Chapitre I) et donc la cinétique de relaxation. Pour les films et les grosses nanoparticules, on peut raisonner en terme de densité d'énergie et de capacité volumique. Par contre, pour les systèmes plus petits, il faut considérer le nombre de photons absorbés pour déterminer cette température.

a. Cas du film d'argent.

L'amplitude de la perturbation est reliée à la densité d'énergie fournie au gaz électronique :

$$u_{abs} = A \frac{P_p}{f_{rep}} \frac{4}{\pi \Phi_p^2 L} \quad (3.3)$$

où A est le coefficient d'absorption, Φ_p le diamètre de la tache focale, L l'épaisseur du matériau et f_{rep} le taux de répétition du laser. Le nombre d'électrons excités est alors $u_{abs} / \hbar \omega_p$. Typiquement, on a au cours de nos expériences $\Phi_p = 40 \mu\text{m}$ pour une longueur d'onde de 860 nm et une puissance moyenne P_p de 200 mW ($f_{rep} = 80$ MHz).

Pour une statistique de Fermi-Dirac à température T_e , la capacité calorifique spécifique du gaz d'électrons s'écrit (1.9):

$$C_e = \left(\frac{\partial U_e}{\partial T_e} \right)_{n_c} = \frac{\pi^2}{2} k_B n_c \frac{T_e}{T_F} = C_0 T_e \quad (3.4)$$

où n_c est la densité d'électrons et T_F la température de Fermi.

Dans l'argent, on a $C_0 = 65 \text{ J/m}^3 \text{K}^2$ [4], ce qui correspond à une capacité électronique à température ambiante $C_e \approx 1,9 \times 10^4 \text{ J/m}^3 \text{K}$.

Un excès d'énergie fourni au gaz d'électrons détermine donc une élévation de température équivalente $\Delta T_e = T_{exc} - T_0$ avec :

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

d'où

$$T_{exc} = \left(T_0^2 + 2 \frac{u_{abs}}{C_0} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

Dans nos mesures avec un film d'argent ($L = 25$ nm, $A = 2$ %), on trouve typiquement :

Flux d'énergie	$F \approx 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$,
Densité d'énergie absorbée	$u_{abs} \approx 2,5 \text{ J}/\text{cm}^3$,
Température équivalente d'excitation	$T_{exc} \approx 395 \text{ K}$,

ce qui correspond à une élévation de température ΔT_e de 100 K. Le nombre de porteurs mis hors équilibre est alors environ $n_{exc} \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La densité d'électrons dans la bande de conduction étant $n_c \cdot 6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, seule une très faible fraction du gaz électronique ($\sim 10^{-4}$) est mise hors équilibre : on travaille donc bien en régime de faible perturbation.

Après quelques picosecondes, l'énergie fournie au gaz d'électrons est redistribuée sur les modes électroniques et du réseau. Une thermalisation globale à une température T_L légèrement supérieure à la température initiale T_0 est alors réalisée. L'augmentation finale de température est déterminée par la capacité calorifique du réseau $C_L \gg C_e$:

$$\Delta T_L = T_L - T_0 = \frac{u_{abs}}{C_e + C_L} \approx \frac{C_e}{C_L} \Delta T_e \quad (3.6)$$

Pour des températures supérieures à celle de Debye θ_D , C_L est donné par la loi de Dulong-Petit ^[5] (cf (1.13)) et on a, pour l'argent, $\theta_D = 215$ K et $C_L \cdot 2,4 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}$ ce qui donne $\Delta T_L = T_L - T_0 \approx 1$ K bien plus faible que $\Delta T_e \approx 100$ K.

b. Cas des nanoparticules.

Dans des conditions d'excitation similaires à celles présentées pour le film (cf. § I), l'élévation de température dans les nanoparticules peut être bien plus importante, car on ne peut plus aborder simplement le problème en terme de densité d'énergie moyenne. Nous allons discuter le taux d'excitation pour des nanoparticules de diamètre $D = 26$ nm et $D = 3,2$ nm qui correspondent à nos échantillons d'argent de plus grande et de plus petite taille.

Si A est le coefficient d'absorption de l'échantillon et p sa fraction volumique en métal, le nombre moyen de photons \bar{N} absorbés par particule de volume Ω est :

$$\bar{N} = A \frac{4P_p \Omega}{f_{rep} \pi \Phi_p^2 pL \hbar \omega} \quad (3.7)$$

Pour un flux incident de $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (c'est-à-dire $P_p = 200 \text{ mW}$ et $\Phi_p = 40 \mu\text{m}$) dans l'infrarouge, on obtient le tableau suivant pour deux échantillons de diamètres moyens 26 et 3,2 nm.

Diamètre (nm)	N_c	A (%)	pL (nm)	\bar{N}
26 nm	$5 \cdot 10^5$	0,8	2,1	265
3,2 nm	6600	3,5	8	0,55

Tableau III-1 : Nombre d'électron par particule (N_c), coefficient d'absorption autour de $\lambda = 860 \text{ nm}$ (A), produit de l'épaisseur de l'échantillon par sa concentration volumique en métal (pL) et nombre moyen de photons absorbés par particule (\bar{N}) pour deux échantillons contenant des particules de 26 et 3,2 nm de diamètre pour un flux de $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Pour estimer l'élévation de température induite, nous supposerons que la capacité thermique électronique des particules est le produit de leur volume par la capacité thermique volumique du gaz d'électrons dans le matériau massif. Dans le cas des grosses nanoparticules, le grand nombre de photons absorbés permet d'appliquer la formule (3.5) avec :

$$u_{abs,1N_p} = \frac{\bar{N} \hbar \omega_p}{\frac{4}{3} \pi R^3} \quad (3.8)$$

soit $\Delta T_e = 160 \text{ K}$ pour une longueur d'onde de pompe de 860 nm (1,5 eV). D'après les résultats du § II.4, une telle élévation de température reste dans le domaine de faible perturbation.

En revanche, dans le cas des petites nanoparticules, une estimation utilisant simplement le nombre moyen de photons absorbés par particule n'a plus de signification, car \bar{N} est inférieur à 1. Seules les particules excitées contribuent au signal, l'élévation de température minimale correspondant à l'absorption d'un photon. La densité d'énergie injectée dans une particule prend alors la valeur minimale :

$$u_{abs,1N_p}^{\min} = \frac{\hbar \omega_p}{\Omega} \quad (3.9)$$

Cette absorption correspond cette fois à une élévation de température qui dépend donc très fortement des conditions d'excitation. Pour l'échantillon de nanoparticules d'argent de diamètre 3,2 nm, on dresse le tableau récapitulatif des excitations possibles, en considérant les formules (3.8) et (3.9) et en calculant les variations de température correspondantes :

	Excitation IR	Excitation B
$\hbar\omega_p$	1,5 eV	3 eV
A	1,5 %	100 %
P_p	200 mW	2 mW
Φ_p	40 μm	40 μm
$u_{abs,1N_p}$	157 J/cm ³	1,05 J/cm ³
$u_{abs,1N_p}^{\min}$	17 J/cm ³	35 J/cm ³
ΔT_e	150 K	550 K
ΔT_e^{\min}	20 K	550 K

Tableau III-2 : Elévation de température équivalente lors de l'excitation des nanoparticules de diamètre 3,2 nm avec un faisceau de pompe à 860 nm ou 430 nm.

Il faut souligner le fait que pour de petites nanoparticules, on peut se trouver automatiquement en régime de forte perturbation, même par absorption d'un seul photon. Dans ces conditions, même en utilisant une très faible intensité de pompe, les résultats ne peuvent plus être interprétés dans le cadre d'une faible perturbation. Heureusement, cet effet n'est visible que pour de très petits systèmes. Pour un diamètre de 10 nm, on a en effet $\Delta T_e < 200$ K pour une excitation à 860 nm ou à 430 nm. On se retrouve donc bien en régime de faible perturbation.

3. Suivi optique de la thermalisation du gaz d'électrons.

Nous venons de voir comment réaliser une excitation sélective du gaz électronique par absorption d'une impulsion pompe. Grâce à une seconde impulsion sonde, nous allons pouvoir suivre les changements de propriétés optiques (transmission et réflexion) du matériau dus à la perturbation du gaz d'électrons, c'est-à-dire la modification de la constante diélectrique.

Nous avons vu (Chapitre I) que nous pouvons séparer la constante diélectrique d'un métal en deux termes, représentant respectivement les contributions intrabande et interbande :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{cases} \quad (3.10)$$

Lorsque le gaz d'électrons est excité par l'impulsion laser de pompe, ces deux contributions sont modifiées, ce qui permet d'obtenir des informations complémentaires sur la réponse électronique. Examinons tout d'abord les changements des termes interbandes ε^{ib} . Une modification de la distribution électronique au voisinage du niveau de Fermi va provoquer une modification de l'absorption à cause du principe d'exclusion de Pauli : la perturbation du gaz d'électrons a en effet peuplé des états au dessus du niveau de Fermi et libéré des états en dessous. La probabilité de transition vers ces états initialement occupés est donc favorisée alors que la transition vers les états initialement vides est bien sur abaissée ; en conclusion, l'absorption et donc ε^{ib} sont modifiées.

La thermalisation interne du gaz d'électrons a déjà été étudiée de manière sélective en sondant le système avec une impulsion d'énergie $\hbar\omega_s$ dans l'UV, au seuil des transitions interbandes^{[1],[6],[7]} ($\hbar\Omega_{ib} \approx 4$ eV pour l'argent). Dans ce travail, nous avons utilisé une approche différente avec des impulsions sondes hors résonance dans l'infrarouge proche (IR) $\hbar\omega_s = 1,5$ eV ou le bleu (B) $\hbar\omega_s = 3$ eV. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur le mécanisme d'excitation du milieu et la réponse des électrons hors équilibre. Dans ces conditions, le modèle de Rosei de structure de bande ne peut plus être utilisé (Chapitre I, § IV-6). Nous lui préférons le modèle parabolique avec les bandes de valence d non dispersées (*Figure III-5*). Le changement de la partie imaginaire s'écrit alors (équation 1.77) :

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

Pour une fréquence sonde telle que les transitions interbandes ne sont pas possibles, c'est-à-dire telle que le nombre d'électrons dans la bande de conduction est inchangé à tout instant, la modification de $\varepsilon_2^{ib}(\omega_s)$ sera nulle.

La perturbation s'étalant sur la plus grande gamme d'énergie aux temps courts, pour lesquels Δf est modifiée sur la gamme $[E_F - \hbar\omega_p, E_F + \hbar\omega_p]$ (voir *Figure III-4*). Ces états ne peuvent être sondés que si $\hbar\omega_s + E_F - \hbar\Omega_{ib} > E_F - \hbar\omega_p$ c'est-à-dire :

$$\hbar(\omega_s + \omega_p) > \hbar\Omega_{ib} \quad (3.11)$$

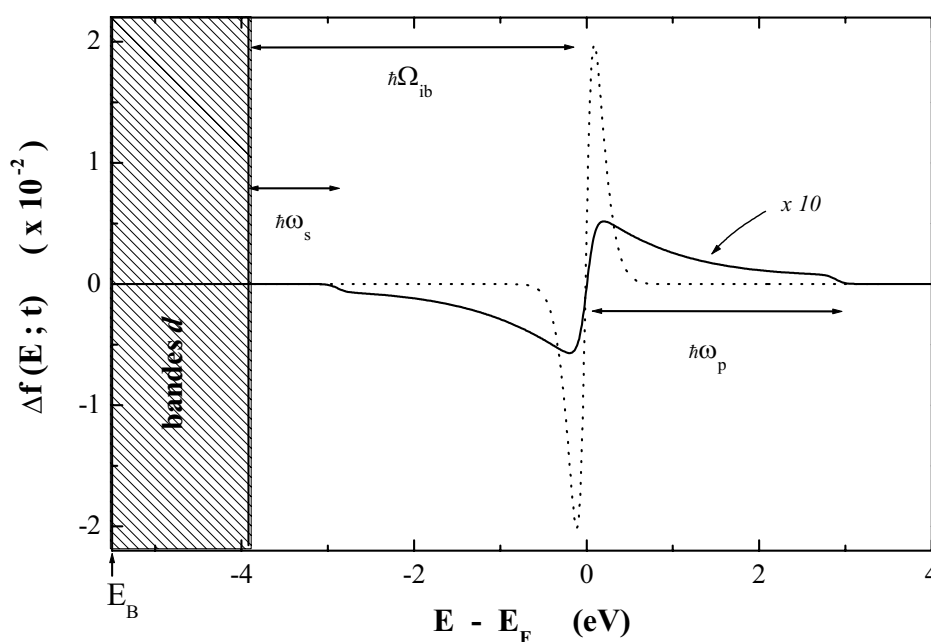


Figure III-4 : Changements de distribution électronique calculés dans l'argent pour une excitation électronique intrabande instantanée (trait plein) et après thermalisation (pointillé) pour une même énergie injectée ($\Delta T_{exc} = 75 K$). $\hbar\Omega_{ib}$ est le seuil des transitions interbandes. Les flèches indiquent une excitation électronique à $\hbar\omega_p \approx 3 eV$ et un sondage hors résonance à $\hbar\omega_s \approx 1,5 eV$.

Dans le cas de l'argent, pour $\hbar\omega_s = \hbar\omega_{IR}$, il est alors possible de « sélectionner » ou non des transitions interbandes transitoires selon la configuration choisie car on a l'inégalité :

$$\hbar\omega_{IR} + \hbar\omega_{IR} < \hbar\Omega_{ib} < \hbar\omega_B + \hbar\omega_{IR} \quad (3.12)$$

Nous pouvons donc réaliser deux types de configuration hors résonance :

- La configuration dégénérée pompe/sonde IR/IR, où les impulsions pompe et sonde sont à la même fréquence.
- La configuration pompe/sonde B/IR ou IR/B, où une impulsion est dans l'infrarouge et l'autre à la fréquence double.

La différence majeure entre ces deux configurations est que la première est strictement hors résonance alors que la seconde permet une ouverture transitoire des transitions interbandes. Cet effet ne va contribuer au signal que sur des temps très courts (de l'ordre de la durée de l'impulsion), lorsque la distribution électronique est fortement athermale. Il sera ainsi possible de mettre en évidence le mécanisme d'excitation.

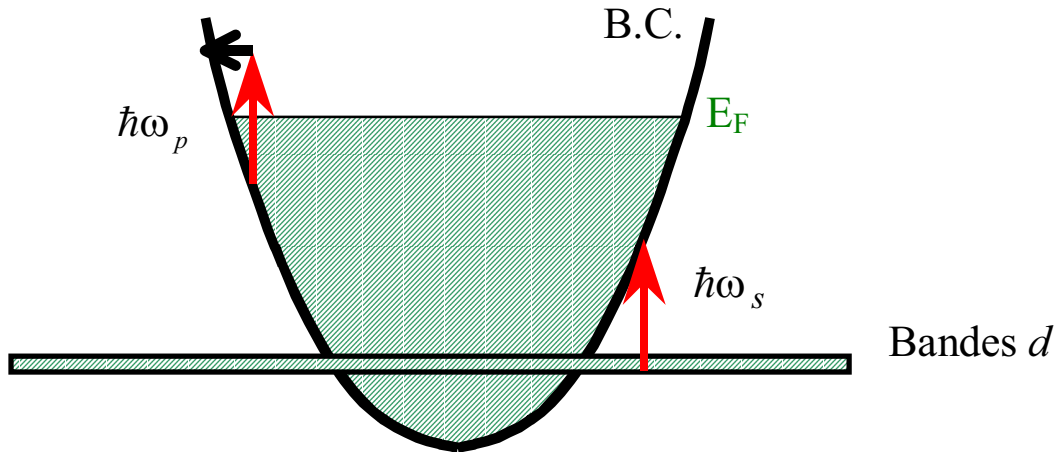


Figure III-5 : Structure de bandes schématique des métaux nobles avec un modèle parabolique pour la bande de conduction et des bandes d non dispersées. $\hbar\omega_p$ et $\hbar\omega_s$ sont les énergies des photons de pompe et de sonde pour une excitation et un sondage hors résonance.

Contrairement à la partie imaginaire, la partie réelle de ε^{ib} dépend de l'absorption sur tout le spectre et sera donc modifiée quelque soit ω_s . On peut calculer $\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$ par la relation de Kramers-Krönig (équation 1.76) :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto - \int \frac{\sqrt{E'} [f(E') - f_0(E')]}{(E' - E_F + \hbar\Omega_{ib}) [(E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})^2 - (\hbar\omega_s)^2]} dE' \quad (3.13)$$

où la sommation sur les fréquences a été remplacée par une sommation sur les énergies finales. En dehors des tout premiers instants (quelques dizaines de femtosecondes), où la distribution est très fortement athermale et où Δf est très étendue, le changement de nombre d'occupation est localisé autour de l'énergie de Fermi (Figure III-2). On peut alors développer l'expression (3.13) en supposant :

$$\begin{cases} (\hbar\omega_s)^2 \ll (\hbar\Omega_{ib})^2 \approx (E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})^2 \\ (E' - E_F) / \hbar\Omega_{ib} \ll 1 \end{cases}$$

On obtient alors :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto \int E' \sqrt{E'} [f(E') - f_0(E')] dE' \equiv \Delta u_e \quad (3.14)$$

en utilisant $\int \sqrt{E'} \Delta f(E') dE' = 0$ (conservation du nombre d'électrons dans la bande de conduction).

Le changement de ε_1^{ib} hors résonance est donc proportionnel à l'excès d'énergie Δu_e du gaz électronique. Il est donc indépendant de la forme précise de la distribution électronique et permet de remonter à la dynamique de l'interaction électrons-phonons (voir Chapitre IV).

La partie intrabande ε^{intra} est également modifiée. En supposant qu'une approche de type Drude peut toujours être utilisée, ce changement est relié à la modification du taux optique de

collision électronique : $\Delta \varepsilon^{intra} = \frac{\omega_p^2}{\omega_s^3} \Delta \gamma$. Pour une sonde hors résonance, c'est ce changement

qui domine le terme $\Delta \varepsilon_2$.

Par ailleurs, pour des conditions de sonde hors résonance, le changement de la partie intrabande de ε_1 est négligeable devant la modification du terme interbande. Ceci a été prouvé expérimentalement en mesurant simultanément $\Delta \varepsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta \varepsilon_2(\omega_s)$ qui sont du même ordre de grandeur. Hors, si l'on utilise l'équation (3.10), on obtient :

$$\Delta \varepsilon_1^{intra}(\omega) \approx \frac{2\gamma}{\omega} \Delta \varepsilon_2^{intra}(\omega) \ll \Delta \varepsilon_2^{intra}(\omega) \quad (3.15)$$

on en déduit donc forcément que :

$$\Delta \varepsilon_1^{intra}(\omega_s) \ll \Delta \varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \quad (3.16)$$

Hors résonance, le changement des parties réelle et imaginaire de ε seront associées à deux mécanismes différents : $\Delta \varepsilon_1$ sera déterminée par la contribution interbande et donnera des informations sur Δu_e , excès d'énergie du gaz électronique. Par contre, $\Delta \varepsilon_2$ reflétera le changement du terme intrabande, sauf aux temps très courts pour une sonde dans le bleu.

II- Cas d'un film d'argent

1. Mesures hors résonance à une et deux couleurs.

Dans l'argent, la longueur d'absorption dans le visible ou le proche infrarouge est d'environ 15 nm. Pour éviter des effets de diffusion de l'énergie dans l'épaisseur du matériau et pour obtenir une excitation homogène, nous avons donc travaillé avec un film d'argent proche de cette épaisseur et donc dit « optiquement mince ». Les *Figures III-6* et *III-7* présentent

des mesures de changement de transmission et de réflexion d'un film de 30 nm dans les deux configurations hors résonance présentées précédemment : excitation dans l'infrarouge proche ou dans le bleu, pour une même sonde dans l'infrarouge.

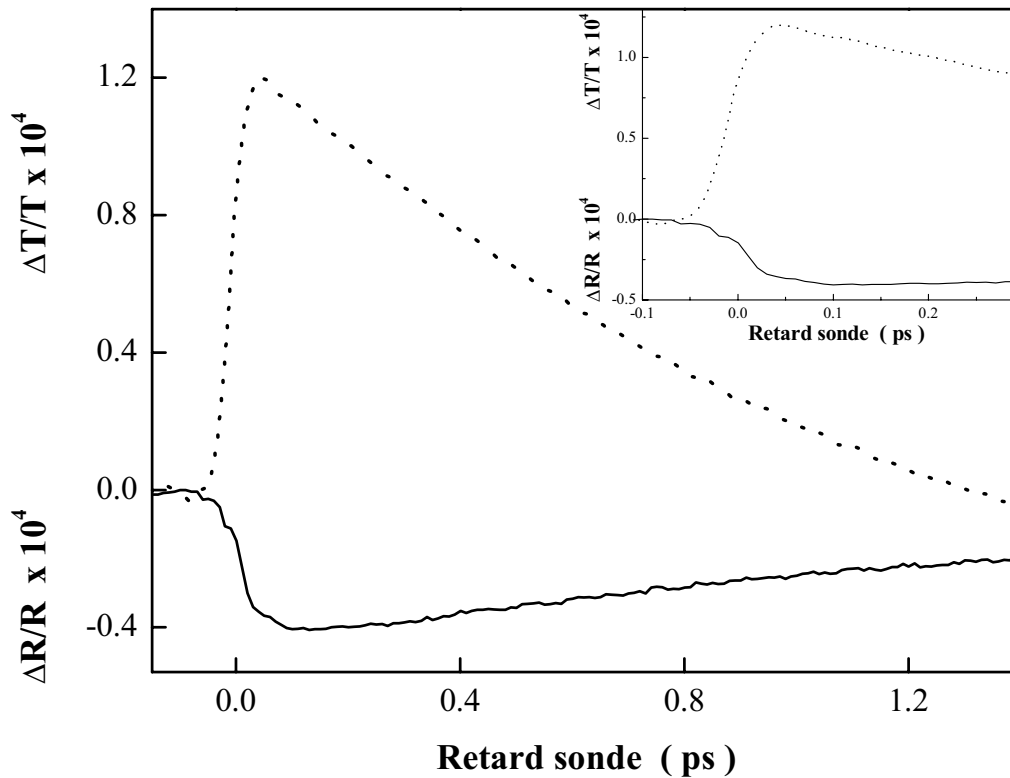


Figure III-6 : Mesures des changements de transmission $\Delta T/T$ (trait pointillé) et de réflexion $\Delta R/R$ (trait continu) dans un film d'argent de 30 nm d'épaisseur en configuration IR/IR. L'insert montre les mêmes courbes sur une échelle de temps plus courte ($-100 \text{ fs} < \tau < 300 \text{ fs}$).

Nous pouvons déjà faire quelques constatations. Lorsque la pompe et la sonde sont dans l'infrarouge (pas de transition interbande), $\Delta T/T$ augmente « instantanément » en suivant l'injection d'énergie dans le gaz électronique (Figure III-6). En revanche, $|\Delta R/R|$ présente une montée lente et atteint son maximum après environ 140 fs. Ces deux comportements sont très différents et indiquent que les origines physiques des deux signaux sont différentes.

La *Figure III-7*, qui présente les mêmes résultats en configuration B/IR, montre aussi que $\Delta T/T$ augmente en suivant l'injection d'énergie. Par contre, l'allure de $\Delta R/R$ dans cette configuration est différente : elle présente une première montée très rapide suivie d'une montée plus lente. La compréhension de l'origine physique de ces réponses nécessite d'extraire les composantes $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ de la constante diélectrique à partir des observables $\Delta T/T$ et $\Delta R/R$ pour pouvoir relier nos observations à des comportements microscopiques de l'échantillon.

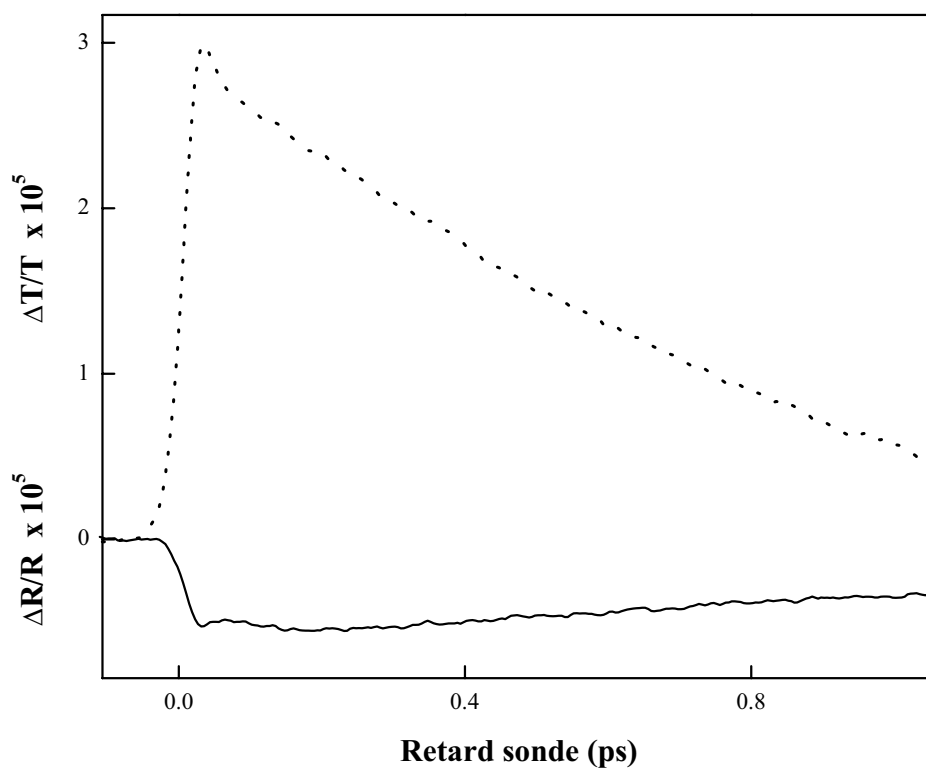


Figure III-7 : Mesures des changements de transmission $\Delta T/T$ (trait pointillé) et de réflexion $\Delta R/R$ (trait plein) dans un film d'argent de 30 nm d'épaisseur en configuration B/IR .

2. Extraction de $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$

En régime de faible perturbation, les changements de transmission et de réflexion sont des combinaisons linéaires des changements de parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique :

$$\begin{cases} \frac{\Delta T}{T}(\omega) = t_1(\omega)\Delta\varepsilon_1(\omega) + t_2(\omega)\Delta\varepsilon_2(\omega) \\ \frac{\Delta R}{R}(\omega) = r_1(\omega)\Delta\varepsilon_1(\omega) + r_2(\omega)\Delta\varepsilon_2(\omega) \end{cases} \quad (3.17)$$

Les coefficients t_i et r_i sont reliés aux coefficients de transmission T et de réflexion R de l'échantillon (éq. 2.3). Ceux-ci sont calculés à partir de la constante diélectrique en assimilant le film à une lame à faces parallèles absorbante entourée de deux milieux non absorbants d'indice n_0 (air) et n_s (substrat).

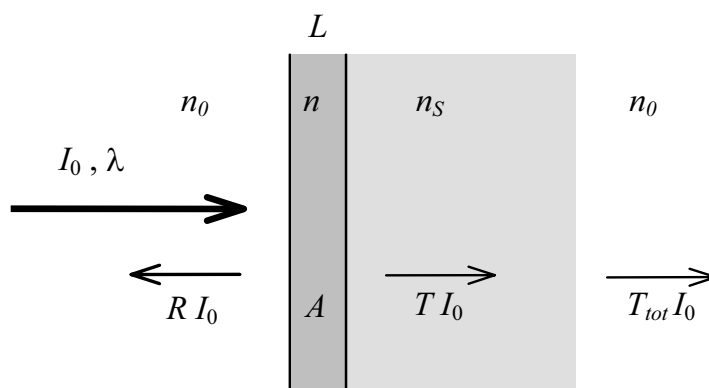


Figure III-8 : Film métallique mince (d'épaisseur L et d'indice de réfraction n) déposé sur un substrat d'indice n_s dans l'air ($n_0 = 1$).

En utilisant les valeurs $\varepsilon(\omega)$ tabulées, la transmission, la réflexion et l'absorption d'un film d'argent de 30 nm sont présentées sur la Figure III-9. On peut noter l'augmentation de l'absorption au delà de 4 eV, seuil des transitions interbandes. Le résultat pour les coefficients t_i et r_i est donné sur la Figure III-10. On constate que dans l'IR ($\hbar\omega = 1,5$ eV) le changement de transmission relative $\Delta T/T$ sera dominé par le changement de la partie réelle de ε ($|t_1| > |t_2|$) alors que $\Delta R/R$ sera dominé par $\Delta\varepsilon_2$ ($|r_2| > |r_1|$) pour $|\Delta\varepsilon_1|$ et $|\Delta\varepsilon_2|$ d'amplitudes comparables. Les évolutions temporelles de $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ déduites des mesures précédentes sont données sur les Figures III-11 et III-12.

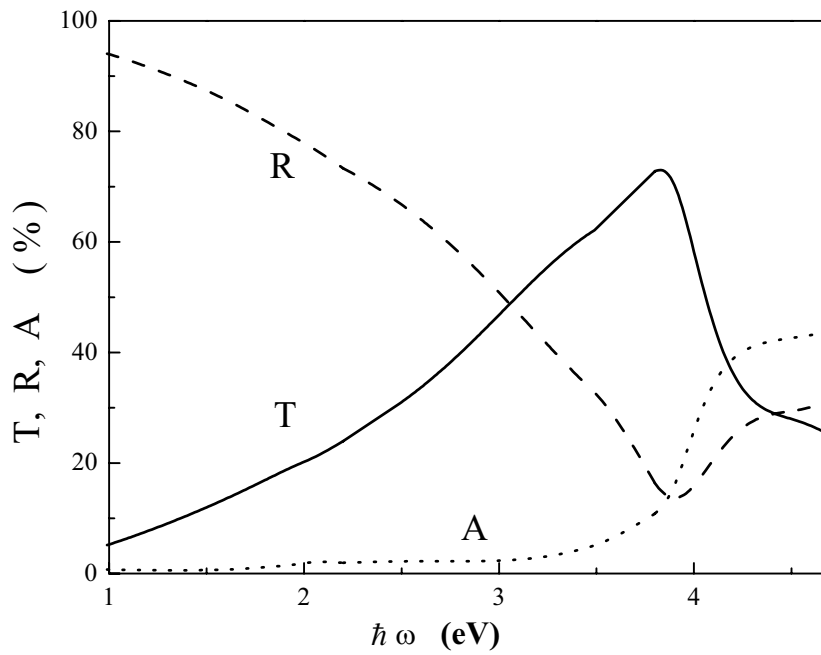


Figure III-9 : Variations en fonction de l'énergie du photon de la transmission, de la réflexion et de l'absorption d'un film d'argent de 30 nm d'épaisseur.

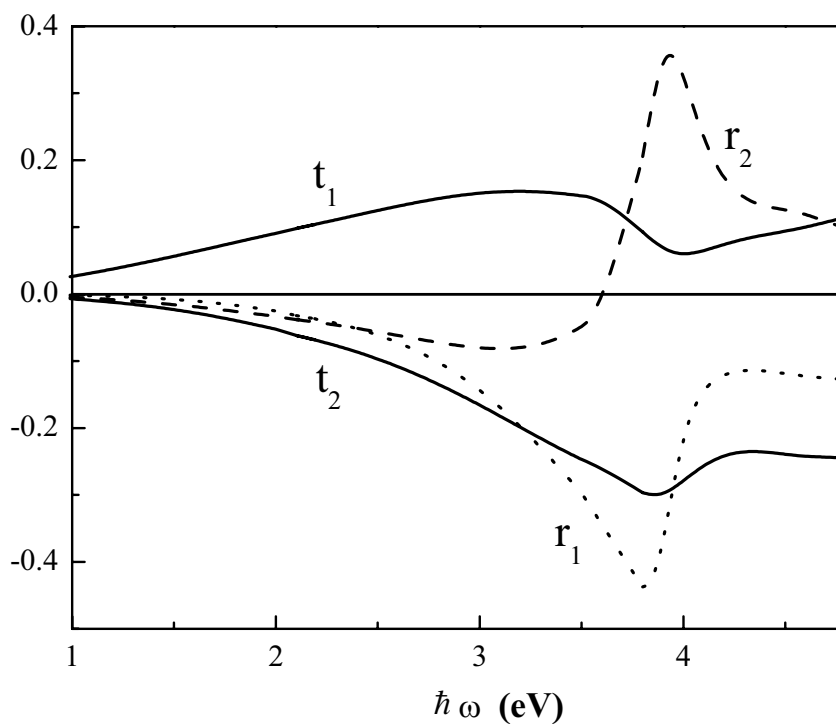


Figure III-10 : Évolution des coefficients reliant les changements de la constante diélectrique aux changements de transmission et de réflexion en fonction de la longueur d'onde pour un film d'argent.

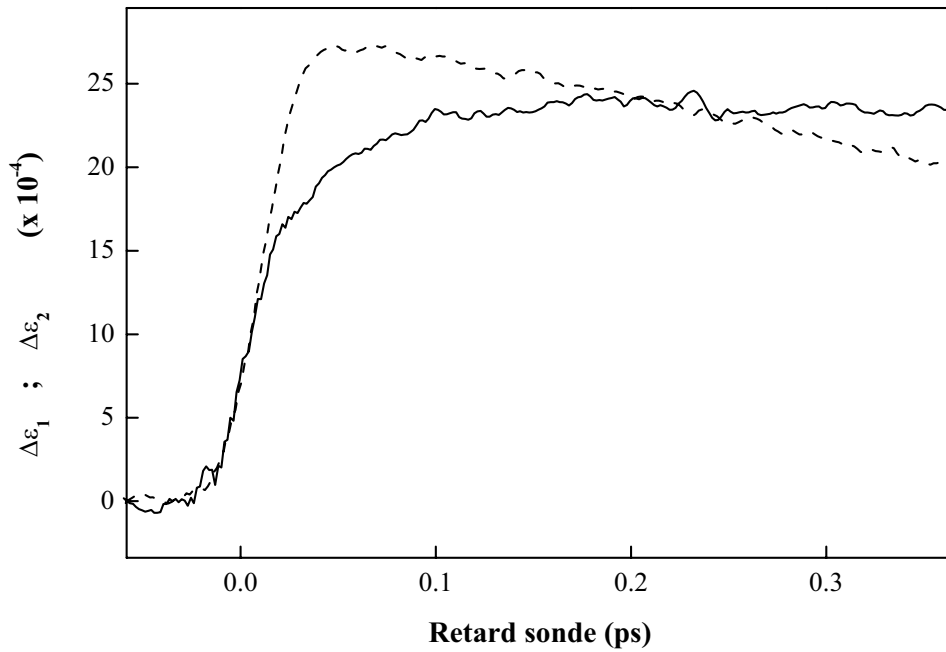


Figure III-11 : Changements des parties réelle $\Delta\varepsilon_1$ (traits tiretés) et imaginaire $\Delta\varepsilon_2$ (trait continu) de la constante diélectrique pour une configuration IR/IR.

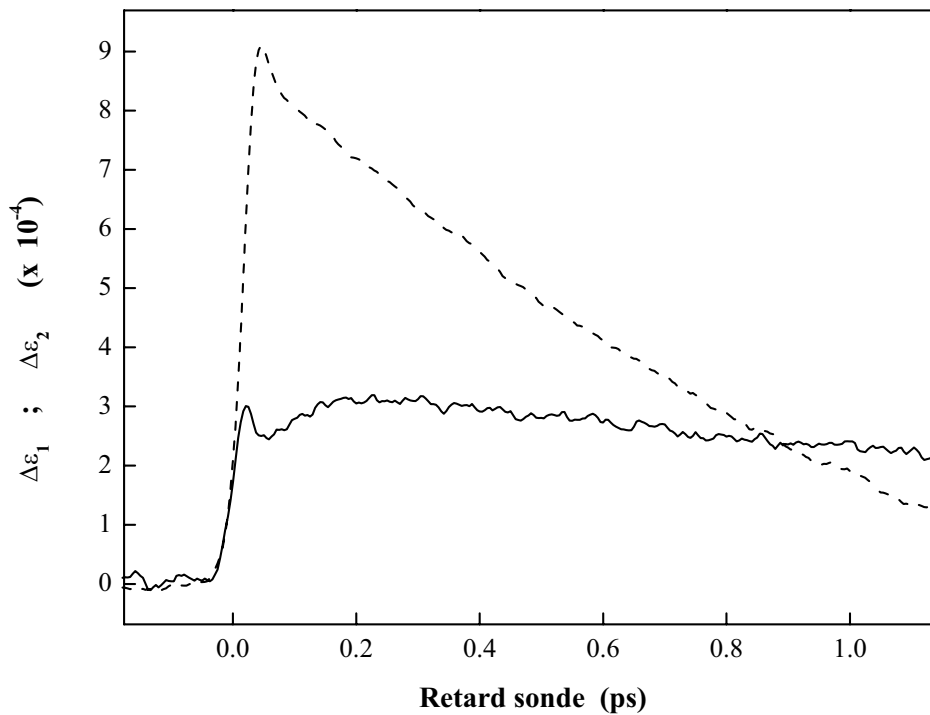


Figure III-12 : Changements des parties réelle $\Delta\varepsilon_1$ (traits tiretés) et imaginaire $\Delta\varepsilon_2$ (trait continu) de la constante diélectrique pour une configuration B/IR.

3. Partie réelle de ε : énergie du gaz d'électrons.

$\Delta\varepsilon_1$ présente une montée rapide limitée par la corrélation croisée pompe/sonde et décroît ensuite par pertes d'énergie des électrons vers le réseau. Le comportement aux temps très courts (pic transitoire) est associé à la perturbation d'états électroniques d'énergie très inférieure au niveau de Fermi pour une excitation dans le bleu. $\Delta\varepsilon_1$ étant associé au terme interbande, il peut être calculé à partir du modèle du chapitre I. Nous reviendrons sur ce terme dans le § IV.

4. Partie imaginaire de ε : relaxation de Landau.

a. Relaxation cohérente du couplage électron-photon.

Dans le film d'argent, la contribution intrabande est responsable de la partie du signal aux temps longs (> 50 fs) qui est d'ailleurs la même en excitant dans le bleu et sondant dans l'infrarouge (*Figure III-12*) et en configuration dégénérée (pompe et sonde à la fréquence IR, $\hbar\omega = 1,5$ eV, *Figure III-11*) pour laquelle aucune transition interbande n'est possible. $\Delta\varepsilon_2$ présente un temps de montée clairement visible dans les deux configurations d'excitation. En supposant que le modèle de Drude est déjà applicable à ces échelles de temps, nous pouvons l'associer à la modification du temps moyen de collision optique τ (éq. 1.37). Nous reviendrons sur ce point dans la partie IV de ce chapitre. Pour la configuration B/IR, $\Delta\varepsilon_2$ présente un pic transitoire dû à l'ouverture des transitions interbandes, la condition (3.11) étant satisfaite. La *Figure III-13(a)* présente $\Delta\varepsilon_2$ mesuré dans un film d'argent pour les deux configurations B/IR et IR/IR, normalisées aux temps longs ; leur différence reflète la seule contribution interbande (non présente en configuration dégénérée, les contributions intrabandes étant équivalentes) et est présentée sur la *Figure III-13(b)*.

Cette différence apparaît comme un signal transitoire dont la largeur temporelle et le temps de montée sont pratiquement identiques à ceux de la corrélation croisée pompe/sonde (trait pointillé), indiquant une excitation instantanée sur notre échelle de temps. Cette réponse est en accord avec le modèle d'excitation proposé au début du chapitre. L'interaction électron-photon relaxe avec excitation de paires électron-trou : c'est la relaxation de Landau^[8]. Dans ce processus, les électrons sont excités en accroissant leur énergie de $\hbar\omega_p$ comme décrit par le modèle classique d'absorption par les électrons libres (voir *Figure III-1*). Cette relaxation de

Landau est donc nettement plus rapide que notre résolution temporelle et conduit à la création d'états vides bien en dessous du niveau de Fermi, jusqu'à $E_F - \hbar\omega_p \approx E_F - 3 \text{ eV}$. Le pic observé est donc caractéristique d'une perturbation du gaz électronique sur une large échelle d'énergie. Ces états relaxent très rapidement (environ 3 fs pour des états sondés à 2,5 eV en dessous du niveau de Fermi ^[9]), conduisant à un signal transitoire essentiellement limité par la résolution temporelle de notre dispositif.

b. Changement du terme interbande $\Delta\varepsilon_2^{ib}$: comparaison théorie/expérience

Il est intéressant de comparer la réponse mesurée avec la réponse théorique obtenue en imposant une création instantanée de la distribution hors d'équilibre : on suppose une excitation directe et individuelle des électrons, négligeant ainsi tout effet de cohérence.

On utilise le modèle présenté au chapitre I, basé sur l'équation de Boltzmann. Comme la fréquence de sonde ($\hbar\omega_s \approx 1,5 \text{ eV}$) est bien en dessous des transitions interbandes, on choisit le modèle de bande parabolique isotrope pour la bande de conduction et on suppose les bandes d non dispersées. Nous utilisons deux impulsions de pompe et de sonde de 18 fs de durée. Le résultat est présenté sur la *Figure III-14*. Il présente une légère asymétrie due au temps de relaxation fini des états sondés. Celui-ci est cependant trop rapide pour être observée expérimentalement, en accord avec les résultats expérimentaux (*Figure III-13(b)*).

Cet accord entre les deux courbes confirme que les effets de cohérence jouent un rôle négligeable dans la réponse mesurée et que l'on peut à juste titre supposer que l'on réalise une excitation individuelle des électrons avec dépopulation d'états électroniques bien en dessous du niveau de Fermi. La polarisation induite par l'impulsion électromagnétique décroît sur une échelle de temps plus petite que notre limite expérimentale (de l'ordre de 20 fs pour ces mesures).

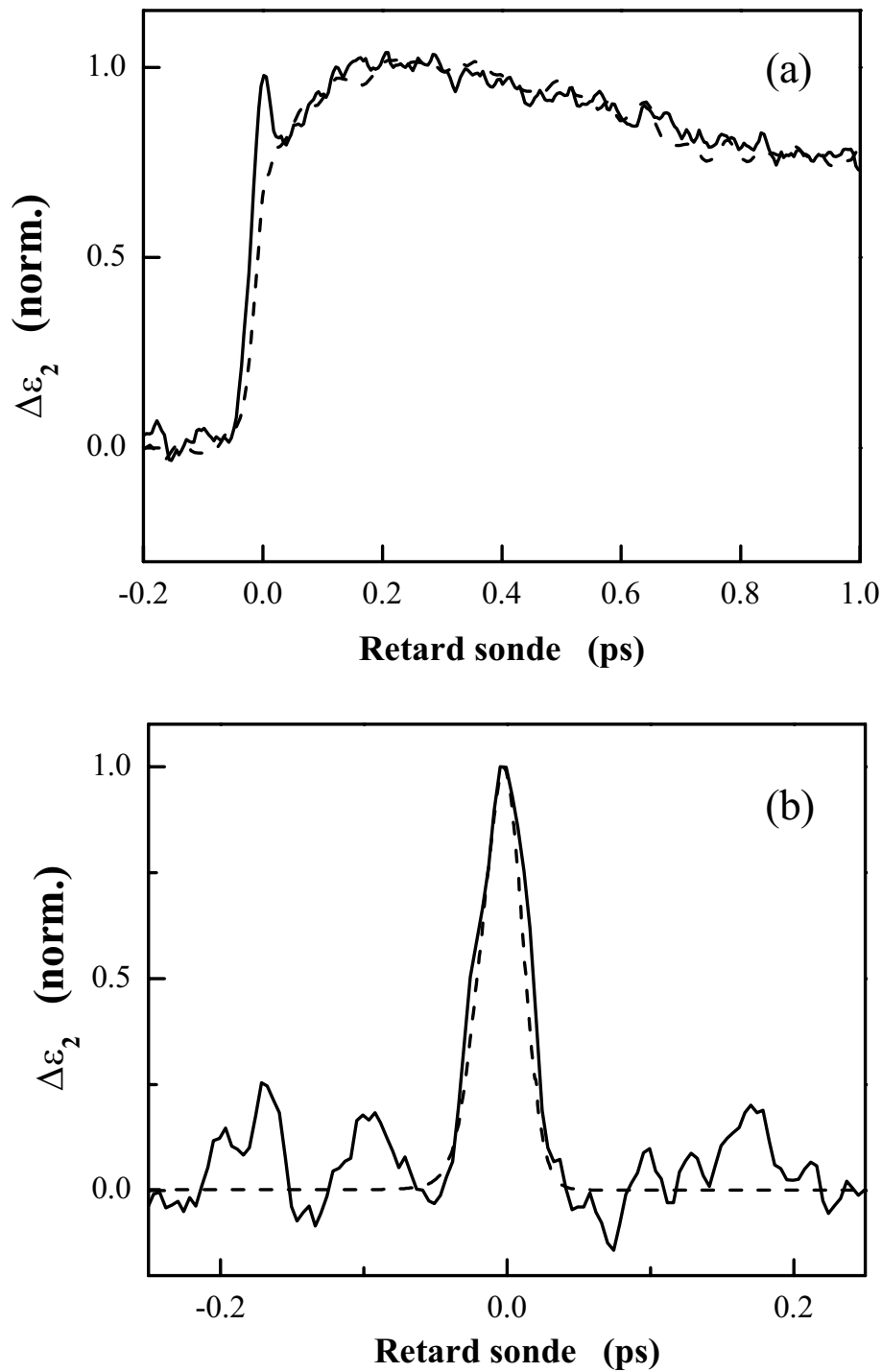


Figure III-13 : (a) Réponse mesurée de $\Delta\epsilon_2$ pour un film d'argent en configuration B/IR (trait plein) et IR/IR (traits pointillés). (b) Différence de ces deux contributions (trait plein) et cross-corrélation B/IR mesurée au niveau de l'échantillon (traits pointillés).

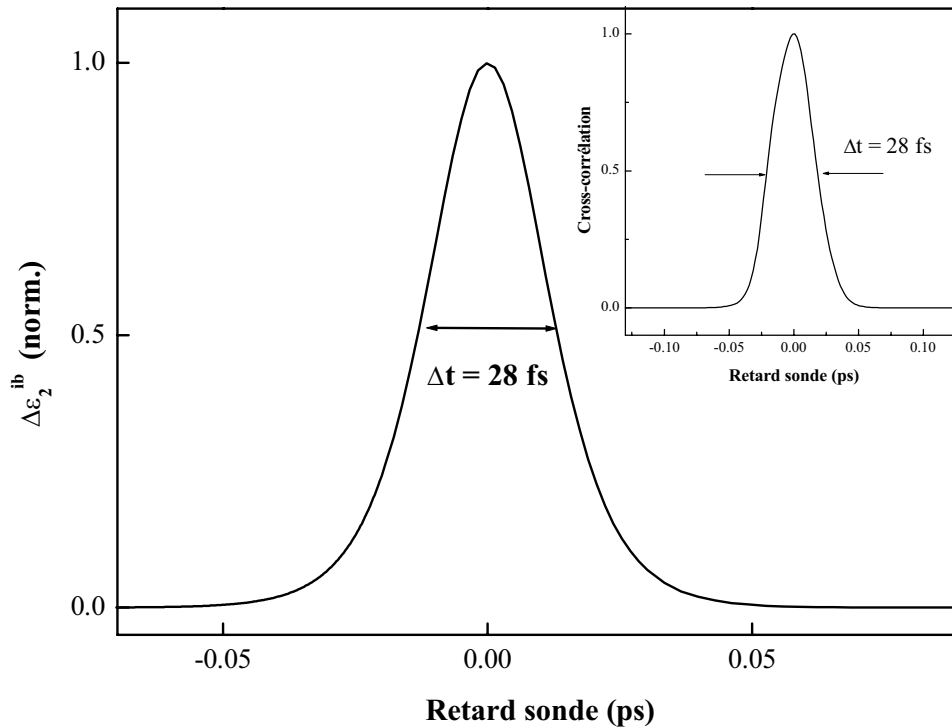


Figure III-14 : Changement simulé de la partie interbande de ϵ_2 . La largeur indiquée est la largeur à mi-hauteur du signal calculé. L'insert montre la cross-correlation au niveau de l'échantillon ($\Delta t = 28$ fs) : la durée des impulsions en considérant un profil en sech^2 est 18 fs.

III- Relaxation cohérente du couplage électron/photon : cas des nanoparticules.

Le confinement diélectrique dans les nanoparticules métalliques est à l'origine d'une résonance dans leur spectre d'absorption : la résonance plasmon de surface (RPS). Associée à un mouvement collectif des électrons, le temps de relaxation de cette « excitation » a été l'objet de nombreuses études récentes ^[10-12]. Dans ce cadre, nous avons réalisé des mesures pour déterminer si l'excitation directe de la RPS avait une répercussion sur le processus d'excitation du gaz électronique par absorption d'une impulsion. Pour l'argent, cette résonance est située à 3 eV et nous sommes donc amenés à comparer la réponse obtenue en excitant le système à 3 eV (bleu) aux résultats obtenus dans les films, c'est-à-dire les systèmes massifs.

1. Temps de déphasage de la RPS.

La résonance plasmon de surface s'interprète classiquement comme une oscillation collective du nuage d'électrons dans la particule excitée par l'onde électromagnétique entrant en résonance pour une fréquence particulière du champ exciteur.

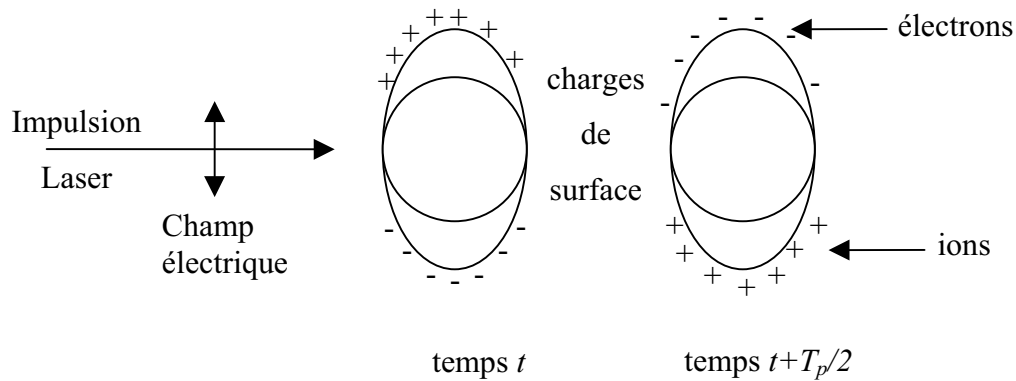


Figure III-15 : Excitation des dipôles par une onde incidente de fréquence $\nu = 1/T_p$.

Si l'on tient compte du confinement des électrons à l'échelle nanométrique, on peut considérer que le champ incident à ω_p va induire une oscillation des électrons par rapport aux ions du réseau. Chaque nanoparticule peut alors être considérée comme un dipôle oscillant à la fréquence ω_p et donc va rayonner un champ électromagnétique (Chapitre II). Comme l'ont montré Kawabata et Kubo^[8], l'excitation optique, c'est-à-dire le transfert d'énergie vers la nanoparticule, correspond à la relaxation de cette polarisation par excitation individuelle d'un électron. Ce passage d'un régime collectif (résonance plasmon de surface) à un comportement individuel se réalise grâce à un mécanisme d'amortissement de type Landau (similaire à celui observé dans les plasmas) qui transforme l'excitation cohérente (mouvement collectif) en excitations de paires électrons-trous incohérentes entre elles. Ce processus est similaire à celui discuté dans les films, sans qu'une résonance d'un mouvement électronique n'intervienne alors (§ II-4). Cette relaxation de polarisation est induite par la diffusion électronique dans chaque nanoparticule et est due aux interactions électrons-électrons, électrons-phonons et électrons-surface.

On peut ainsi définir un temps caractéristique où les électrons gardent leur cohérence : c'est le temps de déphasage de la résonance plasmon de surface. Il peut être associé au temps caractéristique de l'excitation d'un électron ou alors au temps de décroissance de la polarisation induite par le champ incident. Dans une approche de type Drude, il correspond au temps

de relaxation optique τ_0 (éq. 1.37) des électrons et se reflète en fait dans la « largeur » de la résonance plasmon de surface (éq. 1.48). Ce temps a été étudié dans des nanoparticules de métaux nobles par des techniques de génération de seconde^[10] et troisième harmoniques^[11]. Un temps très court (moins de 10 femtosecondes) a été mesuré, ce résultat étant en accord avec le temps de collision optique τ_0 estimé (chapitre I § III-2-c). Des mesures de type « hole burning » ont également été menées dans des nanoparticules d'argent suivant la forme, la taille et l'environnement, confirmant l'ordre de grandeur de ce « temps de déphasage »^[12].

2. Changement de transmission induit dans des nanomatériaux composites.

Le système composite formé de nanoparticules métalliques dans une matrice peut être modélisé comme une lame d'épaisseur L et d'indice de réfraction effectif $\tilde{n} = (\tilde{\epsilon})^{1/2}$ (voir chapitre I, § III-1-a). L'échantillon modélisé est représenté sur la *Figure III-16*. Pour une incidence normale, son facteur de transmission s'écrit :

$$T \approx (1 - R_{12})e^{-\alpha L}(1 - R_{21}) \quad (3.18)$$

où R_{12} est le coefficient de réflexion aux interfaces air/lame. Pour une faible fraction volumique de métal, la partie réelle de $\tilde{\epsilon}_1$ peut être identifiée à ϵ_m et on a donc :

$$R_{12} = R_{21} = \left| \frac{n_0 - \tilde{n}}{n_0 + \tilde{n}} \right|^2 = \frac{(n_0 - \tilde{n}')^2 + \tilde{n}''^2}{(n_0 + \tilde{n}')^2 + \tilde{n}''^2} \approx \left(\frac{1 - n_m}{1 + n_m} \right)^2 \quad (3.19)$$

Au premier ordre en p , les coefficients de réflexion aux interfaces ne dépendent donc pas des constantes diélectriques du métal et seront donc peu affectés par la mise hors équilibre du système. De même les effets Fabry-Perot, assez faibles pour $R_{12} = R_{21} \approx 0,05$, seront peu modifiés et peuvent donc être négligés (éq. 3.19).

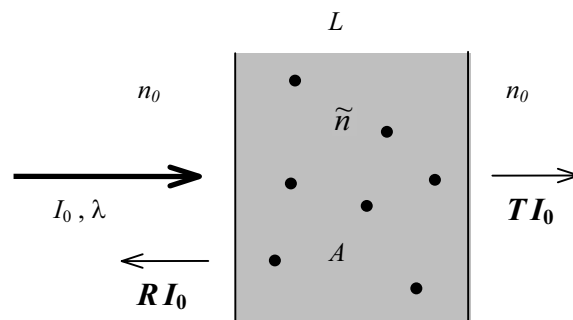


Figure III-16 : Transmission et réflexion d'un milieu composite (matrice de verre dopée par des nanoparticules métalliques).

Lors de l'excitation du système, le coefficient de transmission de l'échantillon change et, d'après (3.18), est lié au changement d'absorption par :

$$\Delta T/T = -L\Delta\alpha \quad (3.20)$$

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

$$\frac{\Delta T}{T} = -L \left[\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_1} \Delta\varepsilon_1 + \frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_2} \Delta\varepsilon_2 \right] = t_1 \Delta\varepsilon_1 + t_2 \Delta\varepsilon_2 \quad (3.21)$$

Les coefficients reliant $\Delta T/T$ à $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ peuvent donc être calculés à partir de l'expression générale de l'absorption :

$$\alpha(\omega) = 2\kappa \omega / C = \frac{9pn_m^3}{\hbar C} \cdot \frac{\hbar\omega\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (3.22)$$

ε_1 et ε_2 sont déterminés à partir de la reproduction de l'absorption linéaire (chapitre II, § III-1-b).

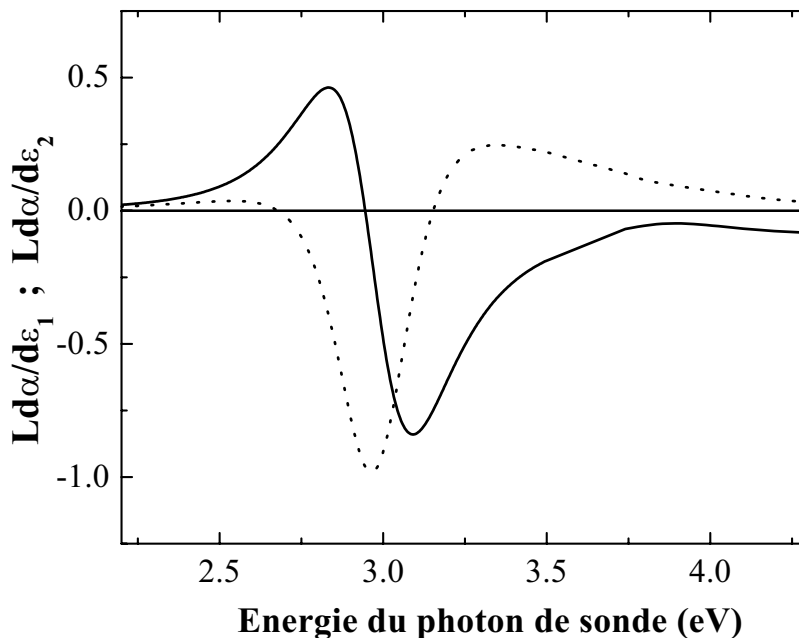


Figure III-17 : Dispersion des coefficients reliant les constantes diélectriques réelles (trait plein) et imaginaire (pointillés) du métal au changement d'absorption d'un matériau composite de 12 μm d'épaisseur formé de nanoparticules d'argent ($D = 26 \text{ nm}$) dans un verre $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$.

3. Réponse optique des électrons et confirmation d'un amortissement de type Landau.

Comme dans les films, un amortissement de type Landau de la polarisation électronique peut être mis en évidence en observant une de ses conséquences : la réduction d'occupation d'états électroniques d'énergie E en dessous du niveau de Fermi (avec $E_F - E \gg k_B T_e$). Cette excitation se traduit par une absorption interbande transitoire d'une impulsion sonde à la fréquence ω_s pourvu que soit satisfaite la condition :

$$\hbar\omega_s > \hbar\Omega_{ib} - \hbar\omega_p \gg k_B T_e \quad (3.23)$$

Les expériences ont été réalisées pour une excitation à la fréquence de la résonance plasmon de surface ($\hbar\omega_p = 3$ eV) et une sonde IR ($\hbar\omega_s = 1,5$ eV). Seul $\Delta T/T$ a été mesuré car les changements de réflexion de l'échantillon sont très faibles. Cependant, dans cette gamme de fréquence, $\Delta T/T$ est dominé par le terme imaginaire de la constante diélectrique du métal : avec la définition des coefficients (3.17), on a $t_2/t_1 > 10$ à $\hbar\omega_s \approx 1,5$ eV et l'on suppose que $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ sont, comme pour le film (*Figure III-11*), du même ordre de grandeur. La mesure de $\Delta T/T$ permet donc d'accéder à $\Delta\varepsilon_2$.

Le comportement temporel mesuré pour les nanoparticules est similaire à celui observé dans le film d'argent dans les mêmes conditions : on observe un pic transitoire aux temps très courts, suivi d'une montée lente sur environ 120 fs et enfin une décroissance due à la perte d'énergie des électrons vers le réseau.

Les résultats des mesures dans les nanoparticules peuvent être comparés à ceux obtenus dans un matériau massif en calculant $\Delta T/T$ dans les nanomatériaux à partir des valeurs $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ extraites des mesures réalisées sur un film d'argent (*Figure III-12*). Pour des nanoparticules de diamètre $D = 26$ nm, les dynamiques calculée et mesurée sont très proches, indiquant une réponse similaire à celle du massif. Le confinement ne modifie pas le mécanisme d'excitation observé dans un matériau massif : l'excitation résonante due au plasmon de surface s'atténue par amortissement Landau, conduisant à la même distribution des électrons hors équilibre que dans les films.

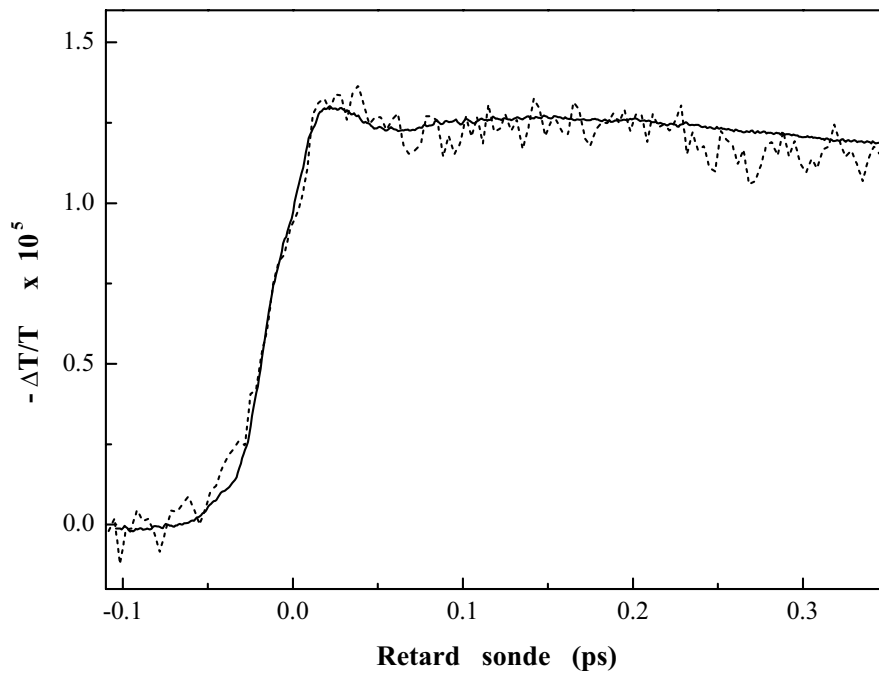


Figure III-18 : Changement de transmission relative $-\Delta T/T$ mesuré à $\hbar\omega_s = 1,5 \text{ eV}$ pour une excitation résonante de la RPS $\hbar\omega_p = 3 \text{ eV}$ dans des nanoparticules d'argent de diamètre $D = 26 \text{ nm}$ (trait plein). La ligne pointillé est la variation normalisée $\Delta T/T$ calculée à partir des mesures de $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ dans un film d'argent.

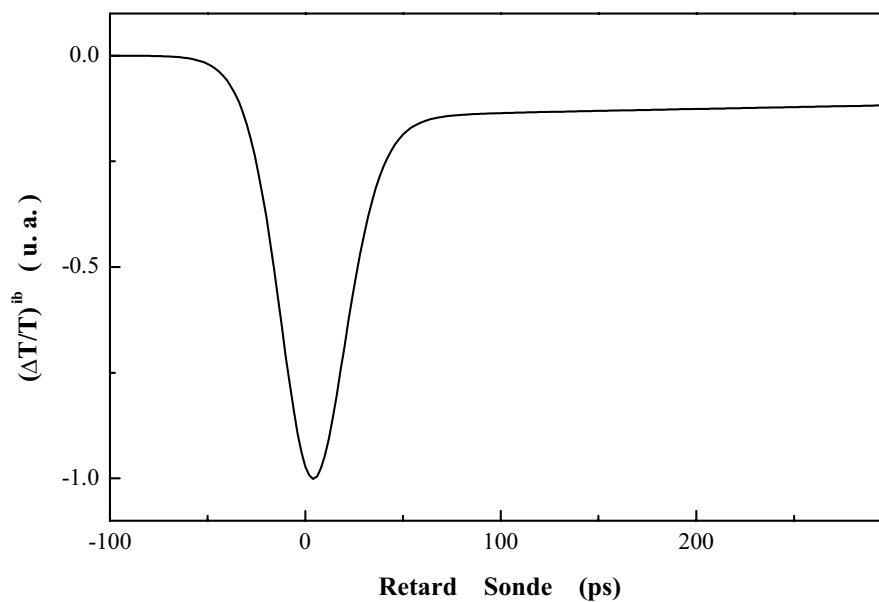


Figure III-19 : Changement de $(\Delta T/T)^{ib}$, partie interbande calculée pour une excitation à $\hbar\omega_p \approx \hbar\Omega_R \approx 3 \text{ eV}$ et un sondage à $\hbar\omega_s = 1,5 \text{ eV}$.

Il est à noter que les contributions interbandes $t_1\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$ et $t_2\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega_s)$ peuvent, comme précédemment, être calculées à partir de nos simulations. Le résultat est présenté sur la *Figure III-19*. Aux temps longs, la contribution interbande est négligeable et, comme dans les films, $\Delta T/T$ est alors dominé par le changement de la partie intrabande ($\Delta\varepsilon_2^{intra}$) due à l'augmentation de la probabilité des collisions électronique. Nous avons alors accès à la dynamique électronique dans la bande de conduction aux premiers instants, pour une distribution fortement athermale (voir § IV).

IV- Réponse optique des électrons hors équilibre.

La détermination de $\Delta\varepsilon_2$ dans le domaine de l'infrarouge proche aux temps courts (pour des retards entre la pompe et la sonde inférieurs à quelques centaines de femtosecondes) permet d'accéder à la réponse optique des électrons de conduction dans un régime hors équilibre, c'est-à-dire sans qu'une température électronique soit établie. Nous allons ici discuter les résultats obtenus dans le film métallique et dans les nanoparticules en fonction de leur taille.

1. Film métallique : contribution intrabande à $\Delta\varepsilon_2$

Nous avons vu précédemment que la réduction transitoire de $\Delta\varepsilon_2$ était due à la contribution du terme interbande et que ce terme ne jouait un rôle que dans les tous premiers instants. Sur la *Figure III-12*, nous observons également une montée relativement lente de ce signal, qui atteint son maximum après environ 140 fs. Ce signal est dû à la contribution intrabande à la partie imaginaire de la constante diélectrique $\Delta\varepsilon_2^{intra}$ qui comporte un temps de montée. Pour déterminer ce temps, nous avons considéré que la réponse du milieu était assimilable à une fonction du type :

$$h_T(t) = A(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}) e^{-\frac{t}{\tau_d}} \quad (3.24)$$

Elle fait apparaître deux temps caractéristiques : celui de la montée τ_m et celui de la descente τ_d . La convolution de cette fonction de réponse avec la corrélation croisée pompe/sonde permet de reproduire les courbes expérimentales pour $\tau_m = 50$ fs et $\tau_d = 2,8$ ps.

Si l'on suppose que le modèle de Drude est applicable (régime collectif), le changement $\Delta\varepsilon_2^{intra}$ correspond à une modification du taux de diffusion optique des électrons $\Delta\gamma$. Le temps de montée non instantané suggère une dépendance des processus de diffusion avec la

forme de la distribution électronique ou un temps de réponse dans le changement de γ . L'analyse détaillée est cependant délicate car le modèle de Drude et les différentes contributions à γ (éq. 1.37) ont été établies dans le cadre d'un modèle statique, avec une distribution qui n'évolue pas au cours du temps (ou tout du moins lentement sur une échelle de temps caractéristique $\tau = 1/\gamma \sim 20$ fs). Le calcul de γ_{e-ph} pour une distribution électronique f_e est pourtant possible et montre que ce terme varie peu en fonction de f_e . La dynamique observée est donc essentiellement due au terme γ_{e-e} . Un modèle pour traiter les diffusions électrons-électrons en tenant compte de la distribution est actuellement à l'étude et pourrait expliquer l'apparition du temps de montée τ_m dans la dynamique électronique aux temps courts.

Aux temps longs, seul l'échauffement du réseau contribue à l'augmentation de $\Delta\varepsilon_2$; en effet, la probabilité de collision électron-phonon augmente de façon significative, proportionnellement au nombre de phonons (voir Chapitre I, § II-2). A température ambiante ($T_0 \gg \theta_D$), le nombre d'occupation des phonons est proportionnel à la température. La probabilité de collisions électron-phonon augmente linéairement avec T_L : $\Delta\varepsilon_2 \propto \Delta T_L$ de l'ordre de 1 K pour nos expériences. Aux temps courts, le seul temps caractéristique est le temps de collision optique τ_0 . Or ce dernier est fortement modifié dans les nanoparticules par collisions électron-surface (voir Chapitre I, § III). Nous avons donc réalisé des mesures dans des nanoparticules d'argent pour observer l'effet du confinement sur la dynamique électronique pour une distribution athermale.

2. Nanoparticules métalliques.

La *Figure III-20* représente les variations de $\Delta T/T$ mesurées en excitant le milieu dans le bleu et en sondant dans l'infrarouge proche (configuration B/IR) pour différents diamètres de nanoparticules d'argent dans un substrat de verre. Cette configuration, qui a le désavantage de faire apparaître une contribution interbande transitoire, a été utilisée car elle permet d'exalter l'excitation du milieu via la résonance plasmon de surface et donc d'obtenir un signal détectable pour $\hbar\omega_s \approx 1,5$ eV.

Les réponses temporelles dépendent très fortement du rayon des nanoparticules; alors que pour les plus petits agrégats, le signal monte très rapidement (le maximum est atteint après moins de 30 fs), celui pour $D = 26$ nm présente un temps de montée très marqué similaire à celui du film. Le temps de montée dépend donc du rayon des nanoparticules, c'est-à-dire du confinement électronique.

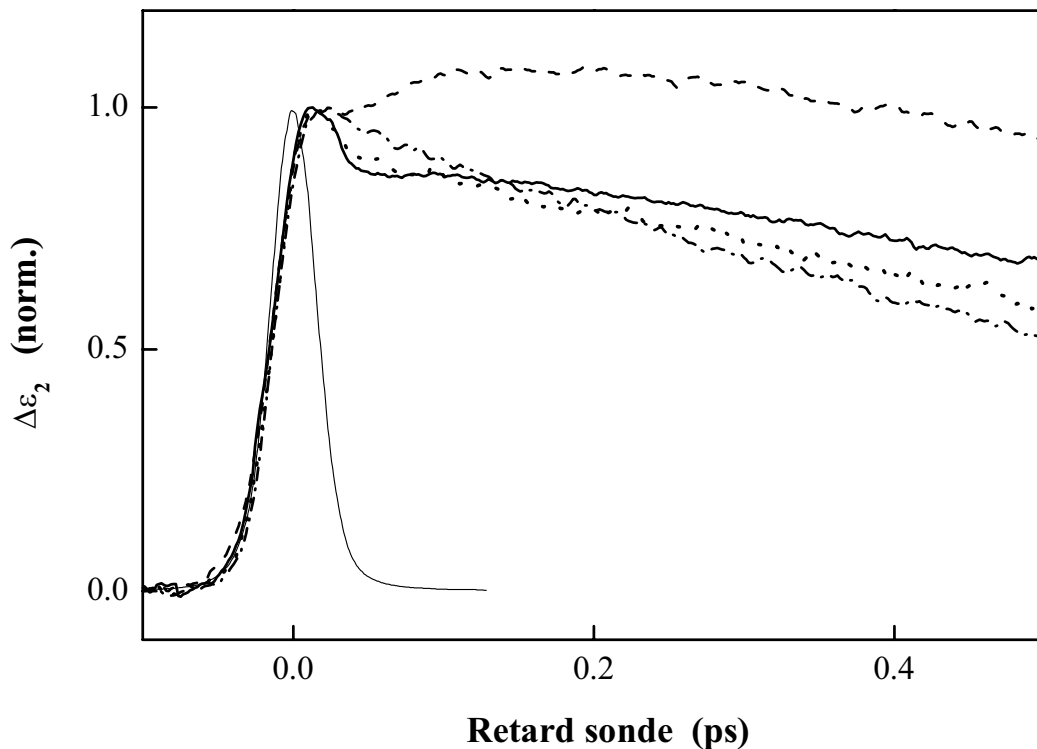


Figure III-20 : Changement de transmission normalisé $\Delta T/T$ en configuration B/IR pour des nanoparticules d'argent de diamètre D $D = 3\text{nm}$ (tireté-pointillé) ; $D = 6\text{ nm}$ (pointillé) ; $D = 10\text{ nm}$ (continu) ; $D = 26\text{ nm}$ (tireté). La courbe en trait fin est la cross-corrélation mesurée au niveau de l'échantillon.

Pour extraire la contribution due au terme intrabande (« terme de Drude ») et son temps de montée, nous allons utiliser le résultat obtenu avec le film d'argent : la contribution inter-bande à la variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique est un terme transitoire « instantané » dont la cinétique suit la corrélation croisée pompe/sonde (Figure III-13).

En enlevant ce type de contribution, nous pouvons donc estimer $\Delta T/T$ dû essentiellement à $\Delta\varepsilon_2^{\text{intra}}$ pour ces quatre diamètres de nanoparticules d'argent (Figure III-21). Comme anticipé, les signaux présentent un temps de montée τ_m qui varie en fonction du diamètre des nanoparticules. Celui-ci peut être extrait en utilisant la même approche que pour le film métallique en supposant une montée du signal monoexponentielle (éq. 3.24). Les résultats sont présentés sur la Figure III-22.

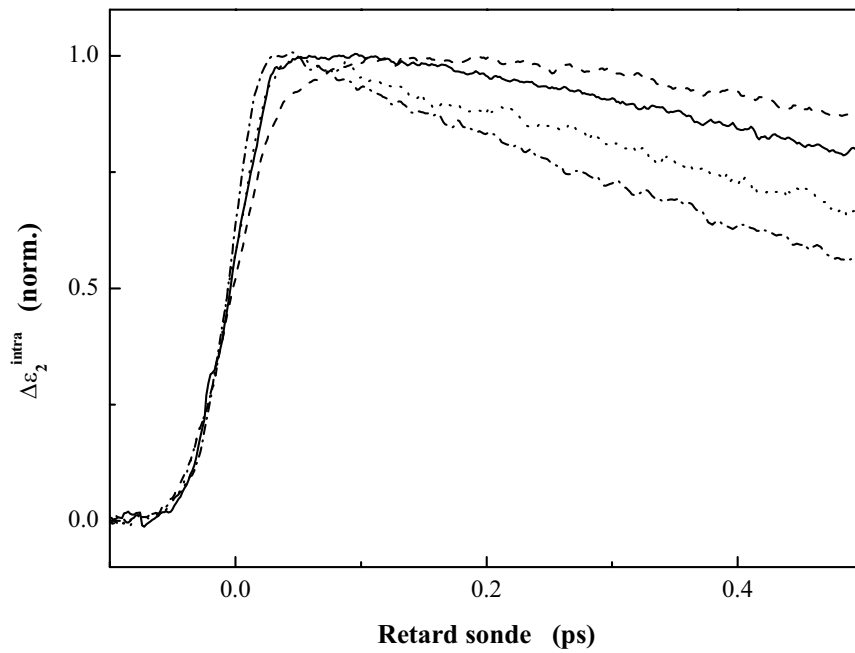


Figure III-21 : Contributions intrabandes $\Delta\varepsilon_2^{intra}$ pour des nanoparticules de diamètres 3, 6, 10 et 24 nm (de bas en haut pour un retard de 0,5 ps) après soustraction de la partie interbande.

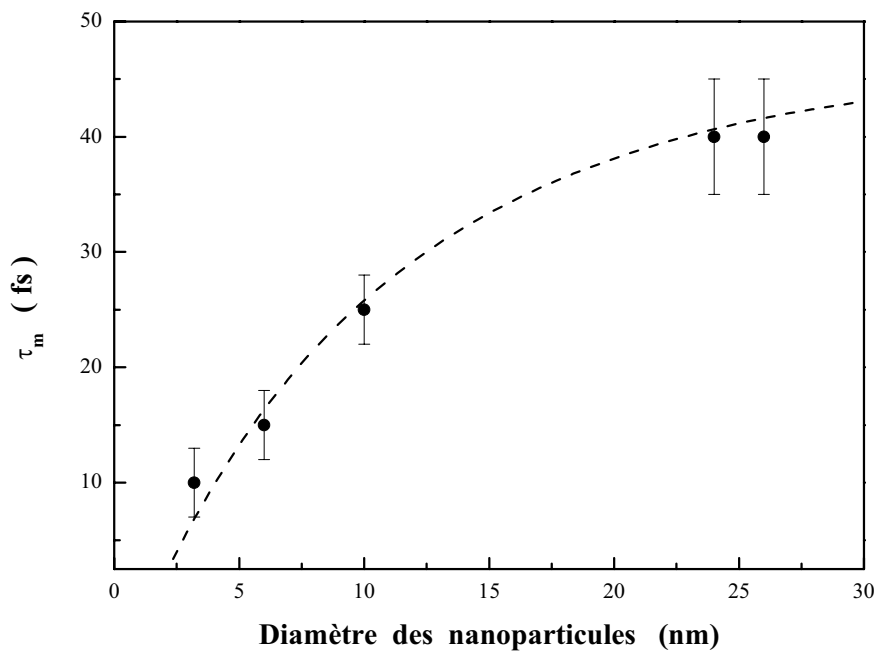


Figure III-22 : Temps de montée τ_m en fonction du diamètre des nanoparticules. La ligne en trait tireté est une fonction du type $(a + b/R)^{-1}$.

Comme dans le film, ce temps est très inférieur au temps de thermalisation interne du gaz d'électrons (de l'ordre de 250 fs pour $D = 6$ nm et 340 fs pour $D = 26$ nm). Il diminue fortement avec la taille du matériau, avec une dépendance caractéristique en $1/R$, comme l'atteste l'ajustement réalisé sur la *Figure III-22*, avec une expression de la forme :

$$1/\tau_m = a + b/R \quad (3.25)$$

où la constante a est déterminée par des mesures dans le film et la constante b ajustée pour reproduire les résultats dans les nanoparticules.

3. Corrélation avec les temps de collision électronique.

Le temps d'établissement de la température électronique τ_{th} variant avec la taille des nanoparticules, il est intéressant de comparer cette variation à celle de τ_m . Pour cela, nous avons normalisé τ_{th} et τ_m à leurs valeurs mesurées dans les films. Les dépendances en taille observées sont très différentes avec une variation beaucoup plus marquée pour τ_m (*Figure III-23*).

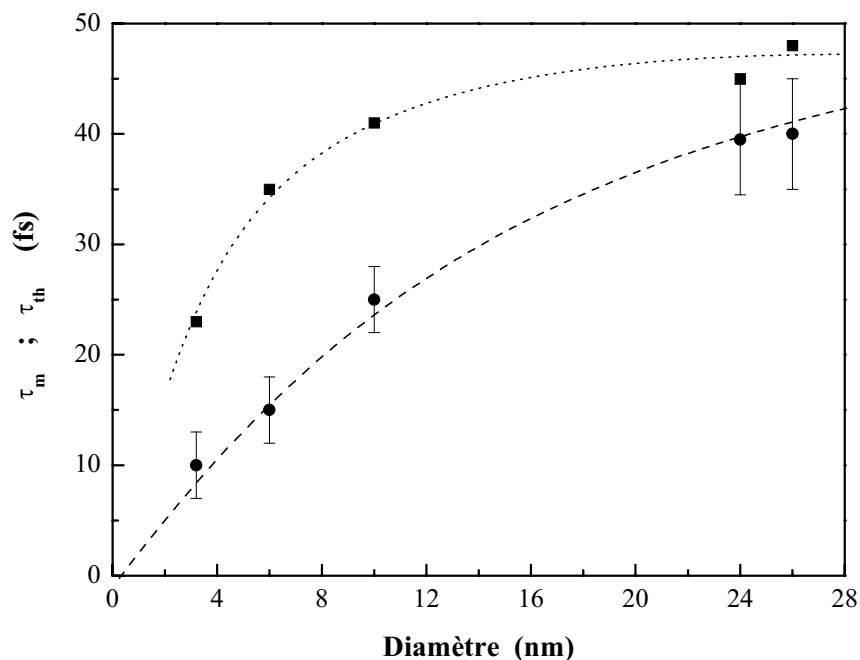


Figure III-23 : Comparaison entre les variations de τ_m (●) et τ_{th} (■) en fonction de la taille des nanoparticules. La ligne tireté représente l'évolution de $N \times \tau_0$, τ_0 taux de collision optique (avec $N = 11$).

Ce résultat suggère que le temps de montée mesuré n'est pas simplement relié à une redistribution de l'énergie au sein des électrons de conduction mais fait intervenir un autre mécanisme. Si l'on suppose que la réponse des électrons de conduction peut être décrite à tout instant par une approche de type Drude, le temps de montée du signal correspond à celui du temps de collision optique $1/\gamma$ à la fréquence $\hbar\omega_s = 1,5$ eV. Dans les nanoparticules, celui-ci comporte un terme supplémentaire lié aux collisions électron-surface et sa variation peut alors s'écrire :

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_{e-e} + \Delta\gamma_{e-ph} + \Delta\gamma_{e-s} \quad (3.26)$$

Une comparaison intéressante est de rapprocher nos mesures aux largeurs Γ de la résonance plasmon de surface mesurées directement sur les spectres d'absorption des échantillons avec, dans le cas de l'argent, $\Gamma \approx \gamma(\Omega_R)$. Ces dernières présentent une dépendance en fonction du rayon des nanoparticules de la forme $\Gamma(\text{meV}) \sim 120 + \frac{1000}{R(\text{nm})}$.

Cette mesure nous permet de remonter au taux de diffusion optique total $\tau_0 = \frac{1}{\gamma(\Omega_R)}$ à

l'équilibre :

$$\tau_0(\text{fs}) = 8,33 \frac{R(\text{nm})}{R(\text{nm}) + 8,33} \quad (3.27)$$

Bien que τ_0 et τ_m soient très différents, une bonne corrélation entre leurs deux variations en fonction de la taille des nanoparticules est obtenue : on a systématiquement $\tau_m(R) \approx N \times \tau_0(R)$ avec $N \approx 11$ (*Figure III-23*). Cette corrélation suggère que les électrons ont besoin d'une dizaine de collisions pour établir un nouveau régime de collision moyen après leur perturbation, ou de façon équivalente pour que le modèle de Drude devienne à nouveau applicable.

Cependant, τ_0 inclut toutes les collisions électroniques et il semble étonnant que le terme d'interaction électrons-phonons joue un rôle fondamental ici : aux tous premiers instants, seul les taux de collisions électrons-électrons et électrons-surface sont modifiées. Il semble donc peut-être plus réaliste de comparer les temps que nous avons mesurés avec le temps de collision en « oubliant » les interactions avec les phonons (*Figure III-24*). Ce temps est alors extrait à partir des valeurs de $\Gamma \approx \gamma(\Omega_R)$ en soustrayant la contribution $\gamma_{e-ph}(\Omega_R)$ calculée à l'aide de l'équation (1.35). Il est normalisé pour coïncider avec τ_m à $D = 26$ nm.

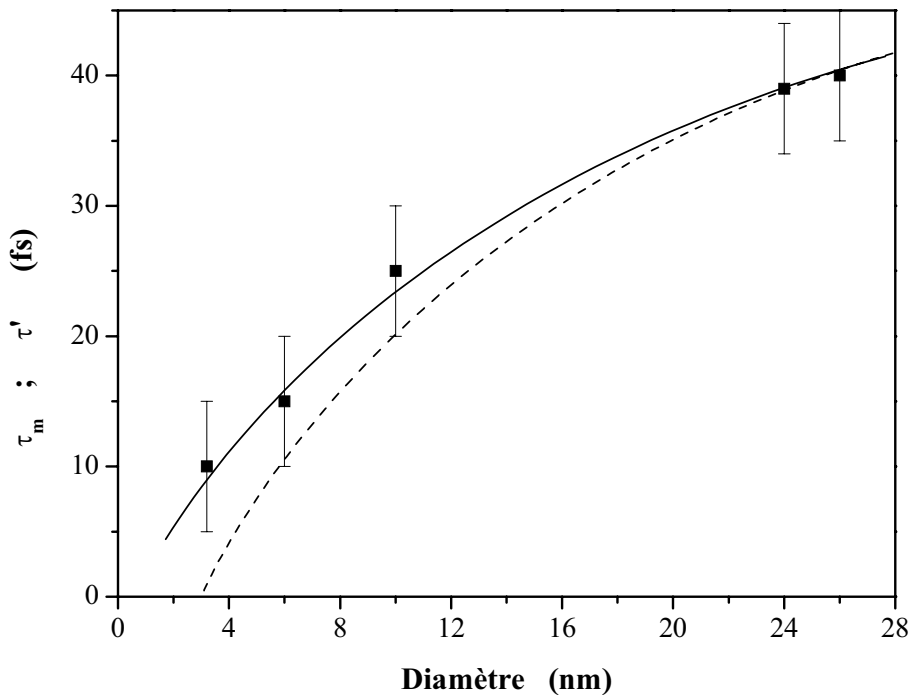


Figure III-24 : Comparaison des variations en fonction de la taille des nanoparticules du temps de montée τ_m (■) (la ligne est là pour guider l'œil) et du temps τ' caractéristique des collisions électron-électron et électron-surface (trait tireté). Les courbes sont normalisées à la valeur correspondant à $D = 26$ nm.

Ces résultats appellent quelques commentaires : pour les grandes tailles, l'effet de confinement est moindre et nous retrouvons le cas du matériau massif (film) $\tau_{e-e} \approx \tau_m$. Pour les plus petites tailles, le terme de surface joue un rôle et il faut comparer le temps de montée avec

$$\tau' = \left(\frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-s}} \right)^{-1} \text{ mais l'accord entre } \tau_m \text{ et } \tau' \text{ est moins bon que pour } \tau_0.$$

4. Influence de la température.

Pour tester l'importance des interactions électron-phonon dans le temps de montée τ_m , nous avons réalisé des mesures à basse température avec un échantillon de nanoparticules de diamètre $D = 24$ nm. Nous avons pour cela utilisé un cryostat à circulation qui permet de travailler à des températures pouvant descendre jusqu'à environ 80 K en se servant d'azote liquide.

Nous avons ainsi mesuré la variation de transmission de l'échantillon en configuration B/IR à deux températures différentes : $T = 295$ K, température ambiante et $T = 90$ K, qui

correspond à un rôle des phonons réduit ; en effet, des considérations théoriques (voir Annexe A) montrent que le taux de collision optique électrons/phonons pour le matériau massif est diminué de 30 % lors de ce changement de température, passant de $\gamma_{e-ph} = 2,43 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ à $\gamma_{e-ph} = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Il faut noter que, parallèlement, l'échange d'énergie des électrons vers le réseau est sans doute accéléré, d'environ 30 % d'après des mesures expérimentales sur l'argent massif^[13]. Ce résultat est qualitativement retrouvé avec le modèle à deux températures, qui surestime cependant le changement ; cet écart est dû au fait que l'hypothèse fondamentale d'une distribution électronique thermalisée est prise en défaut à basse température. Un second modèle prenant en compte le caractère athermal du gaz électronique donne des résultats plus proches des mesures expérimentales^[14].

Sur le plan des conditions opératoires, nous avons utilisé des impulsions d'environ 22 fs. Le niveau de bruit sur les mesures de $\Delta T / T$ est d'environ $8 \cdot 10^{-7}$. Cette détérioration provient des vibrations induites par la pompe du cryostat et du fait que nous avons dû travailler avec une table non amortie. La variation de transmission mesurée aux deux températures opératoires est présentée sur la *Figure III-25*.

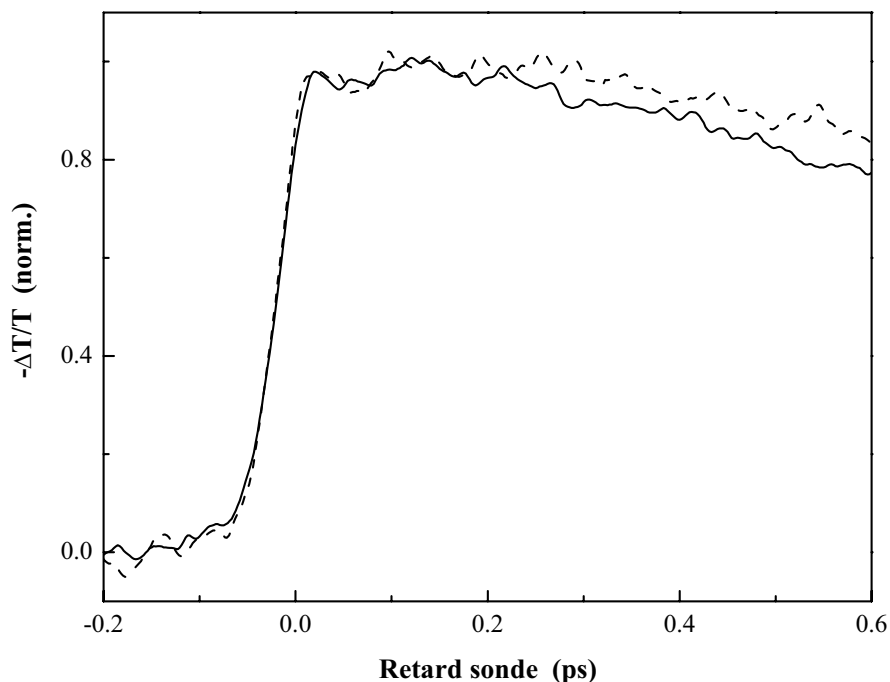


Figure III-25 : Variation de transmission normalisée pour un échantillon de nanoparticules d'argent de diamètre $D = 24 \text{ nm}$ à deux températures différentes en configuration B/IR : la courbe en trait plein correspond à $T = 90 \text{ K}$, celle en tireté à $T = 295 \text{ K}$

En accord avec les résultats des films métalliques, l'échange d'énergie avec le réseau est plus rapide à basse température. Par contre, le temps de montée τ_m mesuré ne semble pas être radicalement modifié. Pour quantifier son changement, comme précédemment, nous avons extrait la partie interbande de chacune des deux courbes et nous avons simulé les résultats avec la fonction de réponse (3.24) (*Figure III-26*).

Nous voyons donc que le temps de décroissance est clairement modifié : il diminue de $\sim 30\%$ lorsque l'on passe de 295 K à 90 K. Par contre, dans la précision des mesures, la modification du temps de montée τ_m n'est pas nette : il garde une valeur constante, égale à 40 fs pour ce diamètre de nanoparticules ($D = 24$ nm). Bien que la précision expérimentale soit limitée, ce résultat suggère que les interactions électrons-phonons jouent un rôle négligeable dans ce temps de montée.

5. Conclusion

Les études que nous avons réalisées sur la réponse optique dans l'infrarouge proche des électrons hors équilibre montrent un retard dans l'évolution de cette réponse. Ce retard, qui dépend de la taille des nanoparticules, indique une modification « lente » du temps de collision électronique moyen apparaissant dans une description de type Drude ou, de façon équivalente, la non-applicabilité de ce modèle aux temps courts dans un régime hors équilibre. Les temps de montée mesurés semblent plutôt connectés aux temps de collision électronique plutôt qu'au temps de redistribution de l'énergie. Dans ce cadre, ils pourraient être attribués au temps nécessaire à l'établissement d'un nouveau régime moyen de collision électronique après perturbation des électrons, analogue à la transition d'un régime ballistique à un régime diffusif dans le transport électronique. La détermination de l'origine physique de cette réponse nécessite cependant une modélisation théorique des taux de collision électron-électron et électron-surface en régime hors équilibre pour clairement déterminer l'impact de la distribution électronique sur ces interactions.

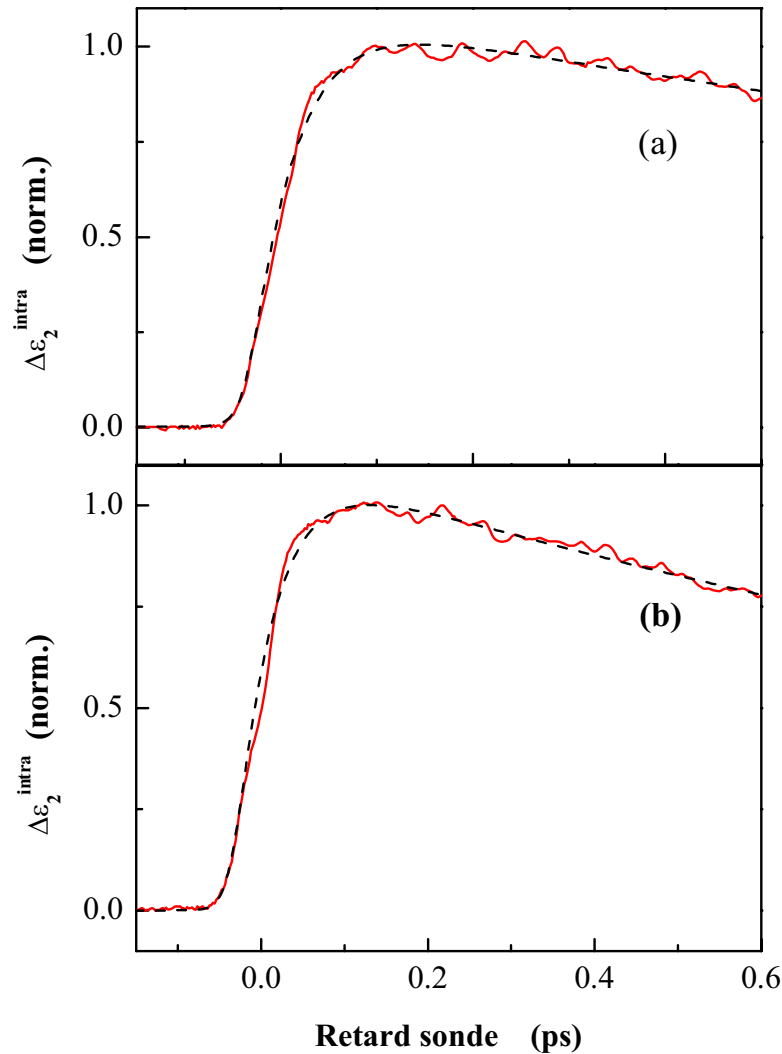


Figure III-26 : Variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique intrabande $\Delta\epsilon_2^{\text{intra}}$ mesurée sur un échantillon de nanoparticules d'argent de diamètre $D = 24$ nm en configuration B/IR à deux températures $T = 295$ K (a) et $T = 90$ K (b). Les courbes pointillées représentent l'ajustement par la fonction (3.24).

(a) : $T = 295$ K ; $\tau_m = 40$ fs et $\tau_d = 2400$ fs .

(b) : $T = 90$ K ; $\tau_m = 40$ fs et $\tau_d = 1700$ fs .

V- Pertes d'énergie du gaz d'électrons.

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons aux échanges d'énergie du gaz électronique avec le réseau aux temps courts, c'est-à-dire à la décroissance des signaux que nous avons mesurés. Ces échanges ont déjà été étudiés de manière approfondie pour des temps assez longs ^[15] qui correspondent à une régime thermalisé des électrons ; la situation est toutefois différente dans les 500 premières femtosecondes où le caractère athermal du gaz électronique est très prononcé et influence les échanges d'énergie avec le réseau.

1. Pertes d'énergie en régime thermal (modèle à deux températures en régime de faible perturbation).

Les changements de transmission $\Delta T/T$ pour des nanoparticules d'argent de diamètres 4, 6 et 26 nm sont représentés sur la *Figure III-27* ; ils ont été mesurés en configuration IR/B, hors-résonance avec les transitions interbandes. Nous avons vérifié que l'amplitude du signal était bien proportionnelle à la puissance de pompe et que l'allure temporelle du signal en était indépendante, nous assurant ainsi de bien travailler en régime de faible excitation.

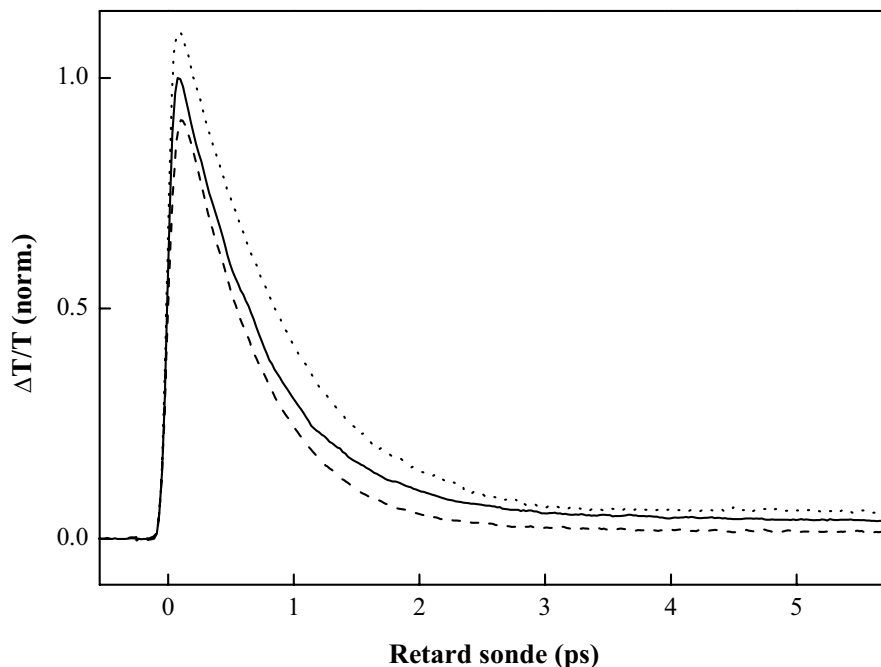


Figure III-27 : Changement de transmission normalisé $\Delta T/T$ mesuré pour des nanoparticules d'argent de diamètres $D = 4, 6$ et 26 nm dans un verre $BaO-P_2O_5$ de bas en haut en configuration IR/B.

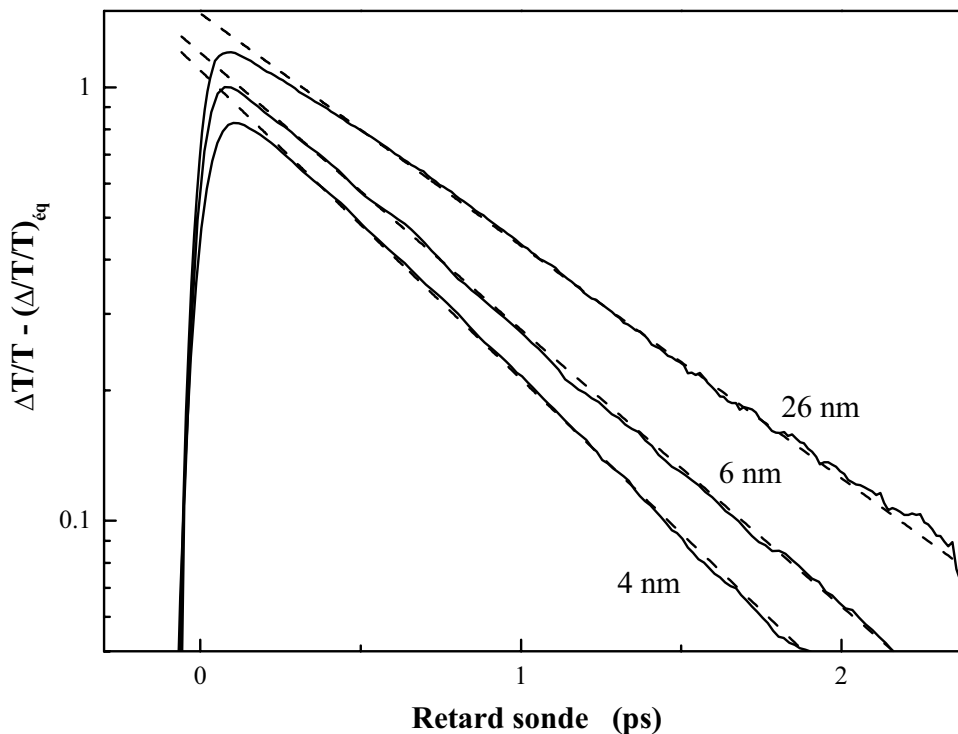


Figure III-28 : Changement de transmission normalisé $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{\text{eq}}$ pour des nanoparticules d'argent de diamètres $D = 4, 6$ et 26 nm sur échelle logarithmique. Les lignes pointillés correspondent à des décroissances exponentielles de temps caractéristiques $600, 680$ et 820 fs respectivement.

La Figure III-28 montre l'évolution de $\Delta T/T$ sur une échelle logarithmique après soustraction de $(\Delta T/T)_{\text{eq}}$, signal résiduel aux temps très longs ($t > 10$ ps). Ces courbes suivent pour des temps supérieurs à $0,6$ ps, une décroissance monoexponentielle avec respectivement des temps caractéristiques de 820 fs (26 nm), 680 fs (6 nm) et 600 fs (4 nm), en accord avec les déterminations précédentes^[15]. Ce régime correspond à un taux de transfert d'énergie des électrons vers le réseau constant et il est en accord avec le résultat théorique pour un gaz d'électrons thermalisé en interaction avec le réseau. C'est le modèle à deux températures dont nous allons rappeler les grandes lignes ici.

On suppose que les collisions électrons-électrons sont suffisamment rapides pour maintenir le système en équilibre thermique interne à la température T_e . La même hypothèse est faite pour les phonons qui sont décrits par une température T_L . Si nous faisons un bilan d'énergie en ne tenant compte que des échanges d'énergie électrons-phonons, nous obtenons alors le système à deux équations différentielles couplées :

$$\begin{cases} C_e \frac{dT_e}{dt} = -H(T_e, T_L) + p(t) \\ C_L \frac{dT_L}{dt} = +H(T_e, T_L) \end{cases} \quad (3.28)$$

où H représente les échanges d'énergie et $p(t)$ l'excitation sélective du gaz électronique. Nous avons supposé une excitation uniforme et négligé les phénomènes de diffusion. Pour des températures T_e et T_L grandes devant celle de Debye θ_D , l'équation d'évolution de l'énergie devient^{[16],[17]} :

$$\frac{du_e}{dt} = C_e \frac{dT_e}{dt} = -g \times (T_e - T_L) \quad (3.29)$$

où g , indépendante de la température du réseau, est appelée constante de couplage électrons-phonons et est couramment utilisée pour les études à l'échelle femtoseconde^[13]. En utilisant une interaction électron-phonon de type potentiel de déformation et le modèle de Debye (voir Chapitre I), nous pouvons relier g aux paramètres utilisés dans nos simulations :

$$g = \Xi^2 \frac{k_B m^2 q_D^4}{16 \rho \pi^3 \hbar^3} \quad (3.30)$$

En substituant la valeur du potentiel de déformation utilisé dans le programme de simulation, $\Xi \sim 0,8(\frac{2}{3}E_F)$, nous obtenons pour l'argent une constante de couplage $g \sim 2.10^{16}$ W/m³K, en accord avec des mesures expérimentales^[14].

L'équation (3.28) est a priori non-linéaire puisque C_e dépend de T_e mais, en régime de faible perturbation ($T_e - T_L \ll T_L$), nous pouvons supposer C_e constante, ce qui correspond à une décroissance exponentielle de T_e ou de la même manière de l'énergie.

Dans notre configuration expérimentale, $\Delta T / T$ est essentiellement déterminée par la température électronique et va donc refléter son évolution. La décroissance monoexponentielle observée est donc expliquée en accord avec le modèle à deux températures et correspond à un transfert d'énergie à vitesse constante des électrons vers le réseau. Le temps d'interaction $\tau_{e-ph} \approx \frac{C_e}{g}$ diminue avec le diamètre des nanoparticules, en accord avec les études précédentes. Cet effet a été attribué à une réduction de l'écrantage au voisinage des surfaces dont l'influence augmente avec la réduction de la taille^[15].

2. Régime athermal.

Le régime thermal, que nous venons de décrire est atteint uniquement après 600 fs. Aux temps plus courts, la situation est totalement différente. On le voit bien pour le cas d'un échantillon de nanoparticules d'argent de diamètre $D = 26$ nm dans BaO-P₂O₅ sur la *Figure III-29*.

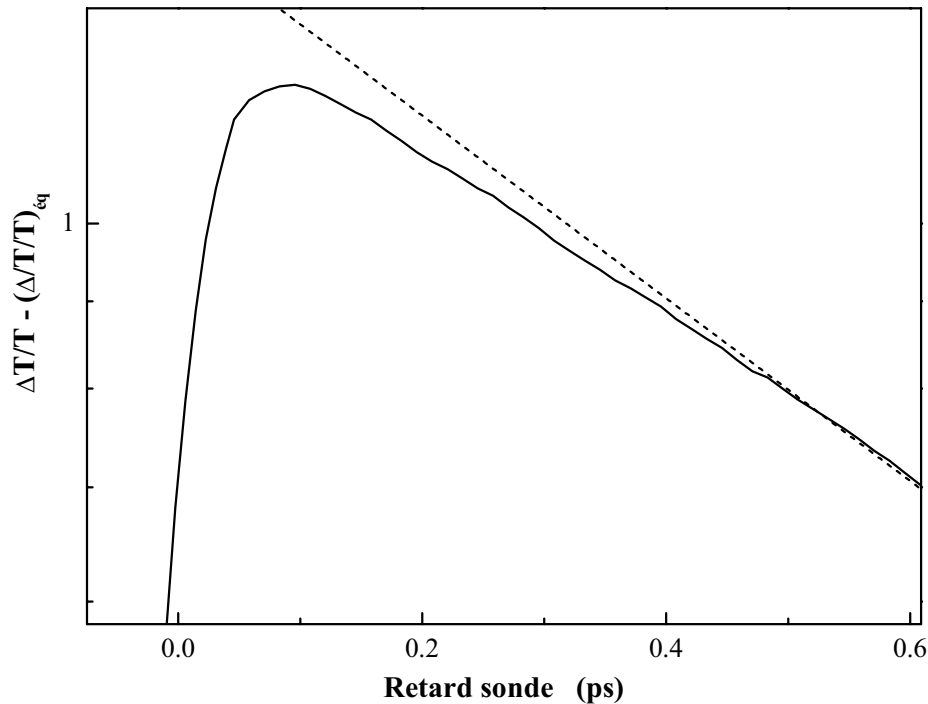


Figure III-29 : Changement de transmission normalisé $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{eq}$ présenté sur une échelle de temps réduite (-40 fs $< \tau < 600$ fs) pour un échantillon de nanoparticules d'argent de diamètre $D = 26$ nm en configuration IR/B. La ligne tiretée correspond à une décroissance exponentielle avec une constante de temps de 820 fs.

On constate initialement un comportement non-exponentiel, avec une pente qui augmente au cours du temps jusqu'à atteindre le régime thermal. Cette évolution démontre une accélération du transfert d'énergie des électrons vers le réseau au fur et à mesure de la thermalisation interne du gaz d'électrons, en accord avec les résultats obtenus dans des films métalliques^[9]. Ce comportement est la conséquence directe de l'existence d'une distribution hors équilibre. Pendant le processus d'excitation, un nombre faible de porteurs acquiert un grand excès d'énergie par rapport à l'énergie thermique $k_B T_0$ et à celle des phonons. De façon simplifiée, nous pouvons séparer le gaz d'électrons en une partie non perturbée et une autre

hors d'équilibre. Seuls les électrons de la partie athermale peuvent perdre leur énergie par émission de phonons. Le taux total de perte d'énergie vers le réseau est alors le taux moyen d'émission par électron multiplié par le nombre d'électrons hors équilibre. Ce nombre va augmenter au cours de la thermalisation : un électron fortement perturbé entre en collision avec un électron à T_0 , donnant deux électrons hors équilibre d'énergie intermédiaire qui peuvent alors interagir avec le réseau. Le taux total de perte d'énergie électronique augmente donc au cours du temps avec le nombre d'électrons hors d'équilibre par rapport au réseau. Lorsque l'on s'approche de la thermalisation interne, la séparation du gaz d'électrons en deux composantes n'est plus valable et le régime thermal est atteint (avec un transfert d'énergie à taux constant) ; il correspond à un comportement collectif du gaz électronique en interaction avec le réseau. Cette évolution d'un comportement électronique quasi-individuel à collectif est responsable de la décroissance non-exponentielle observée pendant les premières 500 femtosecondes.

Pour les nanoparticules plus petites, les échanges d'énergie électrons-électrons sont plus rapides du fait de la réduction de l'écrantage des interactions coulombiennes au voisinage des surfaces^[18]. La thermalisation interne du gaz d'électrons est donc plus rapide, le temps caractéristique de thermalisation passant de $\tau_{th} = 350$ fs pour un diamètre de 26 nm à $\tau_{th} = 200$ fs pour $D = 4$ nm^[18]. Le régime initial, avant la décroissance monoexponentielle, doit donc durer moins longtemps lorsque l'on réduit la taille des particules. Ceci est bien vérifié par nos expériences (*Figure III-30*), le régime intermédiaire étant même à peine visible pour des nanoparticules de petite taille ($D = 4$ nm).

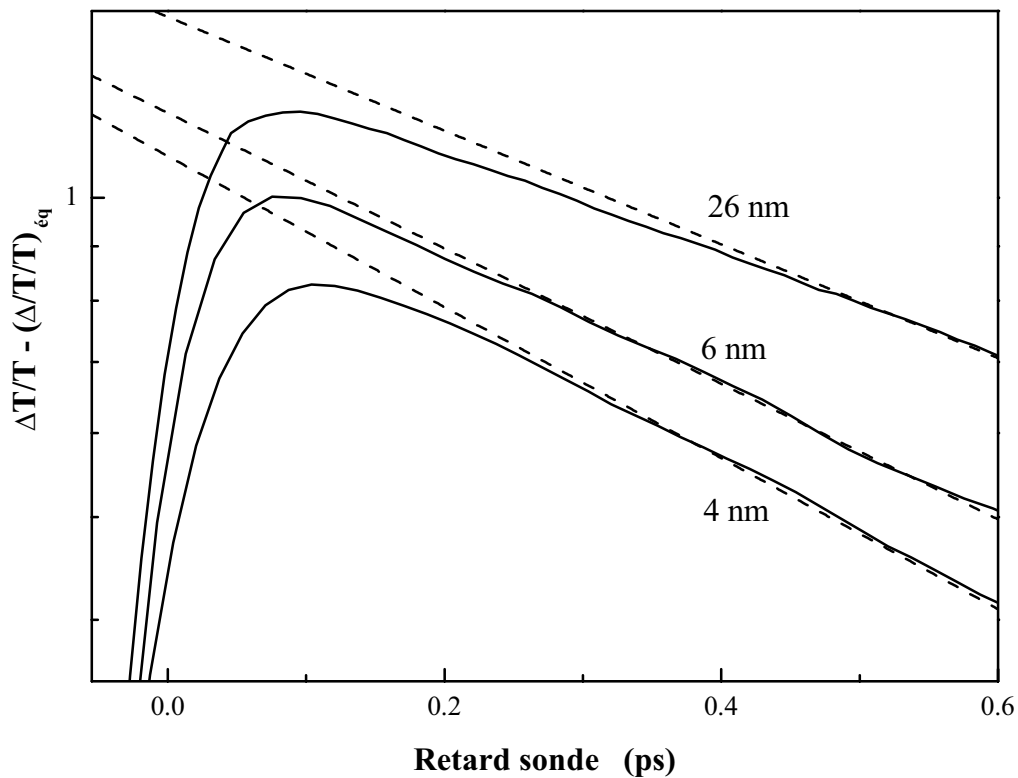


Figure III-30 : Changement de transmission normalisé $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{eq}$ mesuré en configuration IR/B pour différents diamètres de nanoparticules d'argent et représenté sur une échelle de temps réduite ($\tau < 600$ fs).

3. Simulations avec l'équation de Boltzmann : comparaison théorie/expérience.

La relation entre la thermalisation interne des électrons et le transfert d'énergie vers le réseau peut être traitée de manière plus quantitative en simulant la dynamique de relaxation électronique avec l'équation de Boltzmann (Chapitre I). Pour le matériau massif, l'évolution temporelle calculée de l'excès d'énergie Δu_e est donnée sur la *Figure III-31*. Elle est en accord qualitatif avec le comportement observé lors des expériences pour les grosses nanoparticules ($D = 26$ nm). Une faible déviation est observée aux temps courts par rapport à l'évolution monoexponentielle aux temps longs, cette dernière étant en accord avec le modèle à deux températures.

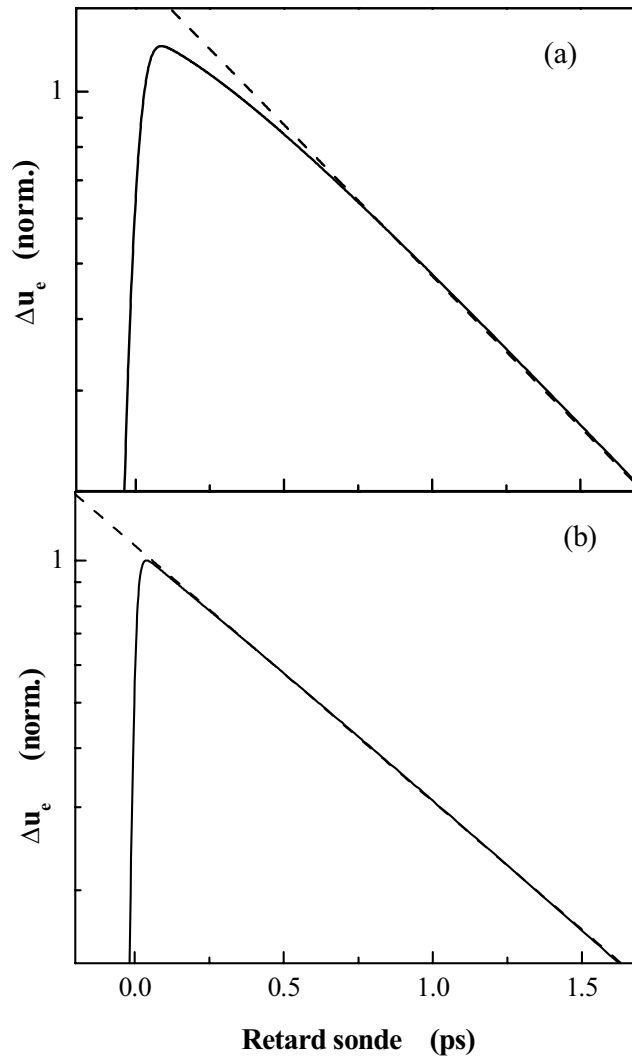


Figure III-31 : (a) Dépendance temporelle calculée du changement de l'énergie de la distribution électronique Δu_e pour une pompe et une sonde d'énergies respectives 1,5 eV et 3 eV représentée sur une échelle logarithmique (b) Même calcul mais en supposant la distribution électronique thermalisée à tout instant.

Si l'on réalise le même calcul en supposant une thermalisation interne instantanée (en utilisant comme distribution électronique initiale une distribution de Fermi-Dirac à la température d'excitation T_{exc}), nous voyons que la perte d'énergie vers le réseau est mono-exponentielle, comme prévu par le modèle à deux températures. C'est donc bien le caractère athermal du gaz d'électrons qui est responsable de la déviation expérimentale dans les premiers instants.

Pour les nanoparticules où l'effet de taille joue un rôle ($D < 20$ nm), en première approximation, nous avons répété les simulations en adaptant l'amplitude des interactions électrons-électrons et électrons-phonons (éq. 1.71 et 1.74) pour traduire l'augmentation de l'efficacité

des interactions avec la réduction de la taille^[19]. Les évolutions temporelles de l'énergie du gaz d'électrons sont présentées sur la *Figure III-32* : un bon accord entre les simulations et les résultats expérimentaux est obtenu. Le régime transitoire, avant d'atteindre un taux de transfert d'énergie constant des électrons vers le réseau, est considérablement réduit lorsque l'on diminue la taille des nanoparticules. Cela confirme l'influence des interactions électrons/électrons sur les échanges d'énergie électrons-phonons en régime athermal et l'accélération des échanges électroniques dans les petits agrégats par rapport au milieu massif.

4. Conclusion

Par des techniques résolues en temps, nous avons étudié les échanges d'énergie d'un gaz d'électron hors équilibre avec le réseau. Des expériences en régime de faible perturbation ont permis de suivre l'évolution des pertes d'énergie aux temps courts, avant que la thermalisation électronique interne soit effectuée.

Les résultats ont donc démontré que, comme pour les milieux massifs, les pertes vers le réseau sont moins rapides pour une distribution athermale. Aux temps plus longs, une décroissance monoexponentielle de Δu_e est observée, en accord avec le modèle à deux températures. Ce régime thermal est atteint plus rapidement pour des petites nanoparticules, ce qui confirme l'augmentation des échanges du gaz électronique en fonction du confinement mesurée récemment^[18]. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec des simulations numériques utilisant l'équation de Boltzmann et introduisant de manière phénoménologique une augmentation de l'efficacité des interactions électroniques.

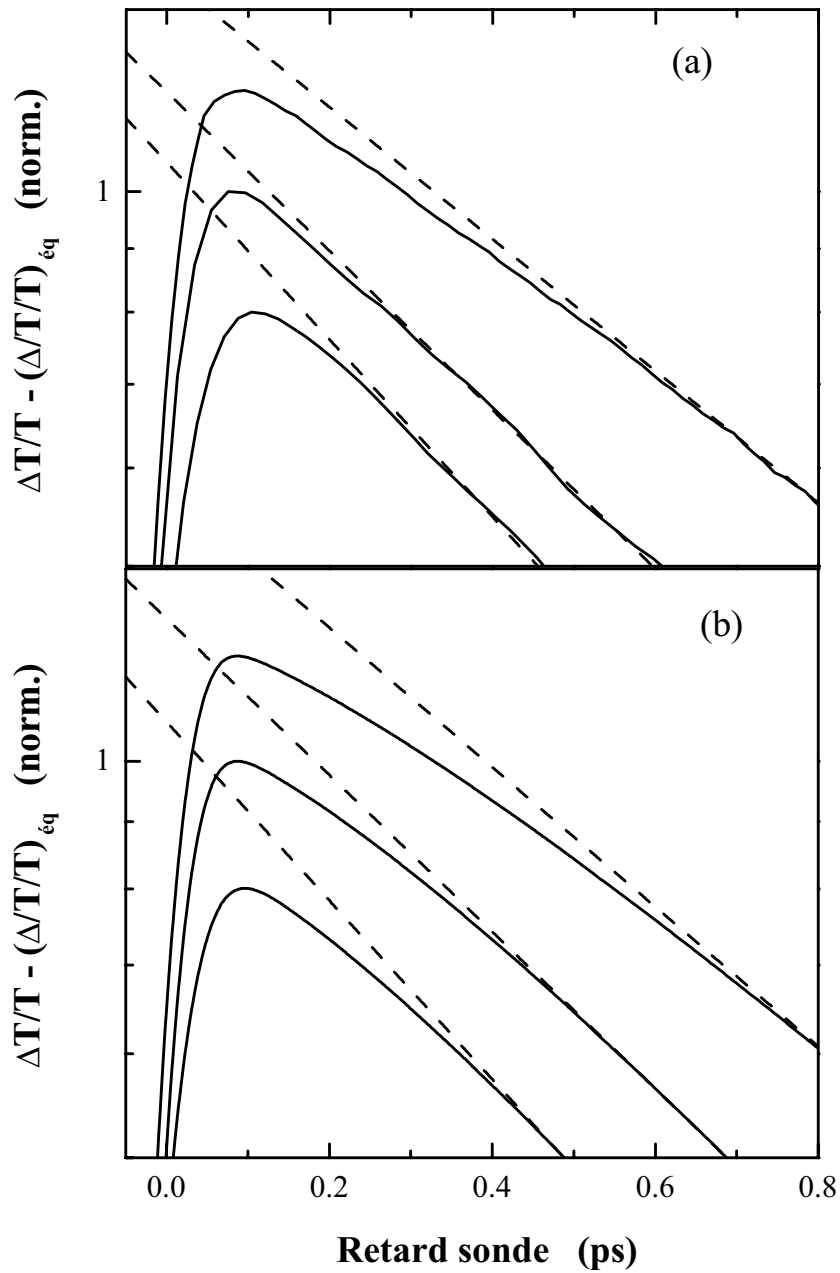


Figure III-32 : Changement de transmission normalisé $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{\text{eq}}$ mesuré (a) et calculé (b) pour des nanoparticules d'argent de diamètre $D = 26$ nm, 6 nm et 4 nm respectivement de haut en bas sur échelle logarithmique. Les lignes tiretées correspondent à des décroissances exponentielles de temps caractéristique 820 fs, 680 fs et 600 fs respectivement.

Conclusion.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réponse électronique aux temps courts. Nous avons d'abord étudié la relaxation de la polarisation électronique dans les films et les agrégats d'argent (effets de cohérence). Nos résultats confirment la relaxation très rapide des effets de cohérence par un amortissement de type Landau sur une échelle de temps plus petite que notre résolution expérimentale (moins de 10 fs). Dans ce régime, l'excitation du gaz d'électrons par des impulsions femtosecondes peut être simplement décrit en terme d'excitation de paires électron-trou (modèle d'absorption par les électrons libres).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés des électrons hors équilibre : leur réponse optique et leurs échanges d'énergie avec le réseau. Dans le premier cas, un temps d'établissement de la réponse optique a été observé avec une forte dépendance en fonction de la taille des nanoparticules. Cette dynamique pose la question de l'applicabilité d'un modèle de type Drude aux temps très courts, lorsque les électrons sont fortement athermaux. Bien qu'une modélisation théorique reste à développer, ces résultats indiquent un retard à l'établissement d'une réponse collective similaire à ce que nous avons mis en évidence pour les échanges d'énergie électron-réseau. En effet, des mesures en régime de faible perturbation dans des conditions hors résonance ont permis d'étudier l'évolution des pertes d'énergie du gaz électronique vers le réseau pendant et après sa thermalisation. Les résultats montrent que, comme dans les matériaux massifs, ces pertes sont moins rapides pour une distribution électronique athermale. Aux temps longs, l'énergie du gaz décroît de manière exponentielle, en accord avec le modèle à deux températures pour une distribution de Fermi-Dirac. La transition entre les deux régimes est plus rapide dans les petites nanoparticules, ce qui confirme l'augmentation des interactions électroniques avec la réduction de la taille des systèmes et donc une thermalisation plus rapide. Ces résultats expérimentaux sont en très bon accord avec des simulations numériques de dynamique électronique où l'on a introduit une augmentation phénoménologique des interactions électroniques.

CHAPITRE IV

DYNAMIQUE DE L'INTERACTION ELECTRONS-PHONONS

Introduction.

Comme nous l'avons vu à la fin du chapitre III, la perte d'énergie du gaz d'électrons photoexcités vers le réseau peut être suivie grâce à des mesures optiques femtosecondes. Ceci permet d'étudier les interactions entre électrons et phonons (ou modes de vibration en général). Les premiers travaux ont été réalisés dans les métaux massifs^{[1],[2]} ; des études similaires sur des agrégats en matrice ont permis de mettre en évidence expérimentalement une accélération des échanges d'énergie électron-réseau avec la réduction de la taille dans l'or^[3], l'argent^{[4],[5]} ainsi que le gallium^[6]. Bien que la gamme de tailles soit comparable, des comportements différents ont été observés dans ce dernier, avec une variation linéaire en taille du temps de transfert d'énergie électron-réseau, alors qu'une modification importante n'est observée dans l'or et l'argent que pour des diamètres inférieurs à 10 nm.

Nous avons étendu ces études au cuivre, autre métal noble, ainsi qu'au nickel dont la structure de bandes est différente. Nous avons également entrepris une série de travaux sur des systèmes hybrides bimétalliques : agrégats de type alliages (Au / Ag) où bimétalliques ségrégués (Cœur Ni / Coquille Ag) en matrice diélectrique. Ces nouveaux nanosystèmes hybrides basés sur la mise en interaction de deux matériaux différents à l'échelle nanométrique devrait permettre de modifier leurs propriétés par rapport à celles des constituants pris séparément.

I- Dynamique électrons-phonons dans le cuivre

La dynamique d'interaction électron-phonon dans des nanoparticules d'argent et d'or a déjà été étudiée par des techniques pompe/sonde femtoseconde^[7]. Une accélération des échanges d'énergie électrons-réseau lorsque la taille des agrégats diminue a été mise en évidence. L'indépendance du temps de couplage τ_{e-ph} en fonction de la matrice, de la technique de synthèse des échantillons ou de la puissance de pompe (tant que l'on reste en régime de faible excitation) a été vérifiée. Deux domaines de tailles peuvent être séparés :

- Pour des diamètres supérieurs à 10 nm, aucun effet de confinement n'est clairement détectable et le temps de couplage τ_{e-ph} est proche de celui du film ou des milieux massifs.
- Pour des particules plus petites, nous observons une forte réduction du temps en fonction de la taille. Une loi de variation $1/\tau = 1/\tau_0 + a/R + b/R^2$ où τ_0 est le temps de couplage trouvé dans le film permet de reproduire les résultats expérimentaux.

Après avoir observé l'effet du confinement sur l'argent et l'or, il semble intéressant de s'intéresser au cuivre : il s'agit en effet d'un métal noble qui pourrait nous permettre de généraliser nos observations et confirmer ainsi la dépendance en taille de l'efficacité des échanges d'énergie électrons-réseau.

1. Principe de l'étude.

a. Changement de la constante diélectrique hors résonance.

Comme l'indique la présentation des échantillons au chapitre I (§V-3), les nanoparticules de cuivre présentent du fait du confinement diélectrique une résonance plasmon de surface autour de 600 nm ($\approx 2,2$ eV). Dans le cas du cuivre, nous avons utilisé une configuration similaire à celle explicitée au Chapitre III (§ IV) pour l'argent. Pour étudier de manière sélective les interactions du gaz électronique avec le réseau, nous travaillons avec une sonde hors résonance avec les transitions interbandes, comme indiqué sur la *Figure IV-1*.

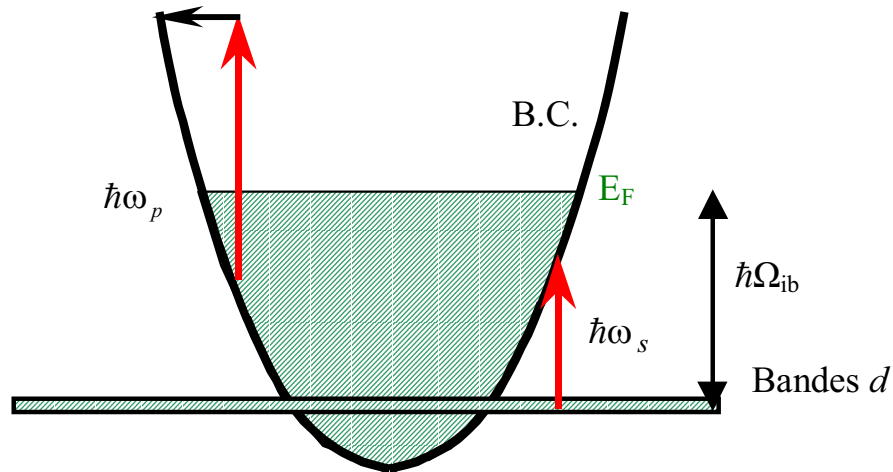


Figure IV-1 : Etude de la dynamique du gaz d'électrons en configuration hors résonance avec les transitions interbandes ($\hbar\Omega_{ib} = 2,1 \text{ eV}$ pour Cu). $\hbar\omega_p = 3 \text{ eV}$ est relatif à la pompe et $\hbar\omega_s = 1,5 \text{ eV}$ à la sonde.

En effet, lorsque la sonde est en résonance avec les transitions interbandes, la thermalisation interne du gaz d'électrons influence considérablement l'allure temporelle du signal mesuré. Seul le signal aux temps longs, pour des retards supérieurs à typiquement la picoseconde, permet alors d'accéder à la perte d'énergie.

b. Résultats expérimentaux.

Le changement de transmission mesuré dans des nanoparticules de cuivre de diamètre $D = 3,8 \text{ nm}$ dans une matrice d'alumine est présenté sur la *Figure IV-2*. Une décroissance exponentielle du signal est observée sur pratiquement deux ordres de grandeur, permettant de déterminer un temps de perte d'énergie $\tau_{e-ph} = 370 \text{ fs}$. Ce temps est nettement plus faible que celui mesuré dans un film de Cu en régime de faible perturbation^[8] : $\tau_{e-ph}^{film} \approx 620 \text{ fs}$.

Les temps de décroissance mesurés en fonction de la taille des agrégats sont récapitulés sur la *Figure IV-3*. Nous avons vérifié que les mesures étaient indépendantes de la puissance de pompe utilisée et que nous nous trouvions bien en régime de faible perturbation. Comme dans les nanoparticules d'or et d'argent, une forte dépendance en fonction de la taille est observée avec une accélération des échanges d'énergie des électrons vers le réseau lorsque le diamètre des nanoparticules diminue.

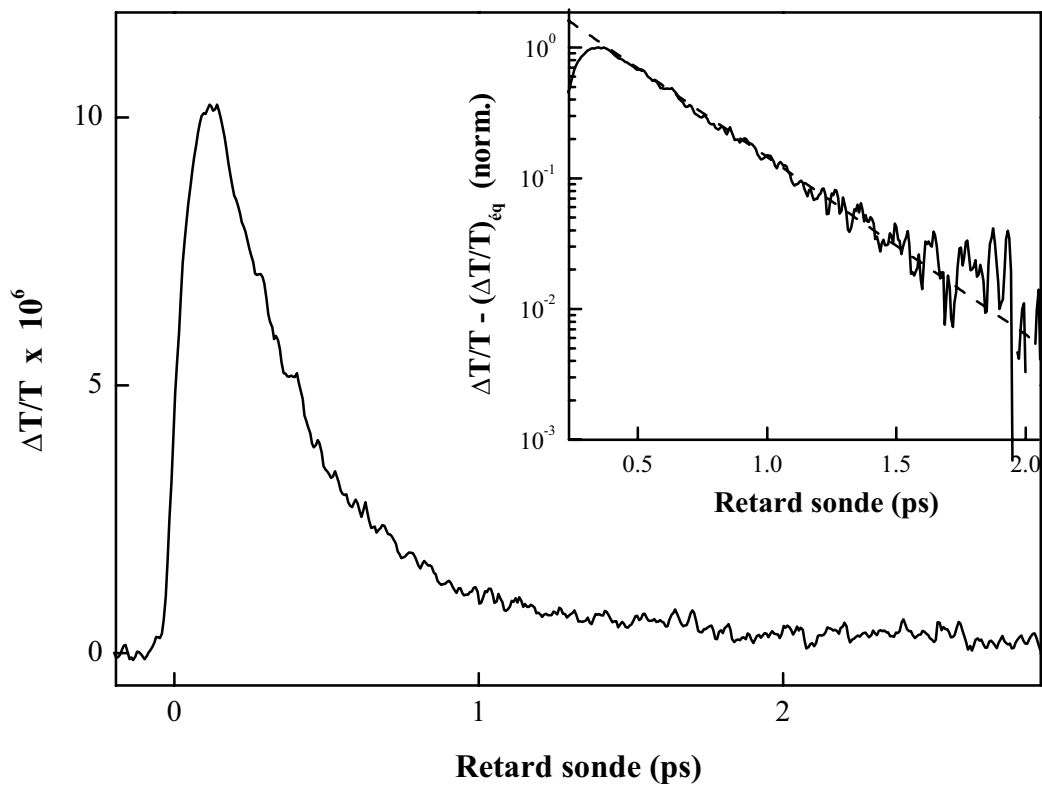


Figure IV-2 : Changement de transmission $\Delta T/T$ de nanoparticules de cuivre de diamètre $D = 3,8$ nm dans une matrice d'alumine. L'excitation est réalisée avec des impulsions pompe dans le bleu (≈ 3 eV) avec une puissance de 2 mW et sonde dans l'infrarouge (à 1,5 eV). L'insert montre le changement de transmission normalisé $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{\text{eq}}$ sur une échelle logarithmique. La ligne en traits tirés correspond à un temps de couplage τ_{e-ph} mesuré de 370fs.

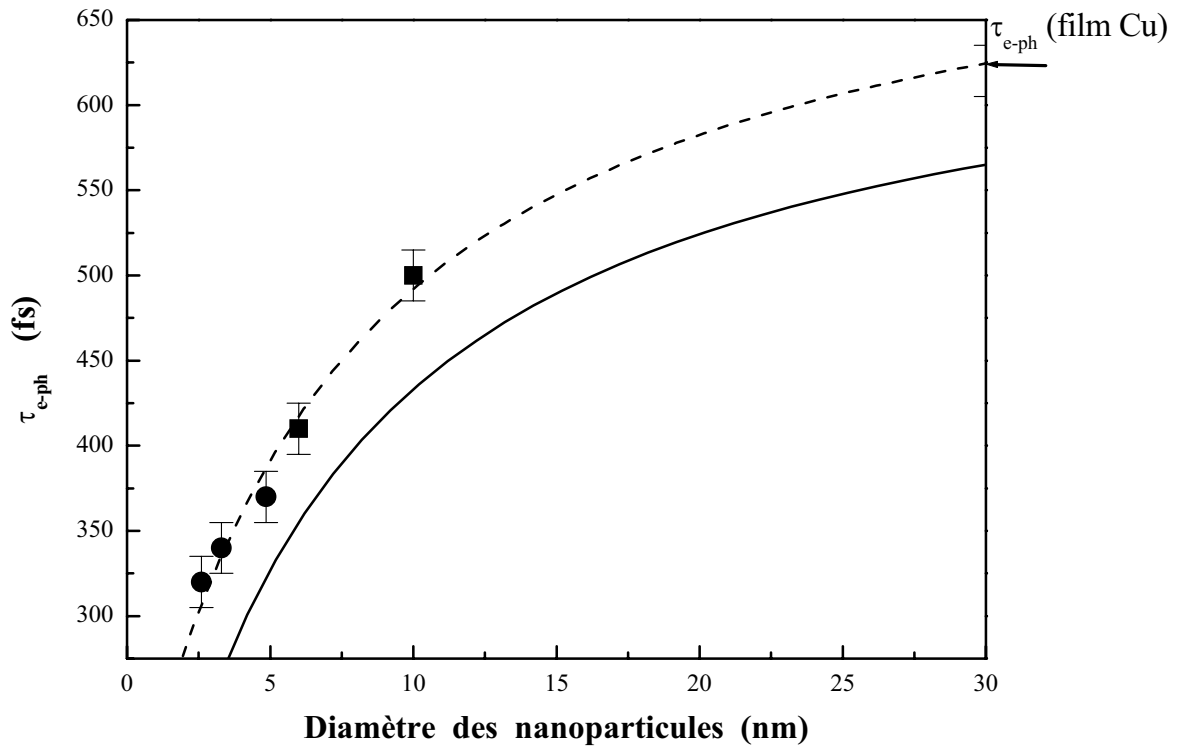


Figure IV-3 : Evolution du temps de transfert d'énergie électrons/réseau pour des nanoparticules de Cuivre en matrice d'alumine (●) ou de silice obtenues par technique sol/gel (■) en fonction de leur diamètre. Le temps correspondant au film de Cu est également indiqué, d'après [8]. La ligne pointillée est un fit effectif. La ligne en trait plein est le résultat simulé.

c. Interprétation.

Les valeurs absolues des temps τ_{e-ph} mesurés dans le cuivre sont inférieures à celles obtenues dans l'or ou l'argent, aussi bien pour les films que les nanoparticules. Cette réduction peut être associée à une plus grande masse effective des électrons dans le cuivre ($m^*/m \approx 1,5$). En utilisant l'expression de g (3.30), on trouve d'ailleurs une valeur du rapport $\frac{g_{Cu}}{g_{Ag}} \sim 1,6$ conduisant à une réduction des temps τ_{e-ph} entre l'argent et le cuivre massif en accord avec les valeurs mesurées.

Qualitativement, le comportement en fonction de la taille est le même. Des échantillons présentant des tailles de nanoparticules de ~ 10 nm sont en cours d'élaboration au LASIM à Lyon afin de compléter ces résultats expérimentaux. Des simulations réalisées d'abord dans le cadre de l'argent puis de l'or peuvent également être appliquées au cuivre (Figure IV-3). Le comportement de cette dynamique en fonction du confinement est qualitativement similaire à

celui observé dans le cas de la thermalisation interne des électrons. Ce dernier a été interprété en terme de réduction de l'écrantage des interactions coulombiennes due à la présence de surfaces^{[9],[10]}. Cet effet doit donc également influencer les interactions électrons-ions et donc l'échange d'énergie du gaz électronique vers le réseau. Il est cependant délicat de le modéliser car les modèles utilisés (potentiel de déformation...) ne tiennent pas directement compte des interactions et il faut revenir à une description microscopique : nous avons moyenné spatialement les paramètres intervenant dans l'écrantage, soit la densité locale d'électrons n_e et la constante diélectrique interbande statique $\varepsilon_d(0)$. Avec des approximations standards, nous obtenons la dépendance du temps de couplage électrons-réseau :

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}^0} \propto g \propto \int_0^{q_D} q^3 \left| \frac{V(q)}{\varepsilon(0,q)} \right|^2 dq \quad (4.1)$$

où q est la quantité de mouvement du phonon, q_D le vecteur d'onde de Debye ; $V(q)$ est le potentiel d'interaction non-écranté électrons-ions et $\varepsilon(0,q)$ est donnée par la formule :

$$\varepsilon(0,q) = \varepsilon_d(0) \left[1 + \frac{1}{\varepsilon_d(0)} \left(\frac{\beta q_{TF}}{q} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

où $q_{TF} \propto n_e^{1/6}$ est le vecteur d'onde de Thomas-Fermi et $\beta = 0,73$ est un facteur phénoménologique introduit pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux (voir chapitre I, §V-3).

Dans un agrégat, les fonctions d'onde électroniques sont modifiées par la présence des surfaces, conduisant à une probabilité de présence non nulle des électrons au delà de la sphère ionique (effet de spill-out) et une exclusion des électrons des couche internes d'une zone proche de la surface (localisation des électrons d)^{[11], [12], [13]}. Ces deux effets conduisent à une modification de n_e et ε_d et à une réduction de l'écrantage des interactions électrons-ions et permettent de reproduire qualitativement les résultats observés, prouvant l'importance de la réduction de l'écrantage.

2. Comparaison entre les métaux nobles : Cu, Ag, Au.

Les résultats obtenus sur le cuivre sont directement comparables à ceux de l'or et de l'argent obtenus dans les mêmes conditions^[7]. Les temps τ_{e-ph} mesurés dans l'or et l'argent, normalisés à celui du massif, sont très proches, avec une variation en taille plus rapide que dans les nanoparticules de cuivre pour de très petites tailles ($D < 5 \text{ nm}$) (Figure IV-4).

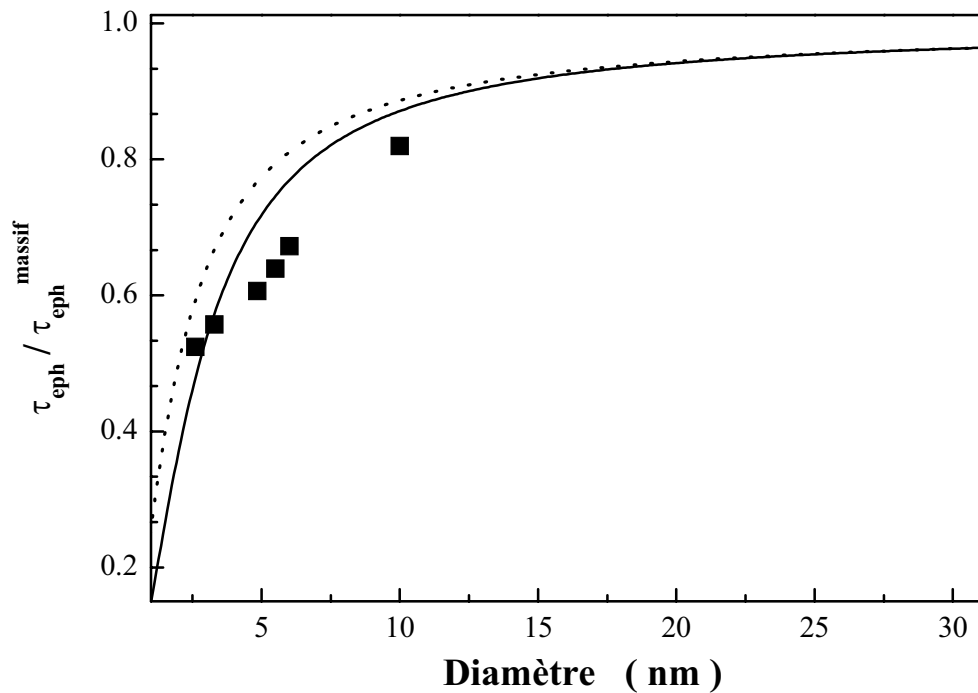


Figure IV-4 : Variation de τ_{e-ph} normalisé à celui du massif en fonction du diamètre des nanoparticules pour Cu (■) et Ag (trait plein, d'après [7]) ou Au (trait pointillé, d'après [7]).

Cette différence de comportement ainsi que la similarité des temps normalisés dans l'or et l'argent ne sont pas reproduits par le modèle théorique précédent (Figure IV-5). Ces résultats, peu surprenants de par la mauvaise reproduction des résultats expérimentaux dans l'or^[7] et le cuivre (Figure IV-3), soulignent le caractère très préliminaire du modèle proposé. Une simulation plus précise devrait ainsi prendre en compte les effets de confinement quantiques à la fois sur les états électroniques et vibrationnels.

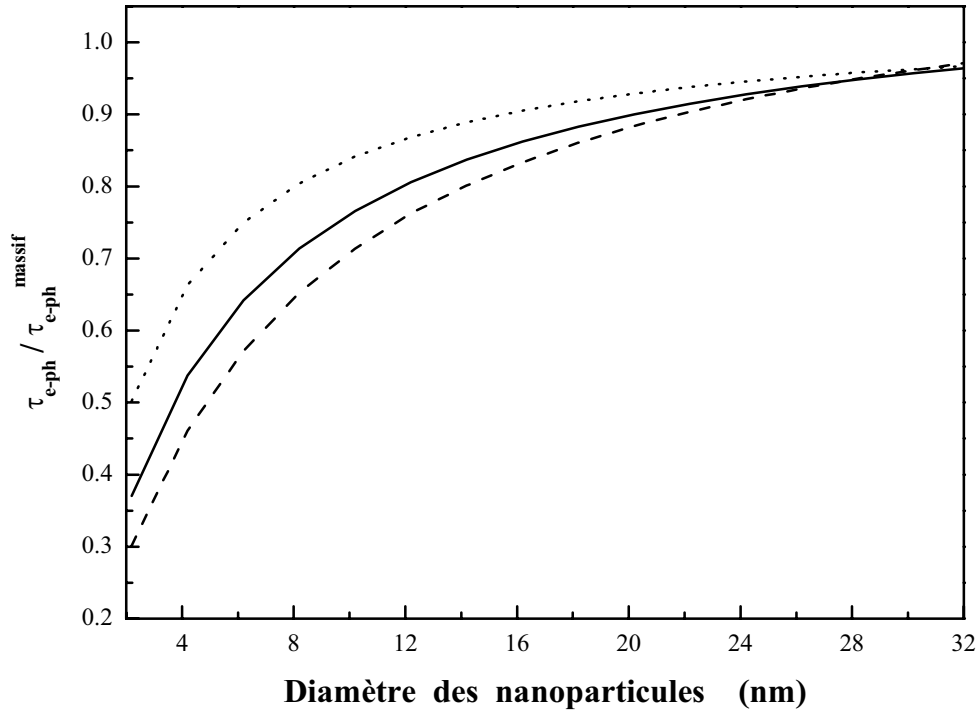


Figure IV-5 : Variation de τ_{e-ph} simulé en fonction du diamètre des nanoparticules (normalisé au massif) dans le cas de l'argent (trait pointillé), de l'or (trait tireté) et du cuivre (trait plein).

II- Cas du nickel.

Le nickel présente une structure de bandes complexe qui ne permet pas une discussion détaillée des mesures femtosecondes. Nous supposons ici que les propriétés optiques mesurées dans les expériences pompe/sonde femtosecondes sont liées à l'excitation des électrons et donc leur décroissance à leur perte d'énergie vers le réseau. Des mesures de temps de couplage électrons-phonons ont déjà été réalisées dans le matériau massif et elles ont conduit à un temps $\tau_{e-ph} \sim 550$ fs. Les échanges d'énergie vers le réseau apparaissent donc significativement plus rapides que dans l'argent ou l'or (respectivement 850 fs et 1100 fs) et légèrement plus rapides que pour le cuivre (620 fs). Cette accélération est probablement due à la plus grande densité des états disponibles pour les collisions électroniques.

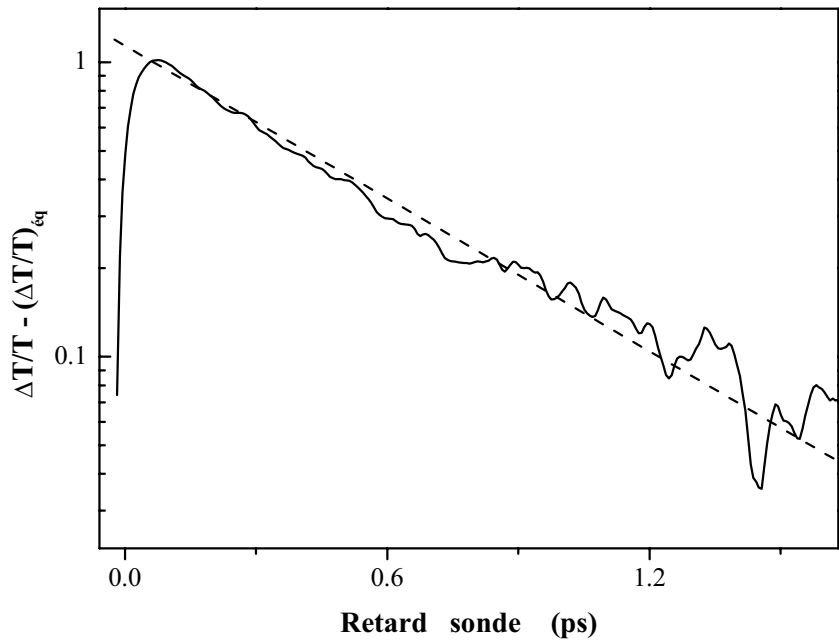


Figure IV-6 : Changement de transmission $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{eq}$ des nanoparticules de Ni dans une matrice d' Al_2O_3 ($D = 4,0$ nm). Les impulsions de pompe sont dans l'IR (860 nm) et de sonde dans le Bleu (430 nm). La ligne tirée correspond à une décroissance exponentielle avec un temps de 460 fs.

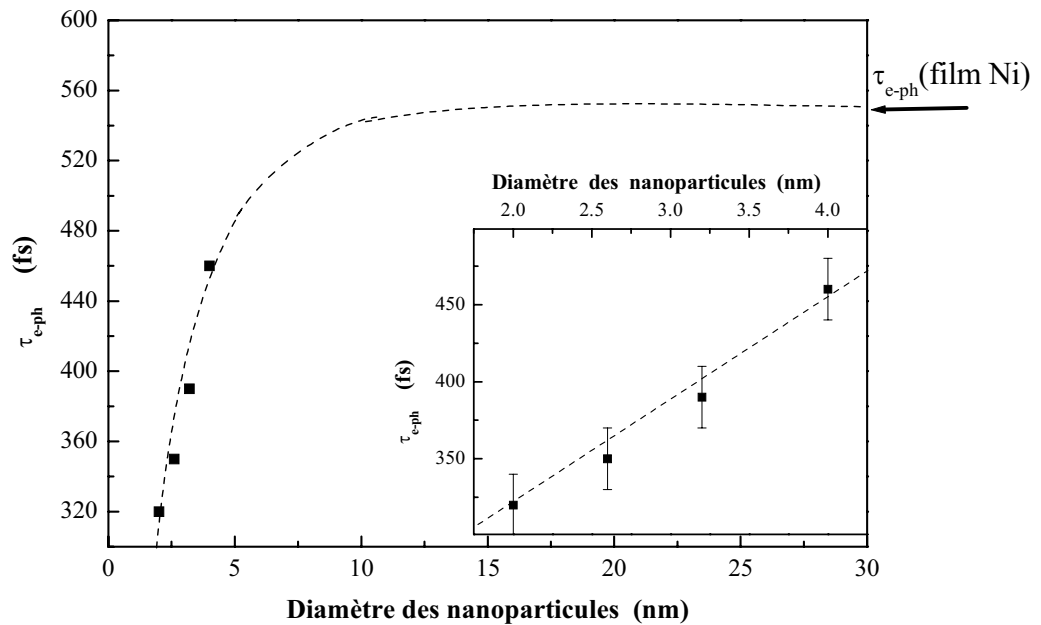


Figure IV-7 : Evolution du temps de couplage électrons-réseau dans des nanoparticules de nickel pur en fonction de leur diamètre (la droite tirée est un fit effectif). L'insert montre cette évolution pour des diamètres compris entre 2 et 4 nm.

Pour tester l'effet du confinement dans des nanoparticules de nickel, nous avons réalisé des mesures en excitant le milieu avec des impulsions IR (860 nm) et en sondant à la longueur d'onde moitié (configuration IR/B). Les mesures sont réalisées dans des nanoparticules de nickel dans une matrice d'alumine synthétisées par la technique de dépôt d'agrégats (voir Chapitre II, § III-3). La *Figure IV-6* représente la variation relative de transmission $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{\text{éq}}$ où $(\Delta T/T)_{\text{éq}}$ est la contribution aux temps longs à cause de l'échauffement du réseau. Ce signal présente une décroissance exponentielle, en accord avec le modèle à deux températures. L'évolution temporelle de ces mesures est indépendante de la puissance de pompe, comme attendu en régime de faible perturbation, et nous permet de déterminer les temps caractéristiques des échanges d'énergie des électrons vers le réseau. Comme dans les métaux nobles, une dépendance en taille est observée, τ_{e-ph} passant de ~ 550 fs pour le film (massif) à ~ 320 fs pour des nanoparticules de diamètre moyen $D = 2,0$ nm (*Figure IV-7*).

III- Nanoparticules bimétalliques : alliages et composés ségrévés.

Nous avons étendu les mesures d'échange d'énergie des électrons avec le réseau aux systèmes bimétalliques^{[15],[16],[17]} pour étudier les effets de structure. Nous avons axé nos études sur deux classes d'échantillons : des alliages Or/Argent et des composés Nickel/Argent. Pour chacun, nous décrirons tout d'abord les propriétés optiques linéaires (spectres d'absorption) avant d'étudier la dynamique des échanges d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau avec notre système pompe/sonde femtoseconde.

A l'échelle nanométrique, les composés bimétalliques peuvent avoir deux types de structure, selon les caractéristiques des métaux entrant dans leur composition et la méthode de préparation utilisée. Certains prennent une structure dite d'alliage, avec des composés mélangés de manière homogène à l'échelle atomique, alors que d'autres adoptent une structure organisée dite cœur-coquille, avec le métal qui a la plus faible énergie de surface à l'extérieur. Le composé Or/Argent est dans la première catégorie alors que les agrégats bimétalliques Nickel/Argent entrent dans la seconde lorsque la méthode de synthèse par dépôt d'agrégats est utilisée (la configuration thermodynamique la plus stable est alors atteinte). Nous avons donc axé notre travail sur ces deux composés, et étudié l'influence de la composition sur les échanges d'énergie du gaz électronique avec le réseau.

1. Alliages Or/Argent.

a. Présentation des échantillons.

Pour cette étude, nous avons disposé d'échantillons de nanoparticules Au_xAg_{1-x} (avec $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) dans une matrice d'alumine et de diamètres compris entre 2 et 5 nm préparés au LASIM selon une méthode LECBD (chapitre II § V) en utilisant cette fois un barreau bimétallique de composition Au_xAg_{1-x}

Des mesures de rétrodiffusion Rutherford et de rayons X ont permis de confirmer que les agrégats présentaient la même stoechiométrie que le barreau d'origine. Des mesures de microscopie électronique en transmission ont permis de déterminer les caractéristiques géométriques des agrégats déposés ; la *Figure IV-8* représente une photographie d'une telle mesure. On observe des agrégats à peu près sphériques répartis aléatoirement sur la grille, avec ici un diamètre moyen de 2,75 nm. La distribution en taille est donnée par l'histogramme de la *Figure IV-9*.

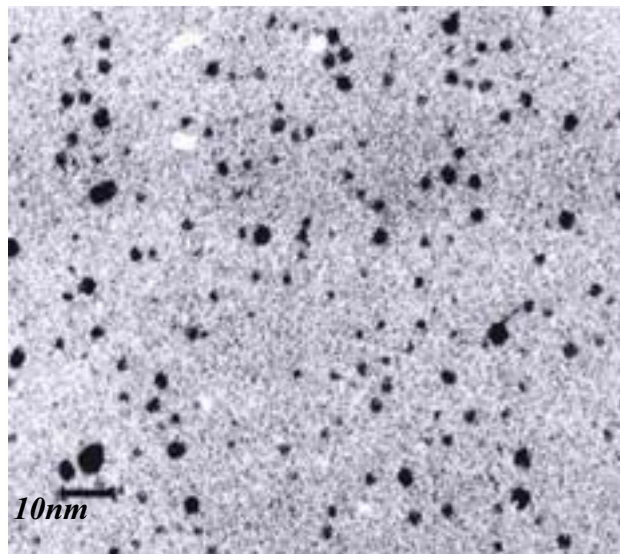


Figure IV-8 : Image TEM de l'échantillon $Au_{50}Ag_{50}(II)$, de diamètre moyen $D = 2,75$ nm.

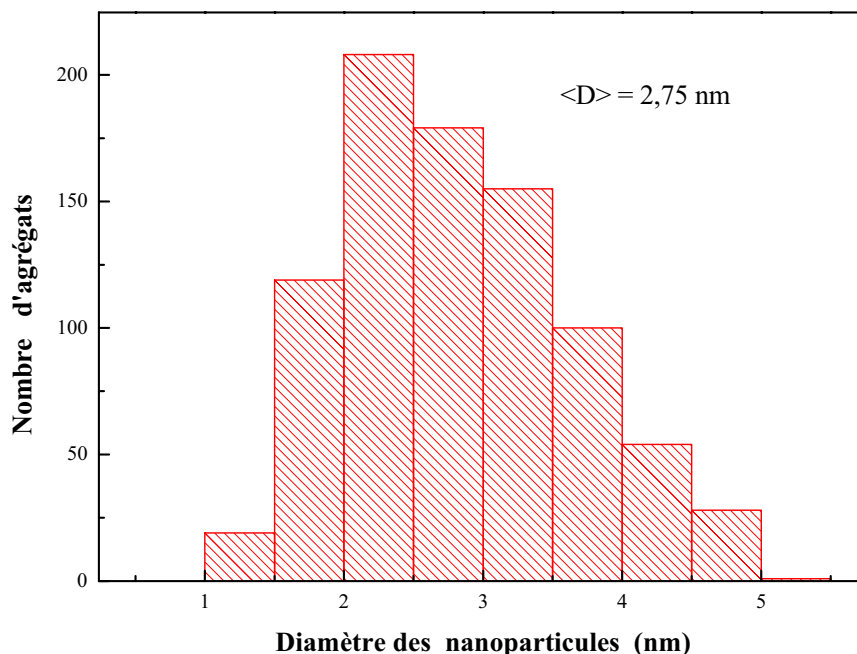


Figure IV-9 : Distribution en taille de l'échantillon $Au_{50}Ag_{50}(II)$, de diamètre moyen $D = 2,75$ nm.

b. Propriétés optiques linéaires.

Le spectre d'absorption du même échantillon, $Au_{50}Ag_{50}(II)$, a été mesuré entre 180 et 800 nm (soit dans la gamme 1,55 - 6,89 eV) et est comparé sur la *Figure IV-10* à celui d'échantillons de nanoparticules d'or et d'argent dans la même matrice (Al_2O_3) et de diamètre moyen $D \approx 4,1$ nm (nous ne disposons malheureusement pas des spectres de nanoparticules de diamètre $D = 2,75$ nm).

Ces propriétés ont déjà été discutées en détail précédemment^{[18],[19]}. Les trois spectres présentent des caractéristiques générales similaires, avec notamment un pic d'absorption attribué au confinement diélectrique (la résonance plasmon de surface) qui se déplace de $\sim 2,2$ eV à 3 eV et une augmentation de l'absorption à plus haute énergie due aux transitions interbandes. Le déplacement de la position du pic de résonance pour le composé Or/Argent, intermédiaire entre ceux des nanoparticules de métaux purs, suggère que l'or et l'argent sont sous forme d'alliage dans le composé, en référence à des mesures faites sur des composés ségrégués. Ce résultat est confirmé par la mesure de la résonance plasmon de surface en fonction de la fraction x d'or des agrégats (*Figure IV-8*) en accord avec le modèle théorique d'une constante diélectrique moyenne^[20].

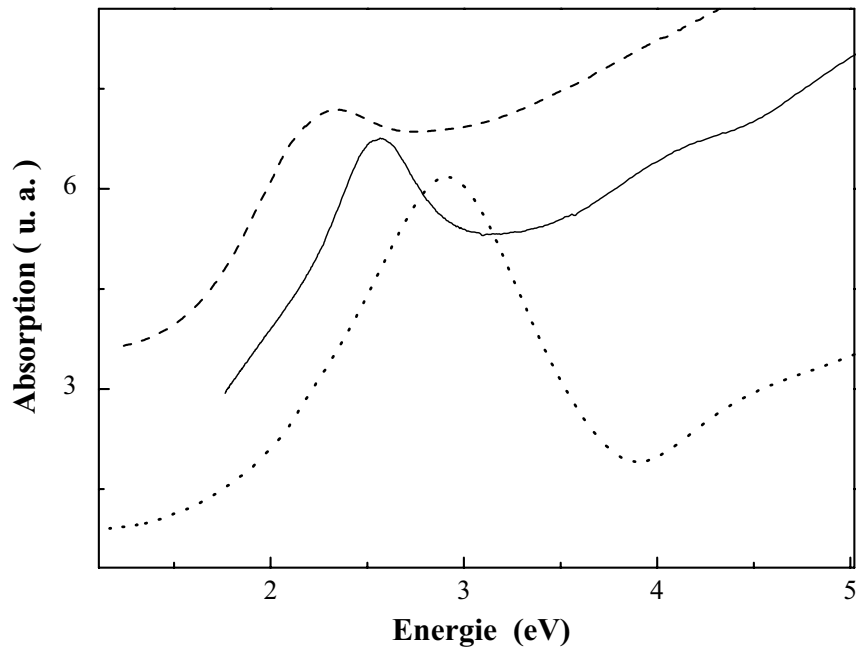


Figure IV-10 : Spectres d'absorption de nanoparticules de Au (tireté), Ag (pointillé) et $Au_{50}Ag_{50}$ (trait continu) dans une matrice d'alumine.

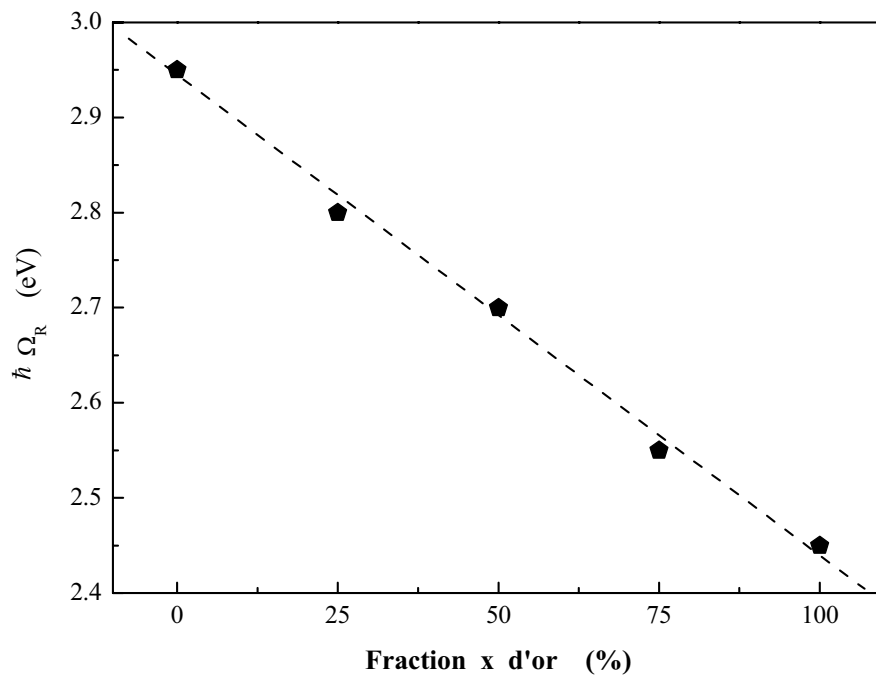


Figure IV-11 : Énergie $\hbar \Omega_R$ de la résonance plasmon de surface pour des nanoparticules Au_xAg_{1-x} de diamètre $D \approx 2,75$ nm en matrice d'alumine en fonction de x en %.

Les effets de taille sur la réponse optique ont également été analysés pour des compositions d'agrégats fixées (*Figure IV-12*)^[21]. Contrairement à la présentation des métaux nobles du Chapitre I, nous observons que la position de la résonance est dépendante du diamètre des nanoparticules. En effet, pour ces petites tailles ($D < 4$ nm), des effets de confinement quantique conduisent à un léger décalage vers le bleu quand la taille diminue^[13]. Nous observons également un élargissement quand la taille augmente. Cette caractéristique est similaire à celle observée pour des nanoparticules d'or^{[22],[23]} ou d'argent^[13].

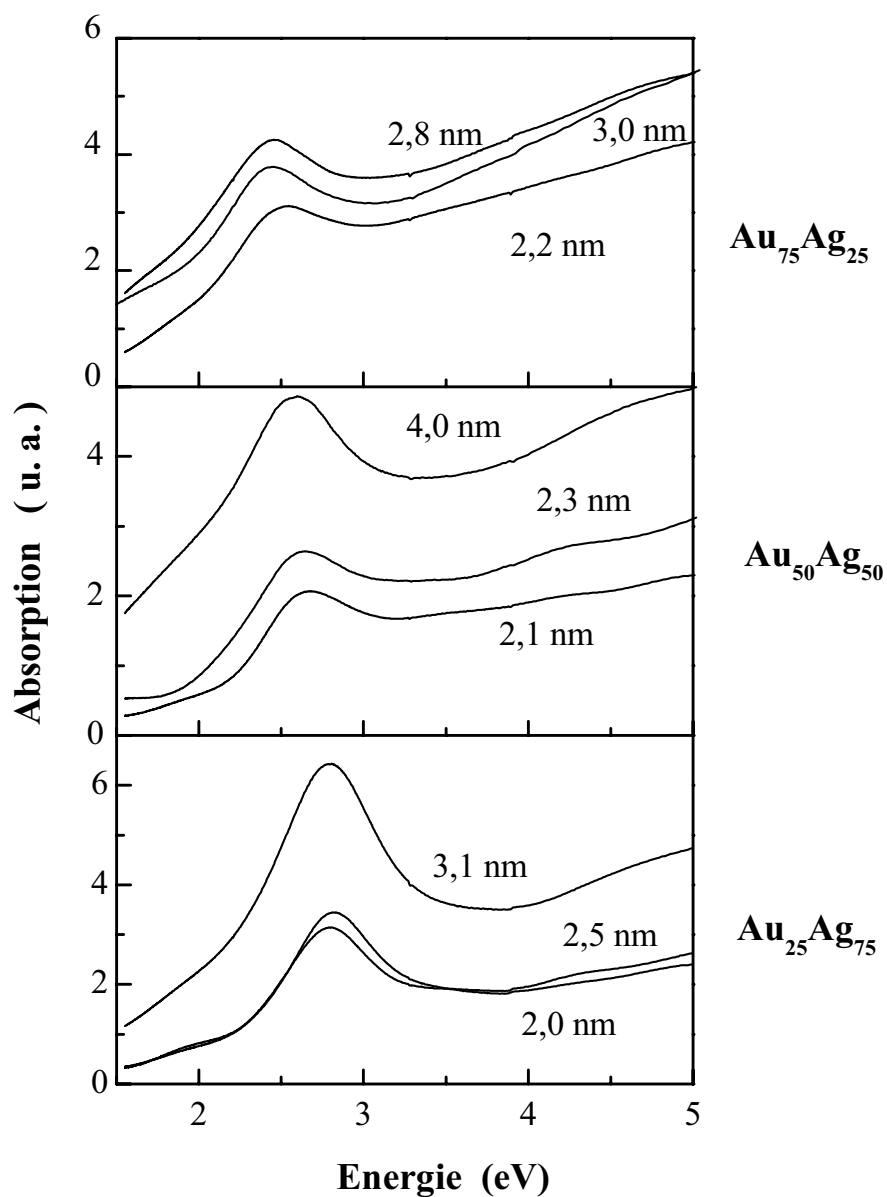


Figure IV-12 : Spectres d'absorption linéaire entre 1,5 et 5 eV d'échantillons de nanoparticules de même composition $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ et de tailles différentes (les diamètres sont indiqués sur chacune des courbes).

c. Echanges d'énergie électrons-réseau : résultats expérimentaux.

Nous avons étudié la dynamique des échanges d'énergie entre les électrons et le réseau avec des impulsions de pompe IR (860 nm) et de sonde bleue (430 nm). Bien qu'elle fasse directement intervenir les transitions interbandes, ce qui peut modifier la forme du signal aux temps courts, cette configuration nous a permis d'obtenir le meilleur rapport signal à bruit. Grâce à la variété d'échantillons dont nous disposons, nous avons pu analyser deux effets de manière indépendante : pour une même composition, nous avons étudié l'influence de la taille et pour un même confinement, nous avons étudié l'influence de la stoechiométrie. Encore une fois, nous avons travaillé en régime de faible perturbation et nous avons vérifié que les résultats étaient indépendants de la puissance de pompe utilisée.

Le changement de transmission $\Delta T/T$ en fonction du retard de la sonde sur la pompe dans l'échantillon $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$ est présenté *Figure IV-13*. Contrairement aux résultats présentés précédemment, un régime monoexponentiel est atteint seulement après un retard d'environ 500 fs. Ce comportement reflète le fait que pour cette composition, des états proches du seuil des transitions interbandes de l'alliage sont sondés à 3 eV. Le signal mesuré est donc sensible à la redistribution de l'énergie au voisinage du niveau de Fermi et donc au temps d'établissement de la température électronique.

Pour des temps plus longs, la décroissance du signal correspond à un temps de $\tau_{e-ph} = 600$ fs, moyen entre les temps obtenus pour des nanoparticules d'or ($\tau_{e-ph} = 520$ fs) et d'argent ($\tau_{e-ph} = 680$ fs) dans des échantillons de même taille ($D = 2,75$ nm).

Pour une même composition $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$, nous avons réalisé des mesures de τ_{e-ph} pour différentes tailles (*Figure IV-14*). Comme pour les nanoparticules de métaux purs, une accélération des échanges d'énergie électrons-réseau lorsque la taille des agrégats diminue est mise en évidence. La gamme de tailles étudiées est cependant réduite car la technique de synthèse utilisée (LECBD) ne permet pas d'obtenir des nanoparticules de diamètre moyen supérieur à 4-5 nm. Pour toutes les tailles étudiées, le temps τ_{e-ph} mesuré correspond à la moyenne des temps mesurés dans l'or et l'argent pour des tailles d'agrégats identiques.

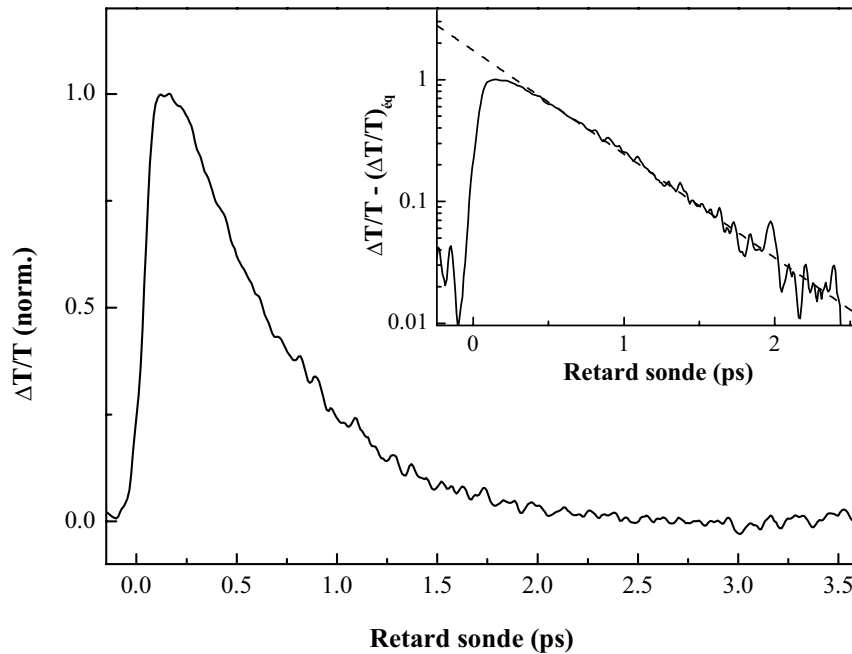


Figure IV-13 : Changement de transmission normalisé $\Delta T/T$ mesuré dans des nanoparticules $Au_{50}Ag_{50}Al(II)$ de taille moyenne $D = 2,75$ nm dans l'alumine. L'encart montre le même résultat sur une échelle logarithmique ; la droite en pointillé correspond à une décroissance exponentielle avec un temps caractéristique $\tau_{e-ph} = 600$ fs.

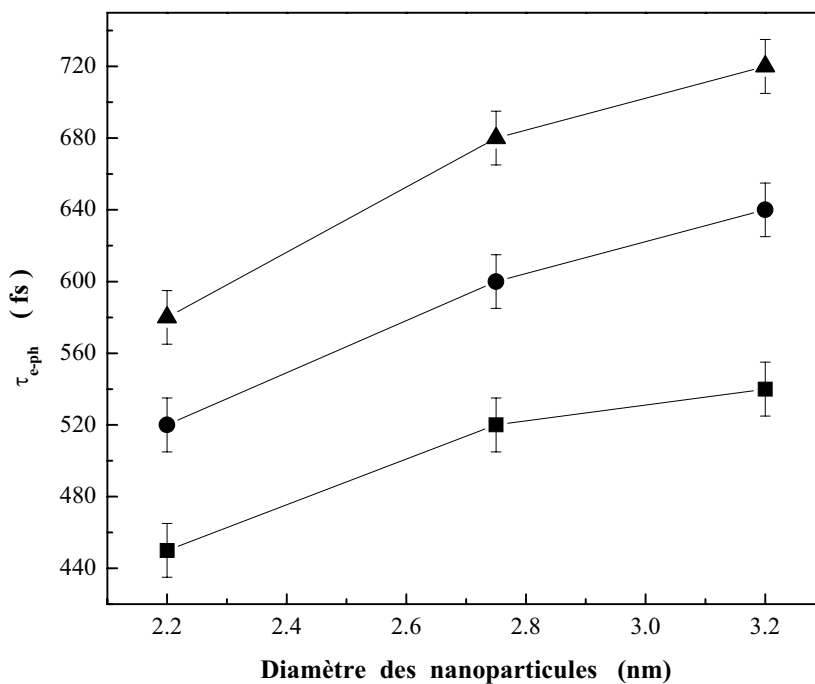


Figure IV-14 : Variation du temps de couplage électrons-réseau en fonction du diamètre des nanoparticules d'or (▲), d'argent (■) ou d'alliage de composition $Au_{50}Ag_{50}$ (●).

Ce résultat est confirmé en réalisant des études plus systématiques en fonction de la composition, avec des fractions en argent variant de 0 à 100 % par tranche de 25 %. Les changements de transmission transitoire mesurés sont présentés sur la *Figure IV-15* sur une échelle logarithmique dans le cas de nanoparticules de diamètre moyen $D = 2,45$ nm et de fraction d'or $x = 0,25$ et $0,75$. Les temps τ_{e-ph} mesurés sur l'ensemble des nanoparticules Au_xAg_{1-x} étudiées sont présentés sur la *Figure IV-16* en fonction de la fraction x d'or dans le composé.

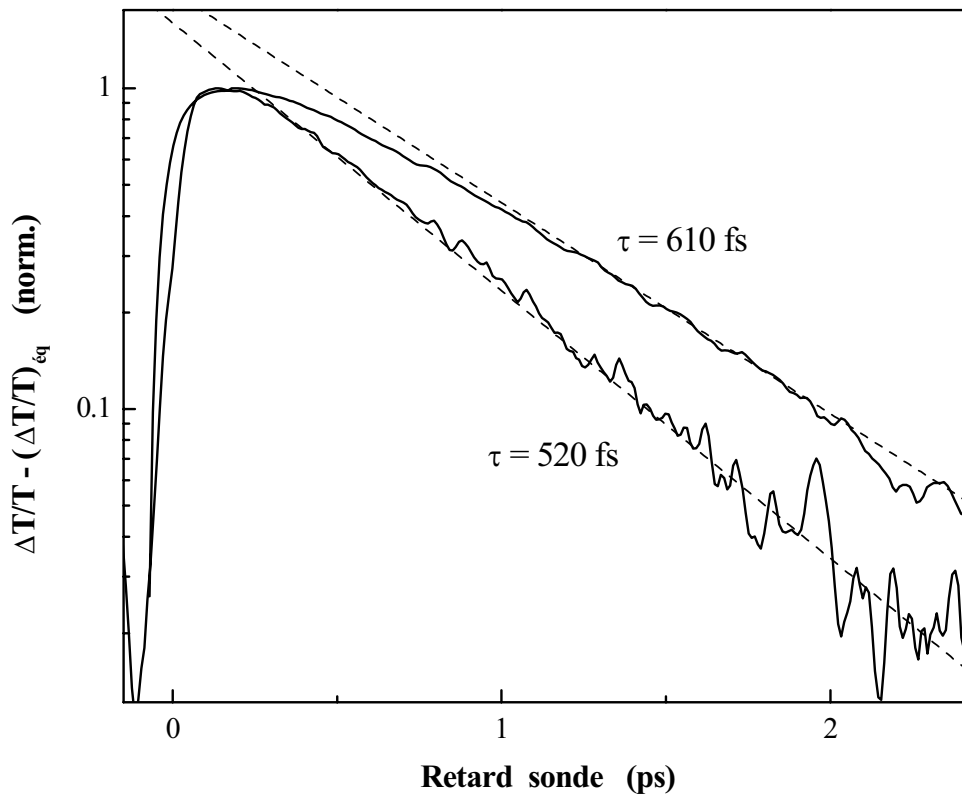


Figure IV-15 : Changement de transmission $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{\text{éq}}$ mesurés dans des nanoparticules de même diamètre moyen $D = 2,45$ nm et de différentes compositions Au_xAg_{1-x} avec $x = 0,25$ en bas et $x = 0,75$ en haut. Les impulsions de pompe sont dans l'IR et de sonde dans le B. Les lignes en tirets correspondent à une décroissance exponentielle avec un temps τ_{e-ph} qui vaut respectivement 520 fs pour $Au_{25}Ag_{75}$ et 610 fs pour $Au_{75}Ag_{25}$.

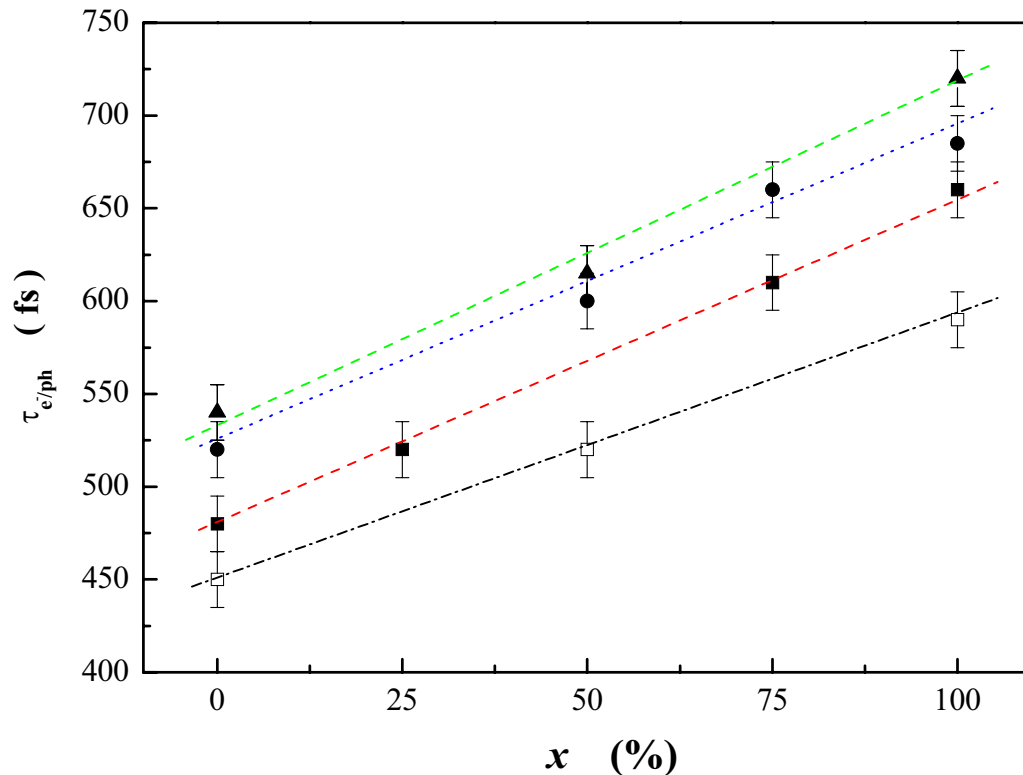


Figure IV-16 : Temps d'échange d'énergie électrons-réseau, τ_{e-ph} , en fonction de la fraction x d'or pour des nanoparticules Au_xAg_{1-x} de différentes tailles en matrice d'alumine : $D = 2,20$ nm (\square) ; $D = 2,45$ nm (\blacksquare) ; $D = 2,70$ nm (\bullet) ; $D = 3,20$ nm (\blacktriangle).

d. Conclusions.

Nous avons étudié les échanges d'énergie entre le gaz d'électrons et le réseau dans des agrégats formés d'un alliage Or/Argent en fonction de leur taille et de leur composition. Le diamètre des nanoparticules dont nous disposions était compris entre 2,2 et 3,2 nm, avec des compositions en or variant de 0 à 100 % par tranche de 25 %. Les temps caractéristiques d'échange d'énergie électrons-réseau pour ces composés Au_xAg_{1-x} sont donnés par une moyenne pondérée en fonction de la composition de ceux des composés d'or et d'argent purs pour des agrégats de même taille. Ces résultats indiquent que, comme pour les propriétés optiques, les interactions électrons-réseau dans une structure d'alliage reflètent simplement sa stoechiométrie. De plus, ils indiquent que le désordre introduit par l'effet d'alliage joue un rôle négligeable sur le couplage électrons-réseau.

2. Nanoparticules ségréguées Nickel/Argent.

Contrairement aux nanoparticules $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$, les métaux constitutifs sont ségrégués dans les agrégats $\text{Ni}_x\text{Ag}_{1-x}$. Ils présentent donc une structure de type cœur/coquille qui devrait conduire à une plus forte modification des interactions électroniques. Nous nous sommes intéressés à ces composés pour lesquels nous avons également entrepris des études des échanges d'énergie électrons-réseau en fonction de la taille et de la stoechiométrie.

a. Présentation des échantillons.

Les échantillons sont produits au LASIM par une méthode d'évaporation laser et de dépôt d'agrégats. Le composé $\text{Ni}_{1-x}\text{Ag}_x$ est évaporé par focalisation d'un faisceau laser sur un tel barreau. Le plasma bimétallique ainsi produit, refroidi par le flux d'hélium, est alors co-déposé avec la matrice d'alumine (évaporée par un canon à électrons) sur le substrat de suprasil (silice polie). Les agrégats se formant lors de la condensation, la température et la pression déterminent la taille moyenne des particules et leur distribution. Les échantillons sont formés par un substrat carré de suprasil de 1 cm^2 de surface et de 1 mm d'épaisseur recouvert d'une couche de 200 nm d'alumine dopée avec les agrégats. La stoechiométrie des agrégats a été testée par une méthode de rétrodiffusion Rutherford (RBS) qui montre que les agrégats obtenus ont bien la même composition $\text{Ni}_{1-x}\text{Ag}_x$ que celle du barreau que l'on a utilisé pour les synthétiser^[18]. Cette composition est d'ailleurs confirmée par une expérience de type EDX^{[24],[25]}. La distribution en taille a été mesurée par une microscopie électronique (TEM) effectuée sur une grille sur laquelle les agrégats ont été déposés. La *Figure IV-17* montre une photo obtenue par cette technique ; nous pouvons voir que l'échantillon est composé d'agrégats à peu près sphériques distribués aléatoirement ; leur diamètre moyen varie de 2 à 5 nm de diamètre avec une distribution en taille dont la dispersion relative est 40 %.

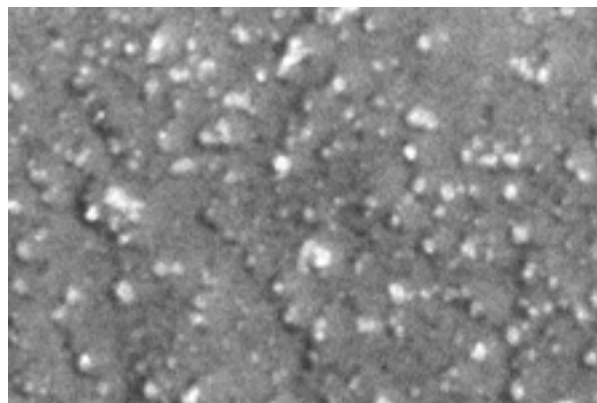


Figure IV-17 : Photo obtenue par TEM d'un échantillon d'agrégats $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}$ de diamètre moyen 2,5 nm.

b. Structure cœur/coquille.

L'examen des propriétés des matériaux massifs suggère que la structure la plus stable des composés Nickel/Argent sera de type cœur/coquille^[25]. Tout d'abord, ces métaux présentent un grand désaccord de maille (les paramètres de Wigner-Seitz sont respectivement 3,02 a.u. et 2,6 a.u. pour Ag et Ni). De plus, le diagramme de phase montre que Ag et Ni ne sont jamais miscibles. Enfin, l'énergie de surface de l'argent est beaucoup plus petite que celle du nickel et la majorité des atomes d'argent devrait migrer vers la surface lors de la synthèse pour minimiser cette énergie.

La composition de la surface des agrégats a été testée par une technique de spectroscopie ionique de basse énergie (LEIS) où l'on focalise un faisceau d'ion He^+ sur la surface et l'on mesure l'énergie et la nature des ions rétrodiffusés. Au cours de l'expérience, la surface est progressivement érodée et l'évolution de l'énergie mesurée donne accès à la composition de la surface et du cœur^[18]. Celle-ci est constituée très majoritairement d'atomes d'argent et l'on peut donc penser du fait de la non-miscibilité des deux métaux à une structure du type cœur de nickel/coquille d'argent.

Toutefois, il faut rester prudent dans cette conclusion car les échantillons étudiés ont des diamètres moyens inférieurs à 5 nm et pour une forte proportion de nickel (75%), il n'y a pas forcément assez d'argent pour former une monocouche atomique complète autour du cœur. Une couverture partielle de type « croissant » d'argent greffé sur un cœur de nickel pourrait alors se former (*Figure IV-19*). Cette hypothèse est compatible avec les mesures de LEIS qui ne permettent pas de conclure exactement sur la structure des agrégats : on est simplement sûr que la surface est majoritairement composée d'atomes d'argent. Par contre, il est possible que l'interface Ni/Ag soit imparfaite. Pour un diamètre d'agrégats de 1,5 nm, la proportion minimale d'argent pour former une monocouche autour de ce cœur est de 22 % (*Figure IV-18*) ; $\text{Ni}_{25}\text{Ag}_{75}$ et $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}$ peuvent donc avoir une structure de type cœur-coquille bien définie mais pour $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}$, la situation est moins évidente.

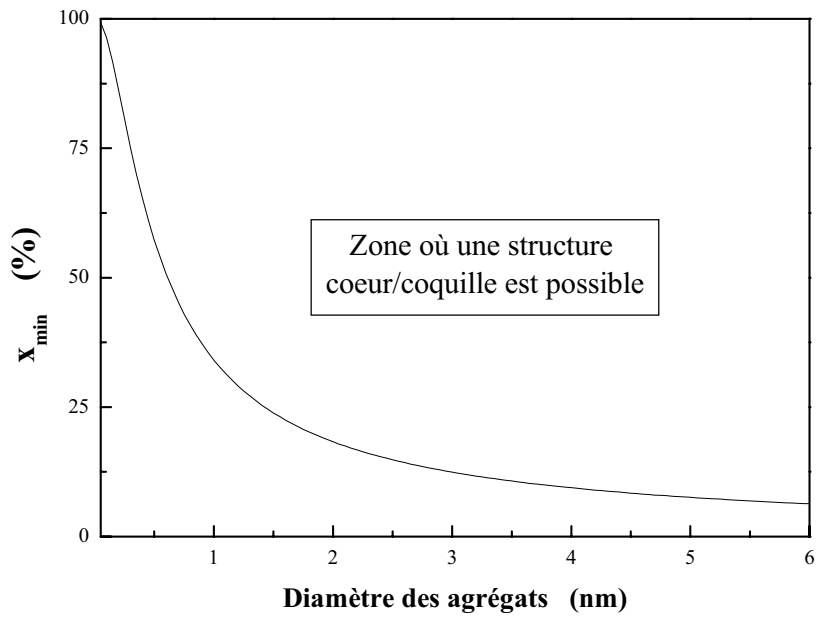


Figure IV-18 : Fraction atomique minimale de Ag dans la composition des agrégats $Ni_{1-x}Ag_x$ pour former une monocouche Ag complète autour d'un cœur Ni en fonction du diamètre moyen des agrégats.

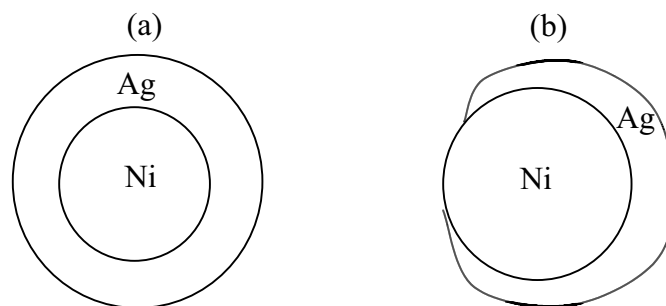


Figure IV-19 : Structure probable du composé $Ni_{25}Ag_{75}$ (a) et du composé $Ni_{75}Ag_{25}$ (b) pour un diamètre moyen $D = 2$ nm.

c. Propriétés optiques linéaires.

Les composés mixtes $Ni_{1-x}Ag_x$ ont été étudiés pour différentes proportions de Nickel, $x = 0,0$; $x = 0,25$; $x = 0,50$; $x = 0,75$ et $x = 1,0$. Les spectres d'absorption obtenus^[24] sont représentés sur la Figure IV-20.

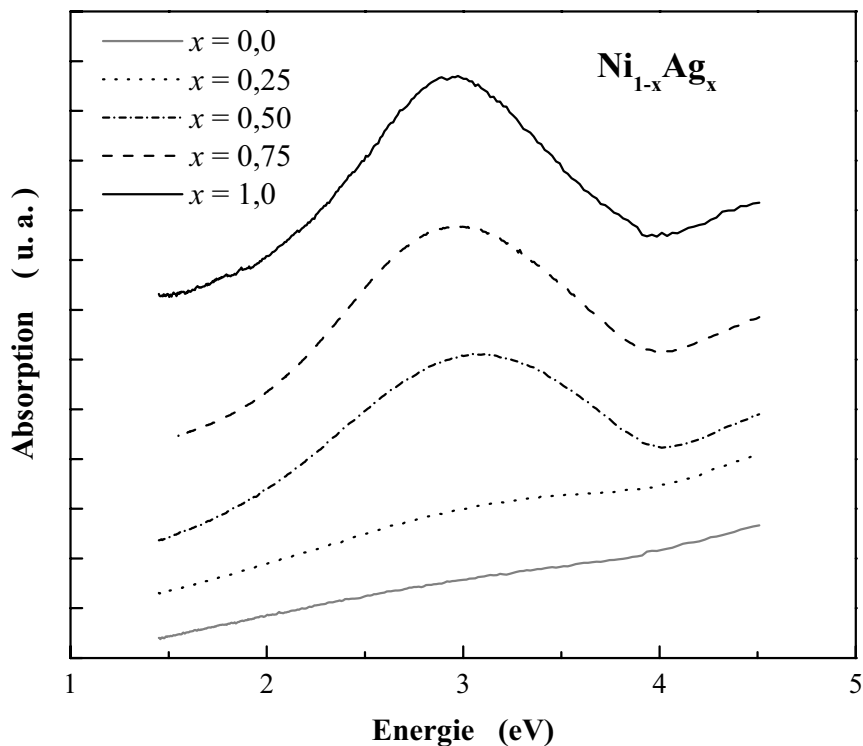


Figure IV-20 : Spectre d'absorption d'agrégats bimétalliques $Ni_{1-x}Ag_x$ en matrice d'alumine selon leur composition pour un même diamètre $D = 2,80$ nm.

Pour chaque composition ($x = 0,25$; $0,50$ et $0,75$), les effets de la taille des agrégats sur les propriétés optiques linéaires ont également été mesurés et sont reportés sur la *Figure IV-21*. La résonance plasmon de surface est d'autant plus visible que la fraction d'argent est élevée. Avec l'enrichissement en nickel, la RPS s'élargit progressivement et devient très peu visible pour les agrégats $Ni_{75}Ag_{25}$. Elle disparaît complètement dans le nickel, où elle est généralement peu observable (voir Chapitre I § IV-1-d et Chapitre II § III-3).

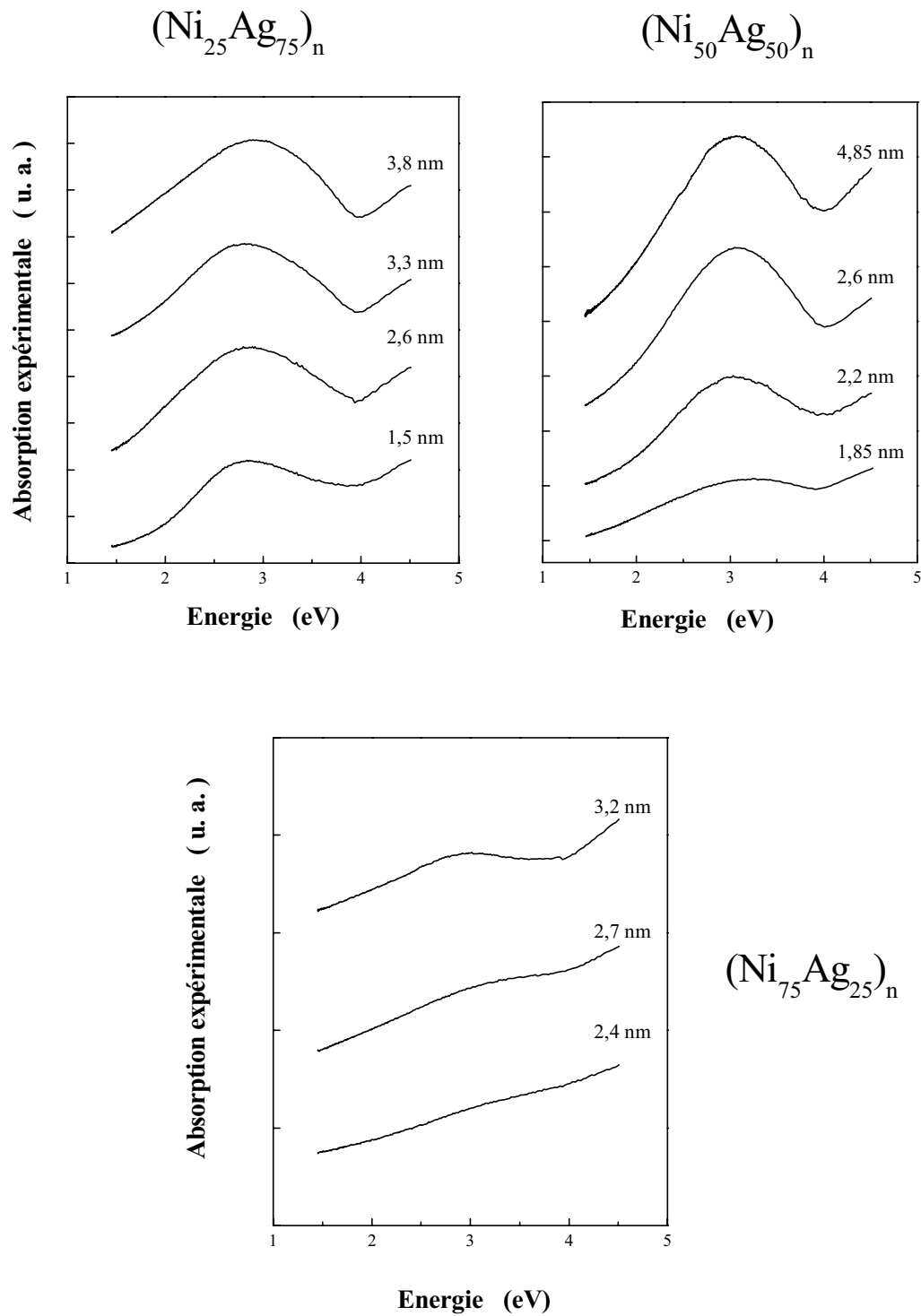


Figure IV-21 : Evolution en fonction de la taille des spectres d'absorption d'agrégats $\text{Ni}_{1-x}\text{Ag}_x$ de différentes compositions ($x = 75, 50$ et 25 %) en matrice d'alumine.

d. Résultats expérimentaux sur la dynamique électrons-réseau.

Nous avons entrepris l'étude des transferts d'énergie électron-réseau dans ces systèmes ségrégués en utilisant différentes configurations expérimentales. Nous avons toujours utilisé des impulsions sondes dans l'infrarouge proche (850 nm) pour minimiser les effets interbandes éventuels ; ils apparaissent clairement dans les cas d'agrégats d'argent ; par contre, pour le nickel et a fortiori les composés bimétalliques, l'interprétation de la structure de bandes est plus compliquée. De tels effets sont donc plus difficilement contrôlables et nous resterons donc prudents sur ce sujet. Nous avons utilisé des impulsions de pompe dans le bleu (3 eV) ou dans l'infrarouge (1,5 eV). La configuration IR/IR présentant des résultats avec un moins bon rapport signal à bruit, nous l'avons généralement utilisée pour confirmer les résultats obtenus en configuration B/IR (*Figure IV-22* dans le cas d'agrégats de composition $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}$ et de diamètre 2,8 nm).

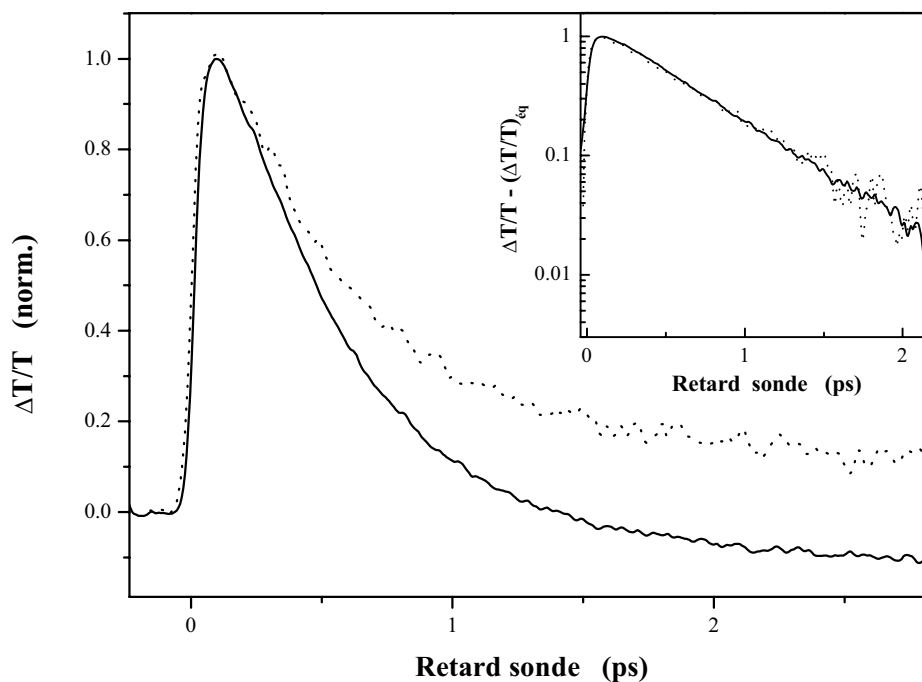


Figure IV-22 : Variation de transmission relative $\Delta T/T$ pour des agrégats $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}(\text{II})$ de diamètre moyen 2,8 nm dans une matrice d'alumine en configuration B/IR (trait plein) et IR/IR (traits tiretés). La puissances de pompe et de sonde utilisées sont respectivement de 1 mW / 3 mW (B/IR) et 40 mW / 3 mW (IR/IR). En insert, même résultat sur échelle logarithmique après soustraction du signal au temps longs $(\Delta T/T)_{\text{eq}}$.

Les courbes présentées *Figure IV-22* montrent une même décroissance exponentielle des signaux qui permettent de définir un temps caractéristique $\tau_{e-ph} = 590$ fs. Les variations de transmission $\Delta T/T$ ont des valeurs résiduelles aux temps longs différentes ; dû à l'échauffement du réseau, elles dépendent clairement des conditions expérimentales. Pour les deux courbes de la *Figure IV-22*, la contribution du signal aux temps longs $(\Delta T/T)_{\text{eq}}$ représente environ 10 % du signal maximal mesuré. Par contre, dans les deux cas, son signe diffère. A ce sujet, une explication précise est délicate car elle met en jeu à la fois les conditions d'excitation et les propriétés élastiques du réseau. La forme des signaux mesurés dans chacune des deux configurations étant indépendante de la puissance de pompe, nous nous sommes assurés d'être dans un régime de faible excitation.

Pour toutes les tailles d'agrégats $\text{Ni}_{25}\text{Ag}_{75}$ ou $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}$, des décroissances exponentielles des changements de transmission mesurés ainsi qu'une bonne corrélation entre les mesures réalisées dans les différentes configurations ont été obtenues. Quelques résultats sont illustrés *Figure IV-23* et *Figure IV-24*.

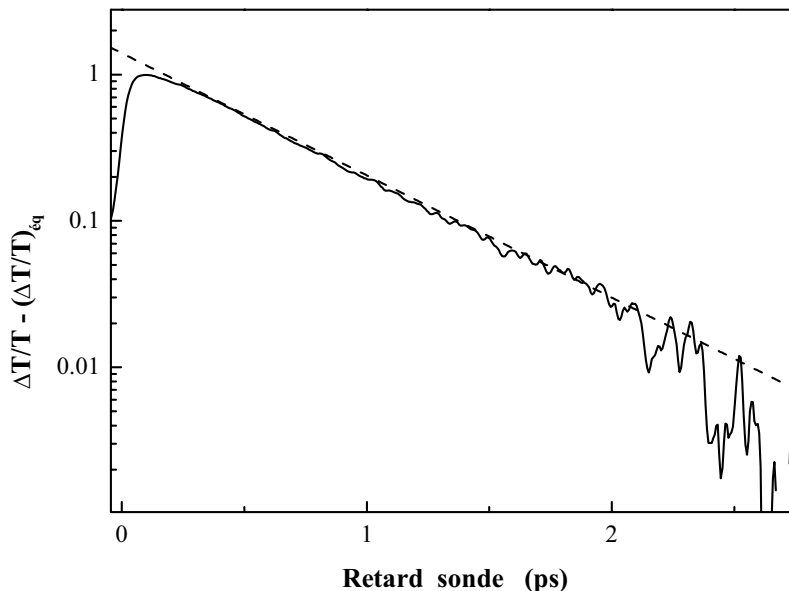


Figure IV-23 : Variation de transmission normalisée $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{\text{eq}}$ représentée sur échelle logarithmique pour un échantillon d'agrégats $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}$ de diamètre 2,6 nm dans l'alumine ; les mesures ont été réalisées en configuration B/IR. La ligne tireté correspond à une décroissance exponentielle avec un temps $\tau_{e-ph} = 560$ fs.

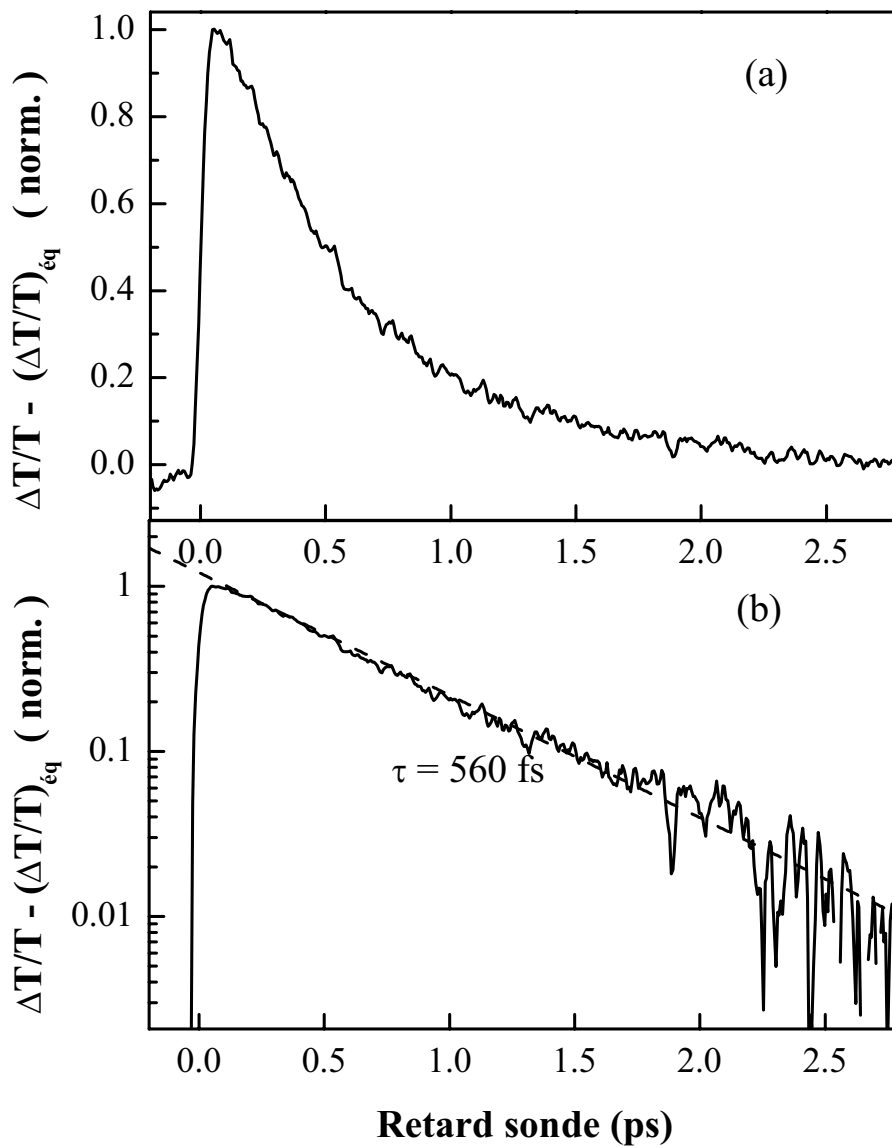


Figure IV-24 : (a) Variation de transmission normalisée $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{\text{éq}}$ mesurée en configuration B/IR pour l'échantillon d'agrégats $\text{Ni}_{25}\text{Ag}_{75}\text{Al(III)}$ de diamètre moyen $D = 2,7$ nm en matrice d'alumine. (b) Même courbe représentée sur une échelle logarithmique ; la ligne tireté indique une décroissance exponentielle, avec un temps $\tau_{e-ph} = 560$ fs.

Comme dans les métaux purs, les temps de transfert d'énergie électrons-réseau diminue avec la taille des nanoparticules ; la gamme de taille réduite ici ne permet pas d'observer l'évolution de τ_{e-ph} à partir d'un milieu quasi-massif et sa variation est en première approximation décrite par un ajustement linéaire. Les temps mesurés dans les composés mixtes $Ni_{25}Ag_{75}$ ou $Ni_{50}Ag_{50}$ sont sensiblement plus grands que ceux obtenus dans les systèmes purs de taille équivalente (*Figures IV-25 et IV-26*). Pour un diamètre de nanoparticules de 3,8 nm, les temps de couplage τ_{e-ph} correspondant aux alliages $Ni_{25}Ag_{75}$ et $Ni_{50}Ag_{50}$ sont respectivement ~ 600 fs et ~ 620 fs alors que ce temps mesuré pour l'argent pur n'est « que » ~ 560 fs et celui du nickel pur ~ 450 fs.

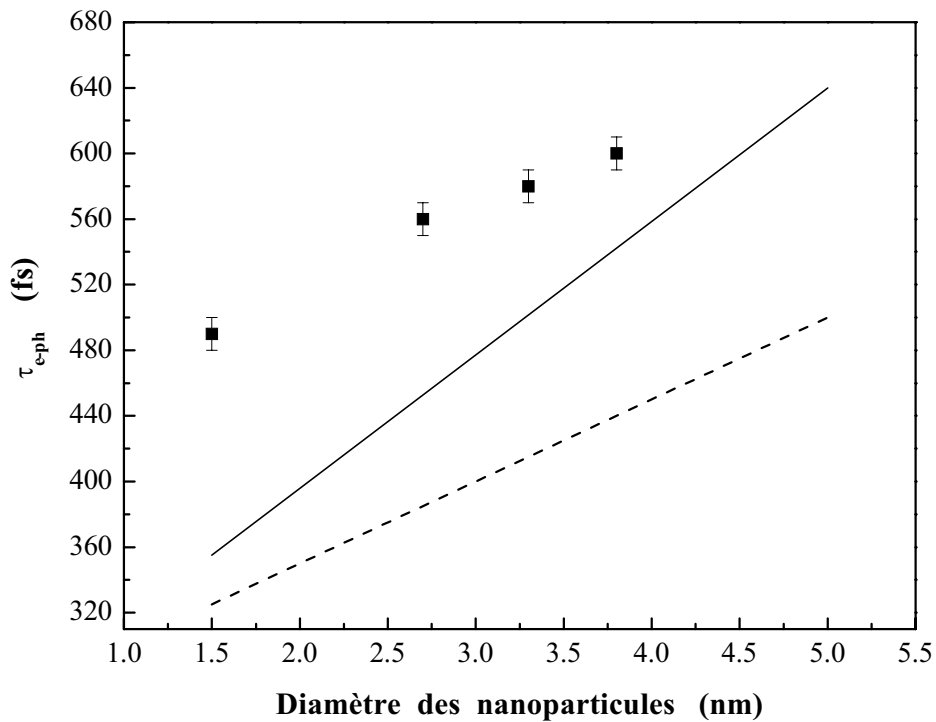


Figure IV-25 : Evolution du temps de couplage électrons-réseau pour des agrégats de composition $Ni_{25}Ag_{75}$ en fonction de leur diamètre. Les deux droites indiquées correspondent à l'évolution de τ_{e-ph} pour des nanoparticules de Ni (tiré) et Ag (trait plein).

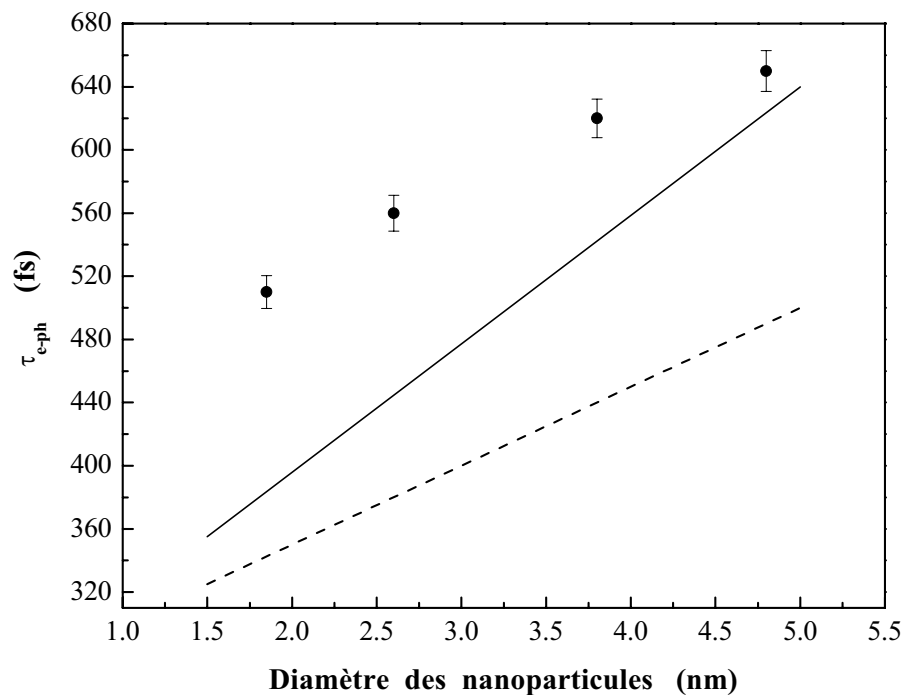


Figure IV-26 : Evolution du temps de couplage électrons-réseau pour des agrégats de composition $Ni_{50}Ag_{50}$ en fonction de leur diamètre. Les deux droites indiquées correspondent à l'évolution de τ_{e-ph} pour des nanoparticules de Ni (tireté) et Ag (trait plein).

Dans le cas des systèmes $Ni_{75}Ag_{25}$, nous avons d'abord travaillé avec des agrégats dans une matrice d'alumine pour lesquels les formes temporelles des signaux mesurés présentaient une forte fluctuation d'un échantillon à l'autre avec pour certains la présence d'oscillations fortement amorties. L'évolution dans le temps nous a amené à mettre en cause un effet d'oxydation. Des études préliminaires effectuées au LASIM semblent indiquer que l'utilisation de la silice comme substrat (au lieu de l'alumine Al_2O_3) retarde cet effet d'oxydation et prolonge la durée de vie des nanoparticules de manière significative. Ceci se traduit par des spectres d'absorption différents de ceux obtenus précédemment, avec une résonance plasmon de surface plus marquée (Figure IV-27). Nous avons donc préférentiellement utilisé un échantillon réalisé avec une matrice de silice et déposé à chaud ($400^\circ C$) pour réaliser nos mesures. Cependant, deux échantillons dans l'alumine nous ont permis de faire des mesures reproductibles dans le temps.

Les temps obtenus sont intermédiaires entre ceux mesurés pour le nickel et l'argent purs pour une même taille d'agrégats (Figure IV-28) mais ne représentent encore que des résultats préliminaires. Par ailleurs, cet effet d'oxydation va nous amener à reprendre les études dans les agrégats $Ni_{50}Ag_{50}$ et $Ni_{25}Ag_{75}$ sur des échantillons synthétisés à chaud pour comparer les résultats obtenus.

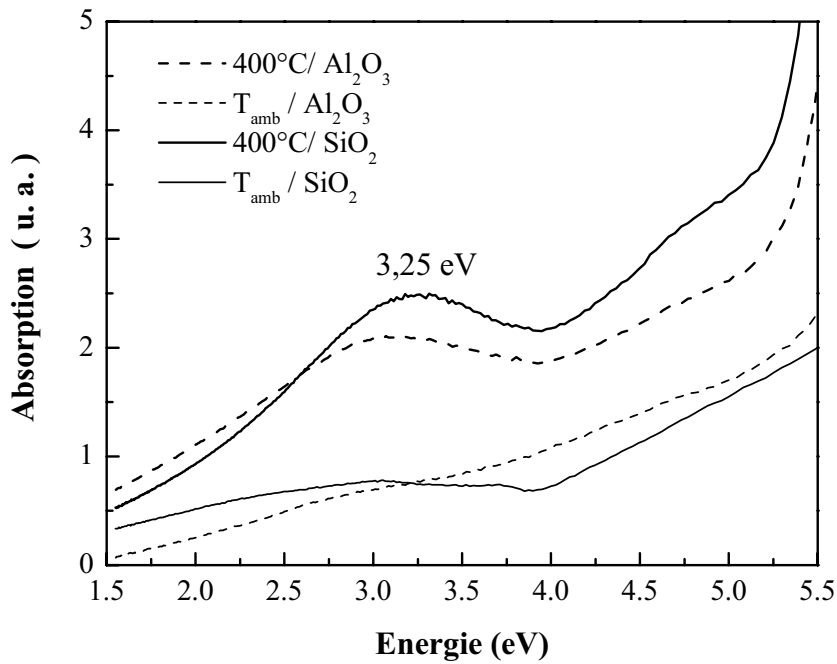


Figure IV-27 : Spectres d'absorption de nanoparticules $Ni_{75}Ag_{25}$ dans une matrice SiO_2 (trait plein) et Al_2O_3 (trait tireté) synthétisés à chaud ($400^\circ C$) ou à température ambiante.

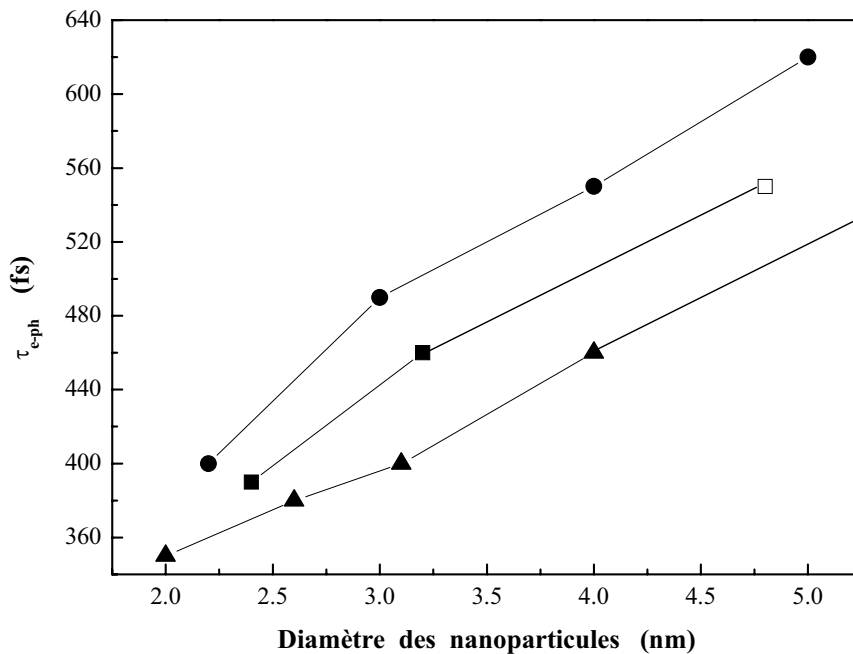


Figure IV-28 : Evolution du temps de couplage électrons-réseau pour des nanoparticules de composition $Ni_{75}Ag_{25}$ dans une matrice de Al_2O_3 (■) et SiO_2 (□) en fonction de leur diamètre. Comparaison avec les temps mesurés dans des agrégats d'argent (●) et de nickel (▲) purs à ces tailles.

e. Bilan des mesures et interprétation.

La dépendance des temps de décroissance mesurés en fonction de la composition des agrégats est résumée *Figure IV-29* pour plusieurs tailles. Il est à noter que les points correspondant à des agrégats de nickel et d'argent purs ont été extrapolés à partir de l'évolution mesurée expérimentalement des temps de couplage électrons-réseau dans ces métaux.

Pour une même taille d'agrégats fixée, une évolution non-linéaire en fonction de la composition est observée, très différente de celle obtenue dans le cas d'alliages Au/Ag. La structure cœur/coquille du composé bimétallique Ni/Ag semble modifier considérablement les échanges d'énergie entre le gaz électronique et le réseau qui sont alors plus lents que pour ces composants isolés.

Cette tendance, très nette pour les échantillons de plus petites tailles, est moins marquée pour l'échantillon de diamètre moyen 4,8 nm, le « maximum » de τ_{e-ph} au voisinage de $x = 0,5$ étant alors moins net. Cette évolution vers une dépendance plus linéaire et un temps moyen se reflète également dans les dépendances différentes en fonction de la taille pour une composition d'agrégats fixée (*Figure IV-29*). Elle peut être associée à la structure cœur/coquille qui va d'autant plus jouer un rôle que la taille est réduite. Pour des grosses tailles (par exemple $D = 25$ nm), la structure de la couronne d'argent et du cœur de nickel seront quasiment indépendants (avec un effet d'interfaces Ni/Ag supplémentaire). En traitant les interactions électrons-réseau d'un point de vue local, un temps moyen reflétant la composition devrait être obtenu. Pour les petites tailles, le composé bimétallique Nickel/Argent ne peut certainement plus être traité comme un solide simple avec des modifications importantes de la structure de bandes. Ces résultats doivent cependant être confirmés notamment en ce qui concerne l'influence de l'oxydation.

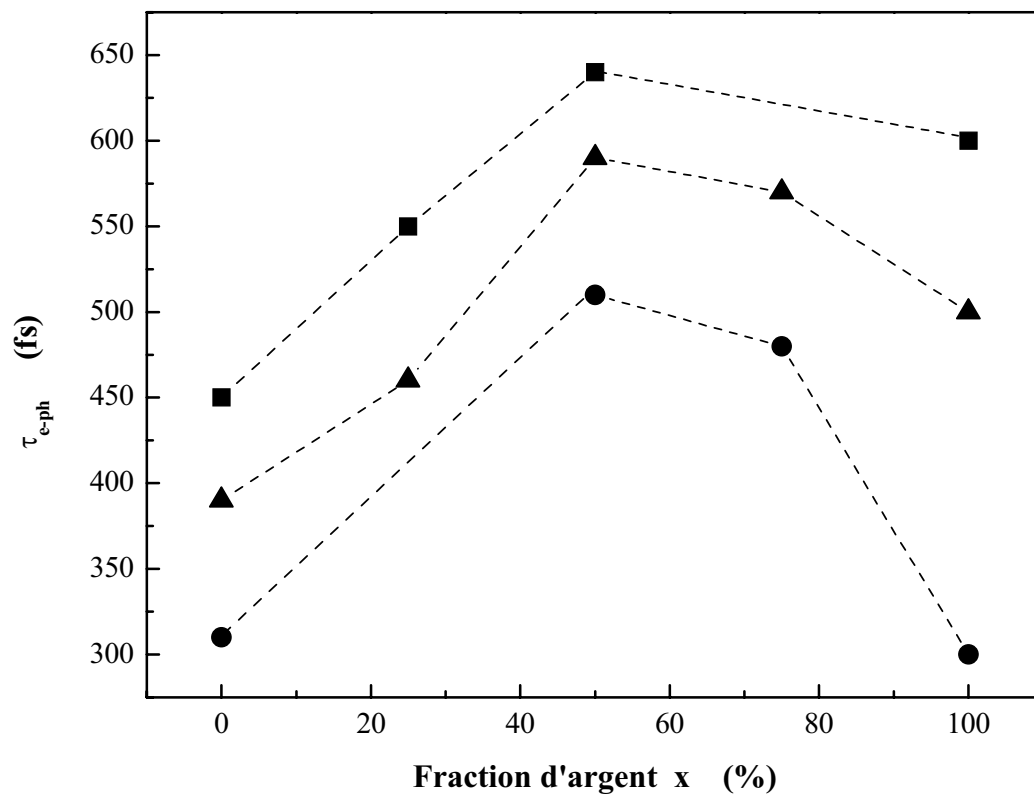


Figure IV-29 : Bilan des temps de couplage électrons/phonons dans les échantillons de composition $Ni_{1-x}Ag_x$ en fonction de leur composition pour différentes tailles, $D = 4,8$ nm (■), $D = 3,2$ nm (▲) et $D = 1,5$ nm (●). Les deux points correspondant aux temps de Ni et Ag purs pour $D = 1,5$ nm sont obtenus par extrapolation à partir des Figures IV-5 et IV-8.

Conclusion.

Nous avons étudié les échanges d'énergie des électrons vers le réseau dans des milieux confinés par une technique pompe/sonde femtoseconde en régime de faible perturbation. La décroissance monoexponentielle des signaux mesurés, en accord avec le modèle à deux températures, nous a permis de déterminer le temps de couplage intrinsèque électrons/réseau dans différents agrégats de métaux purs (Cu, Ni), d'alliages (AuAg) et de métaux ségrévés (NiAg).

L'influence du confinement dans les cas du cuivre et du nickel a ainsi été mesurée et a confirmé les résultats de l'argent et de l'or : le couplage intrinsèque électrons-réseau augmente pour des nanoparticules de petites tailles, de façon comparable à ce qui a été mis en évidence pour le couplage électrons-électrons^[7]. La prise en compte des effets d'écrantage et de ses variations au voisinage de la surface permet une interprétation qualitative de ces résultats. L'interprétation quantitative nécessite une description plus complète à l'échelle microscopique des interactions électrons-ions en tenant compte des effets quantiques dus à la réduction de la taille.

Ce type d'étude a ensuite été élargi aux composés bimétalliques : alliages Or/Argent ou métaux ségrévés Nickel/Argent. Dans le premier cas, nous avons constaté un comportement moyen entre celui de chacun des métaux, montrant ainsi que le désordre joue un rôle mineur dans la redistribution de l'énergie. Pour les composés « ségrévés » Nickel/Argent qui forment une structure cœur/coquille, nous avons constaté un comportement différent. Pour une composition donnée, l'influence du confinement est analogue : les échanges d'énergie s'accroissent avec la réduction de la taille. Par contre, pour une taille d'agrégats fixée, nous avons mesuré une variation non-linéaire du temps de couplage électrons/réseau en fonction de la composition avec une diminution de l'efficacité des pertes d'énergie des électrons vers le réseau dans le cas des agrégats bimétalliques par rapport à des agrégats de Ni ou Ag purs de même taille. Bien que l'influence de l'oxydation doive être vérifiée en réalisant des mesures dans des composés synthétisés selon des procédés différents, les résultats obtenus pourraient être dus à la modification de la structure de bandes du système pour ces milieux très confinés (diamètre $D < 5$ nm). L'interprétation des résultats obtenus nécessite des expériences complémentaires notamment sur des interfaces très contrôlées, comme les films bi-couches (film d'argent sur un film de nickel par exemple) synthétisés par jet moléculaire.

**SPECTROSCOPIE RAMAN
IMPULSIONNELLE DANS DES
VERRES DE SILICE**

Introduction.

Les verres sont des matériaux de choix en optique. Peu chers et faciles à synthétiser, leur composition flexible permet l'adaptation de leurs propriétés à l'application souhaitée. Ils présentent généralement un seuil de dommage élevé et possèdent en outre un large domaine de transparence. La silice fondue est un matériau vitreux présentant en plus de tous ces avantages une faible dispersion en longueur d'onde dans la partie visible-proche IR du spectre et elle est donc très largement utilisée dans des montages utilisant des impulsions ultracourtes. Notre système expérimental pompe/sonde femtoseconde nous a permis d'étudier la dynamique vibrationnelle de modes locaux de la silice vitreuse. Il peut sembler surprenant d'avoir traité ce sujet alors que cette thèse est centrée sur la dynamique électronique de nanoparticules métalliques. En fait, nous y avons été amenés lors d'expériences pompe-sonde en configuration dégénérée IR/IR sur un échantillon de nanoparticules d'argent déposées sur un substrat de suprasil (verre de silice). Le signal (changement de transmission relative $\Delta T/T$) que nous avons observé (*Figure V-1*) présente une réponse aux temps courts caractéristique des verres qui a déjà été observée auparavant^[1]. Par contre, des oscillations apparaissent aux temps plus longs et se superposent au signal dû aux nanoparticules. En effet, le résultat de la même expérience sur un échantillon de suprasil sans dépôt d'agrégats d'argent confirme la présence d'oscillations d'environ 65 fs de période qui sont donc dues uniquement au verre. Ces oscillations sont en fait dues aux modes locaux de vibration de la silice et permettent leur étude. Nous l'avons entreprise en collaboration avec le Laboratoire des Verres de Montpellier II : la très forte sensibilité de notre système expérimental pompe/sonde (résolution temporelle < 20 fs ; niveau de bruit pour des mesures de changement de transmission $\Delta T/T \sim 10^{-7}$) nous a permis de les détecter pour la première fois dans le domaine temporel et de réaliser des mesures précises de leur fréquence et de leur largeur dans des verres de silice de différentes densités. Dans ce chapitre, nous exposerons tout d'abord le principe de la spectroscopie Raman impulsionnelle qui permet l'excitation et la détection de ces modes. Puis nous rappellerons succinctement les propriétés de la silice, matériau amorphe possédant des modes de défaut reliés à l'ordre local et observés en spectroscopie Raman. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus avec des échantillons de différentes densités et les informations complémentaires que nos expériences résolues en temps peuvent apporter par rapport à la spectroscopie Raman.

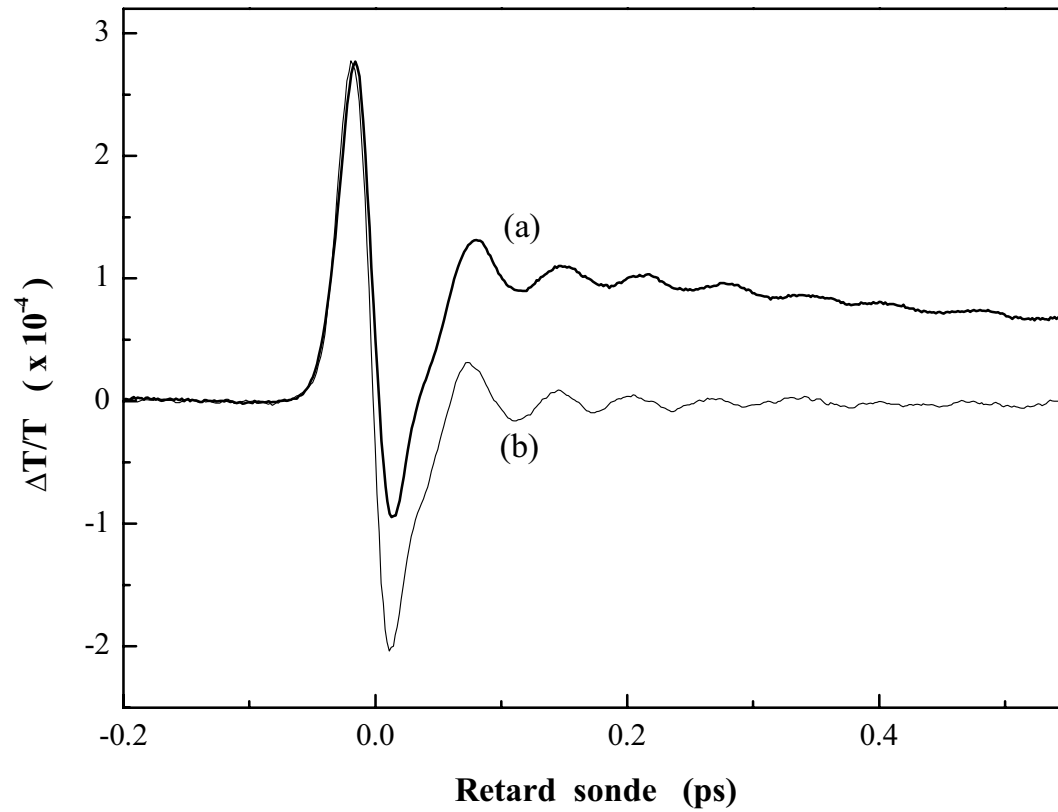


Figure V-1 : Evolution temporelle de la transmission, $\Delta T/T$, lors d'une expérience pompe-sonde femtoseconde en configuration IR/IR à 860 nm sur un échantillon formé de nanoparticules d'argent déposées sur un substrat de Suprasil (a) et sur le substrat de Suprasil pur (b).

I- Spectroscopie Raman impulsionnelle.

La spectroscopie Raman impulsionnelle est basée sur l'excitation cohérente des modes de vibration d'un matériau par une ou plusieurs impulsions lumineuses et la détection en temps réel du mouvement vibrationnel cohérent induit. Elle nécessite donc des impulsions plus courtes que la période de vibration du mode considéré. Elle permet ainsi d'accéder à la période et à l'amortissement de ces modes, reliés à la fréquence et à la largeur des raies Raman correspondantes.

Ce type de spectroscopie a connu un réel essor lors des années 90, quand les lasers femto-secondes se sont fortement développés. Dès 1982 pourtant, de telles expériences avaient été réalisées^[2] en régime picoseconde sur des liquides ou des solides où l'excitation cohérente de phonons acoustiques avait été mise en évidence. Nous nous proposons tout d'abord de rappeler les fondements de la spectroscopie Raman impulsionnelle utilisée dans le cadre de notre étude.

1. Principe

Dans le cas d'un milieu transparent, ce type de spectroscopie peut être décrit comme une double interaction Raman cohérente : l'une avec l'impulsion d'excitation, l'autre avec l'impulsion de sonde^[3]. On peut comprendre cette technique en faisant l'analogie avec un pendule simple soumis à une force appliquée. Ce parallèle est naturel car les modes de vibration du matériau se rapprochent de ceux d'un oscillateur harmonique : l'application d'un champ va créer une polarisation $\vec{P} = [\alpha]\vec{E}$ où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité. Cette polarisation va induire une force $\vec{F} = \vec{\nabla}_{\vec{Q}}(\vec{P} \cdot \vec{E})$. Si on considère une excitation très courte, cette force sera alors de type impulsionnelle et va perturber le mode de vibration. Si une seconde impulsion arrive sur l'échantillon, elle va aussi interagir avec le mode de vibration et donc perturber le premier différemment selon que l'impulsion est en phase ou en opposition de phase avec le mouvement induit par l'excitation initiale.

Considérons les équations du mouvement relative à la diffusion Raman stimulée d'un mode optique de vibration dont la coordonnée normale est Q :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \vec{Q}}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{Q} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{E} \cdot \vec{E}^* \\ \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\vec{Q} \vec{E}) \end{cases} \quad (5.1)$$

où γ et ω_0 sont respectivement la constante d'amortissement et la fréquence de vibration, $[\alpha]$ le tenseur de polarisabilité, \vec{E} le champ électrique et n l'indice de réfraction du milieu.

Pour simplifier, nous supposons que les lumières incidente et diffusée sont polarisées selon l'axe y et que le matériau est optiquement isotrope ; de plus, nous ignorons la dispersion de n , ce qui semble raisonnable pour de la diffusion non résonante avec de petits changements de fréquence. Dans ce cas, les radiations incidente et diffusée se propageront dans la même direction (axe z). Si l'on suppose que le champ électrique incident n'est pas affecté par la diffusion stimulée, l'équation (5.1) se simplifie selon :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \vec{Q}}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{Q} = \frac{1}{2} \alpha' E_L^2 \vec{e}_y \\ \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \alpha' \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\vec{Q} \vec{E}_L) \end{cases} \quad (5.2)$$

où l'on a défini $\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha_{22}}{\partial \vec{Q}} \right)_0$.

Si nous considérons une impulsion d'excitation incidente de forme gaussienne, nous pouvons alors la décrire selon :

$$E_L = A e^{-\frac{(t-zn/c)^2}{2\tau_L^2}} \cos[\omega_L (t - zn/c)] \quad (5.3)$$

A est l'amplitude du champ, τ_L la durée de l'impulsion et ω_L la fréquence centrale. Les variations transverses de l'excitation seront négligées. Nous fixons $t = 0$ pour le moment où le centre de l'impulsion atteint l'avant de l'échantillon, situé à la cote $z = 0$; en remplaçant la valeur du champ dans l'équation (5.2), on obtient :

$$\frac{\partial^2 \vec{Q}}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{Q} = \frac{1}{4} \alpha' A^2 e^{-\frac{(t-zn/c)^2}{\tau_L^2}} \quad (5.4)$$

On néglige ici un terme à haute fréquence (2ω) qui n'influence pas le mouvement vibrationnel ($\omega_0 \ll 2\omega$). On voit que l'impulsion d'excitation exerce une force spatialement uniforme sur le mode de vibration Raman considéré. L'équation (5.4) se résout simplement en :

$$Q(z > 0, t > 0) = Q_0 e^{-\gamma(t-zn/c)} \sin[\omega_0(t - zn/c)] \quad (5.5)$$

avec le vecteur d'onde du phonon $\vec{k} = \frac{\omega_0 n}{c} \vec{e}_z$ et l'amplitude de la vibration

$Q_0 = (2\pi N I \alpha' / \omega_0 n c) e^{-\omega_0^2 \tau_L^2 / 4}$ avec $I = n c A^2 \tau_L / 8\pi^{1/2}$ l'intensité intégrée du pulse. Nous pouvons faire deux remarques à ce stade :

- Le terme $\{e^{-\omega_0^2 \tau_L^2 / 4}\}$ dans l'amplitude montre que la durée de l'impulsion d'excitation doit bien être petite comparée à la période de vibration pour être efficace.

$$\tau_L \ll 2\pi / \omega_0 = T_0 \quad (5.6)$$

- Une variable $t' = t - zn/c$ peut être introduite ici ; t' est le temps retardé.

Par diffusion Raman stimulée, une impulsion ultracourte peut donc générer une onde de vibration optique cohérente dans la direction de propagation de la lumière. De manière équivalente, on peut dire dans le domaine fréquentiel que des phonons cohérents sont émis par mélange de composantes de Fourier de l'impulsion incidente ultracourte vérifiant $\omega_L - \omega_S = \omega_0$. Pour cela, il faut que l'impulsion possède une largeur spectrale bien supérieure à ω_0 ; nous retrouvons une condition équivalente à (5.6) dans le domaine fréquentiel :

$$\Gamma_L = 1/\tau_L \gg \omega_0 \quad (5.7)$$

Si l'on suppose que l'on envoie dans l'échantillon une deuxième impulsion décalée temporellement par rapport à la première, elle va exercer elle aussi une force sur le mode Raman. Comme la vitesse de phase est égale à la célérité de l'onde dans le milieu, elle va en fait « voir » chaque région de l'échantillon dans le même état vibrationnel. Selon le moment où cette sonde atteint l'échantillon, la force impulsionnelle exercée par cette dernière va donc pouvoir accélérer ou ralentir le mouvement vibrationnel et donc céder ou au contraire gagner de l'énergie.

Nous allons traiter l'effet de la sonde comme celui de la pompe. Nous devrions normalement traiter l'équation de propagation du champ mais nous allons nous limiter à un simple bilan d'énergie ; on considère une impulsion gaussienne décrite par l'équation (5.5). Par choix, nous définissons $t = 0$ comme le temps où le centre de l'impulsion sonde atteint l'échantillon ; le décalage entre la pompe et la sonde sera noté t_D . Le mouvement de vibration induit par la pompe est alors :

$$Q(-t_D < t' < 0) = Q'_0 e^{-\gamma t'} \sin[\omega_0(t' + t_D)]$$

où t' est le temps retardé et $Q'_0 = Q_0 e^{-\gamma t_D}$ est l'amplitude à $t' = 0$.

La sonde va provoquer un mouvement de vibration supplémentaire de la forme $Q_1 e^{-\gamma t'} \sin(\omega_0 t')$ où Q_1 est défini de manière analogue à Q_0 . Pour simplifier, nous négligeons toute variation de la polarisabilité en fonction du déplacement vibrationnel (mouvement de faible amplitude).

Le mouvement vibrationnel total peut alors s'exprimer comme :

$$Q(t' > 0) = Q_\Sigma e^{-\gamma t'} \sin(\omega_0 t' + \varphi) \quad (5.8)$$

$$\text{avec } \begin{cases} Q_\Sigma^2 = Q_0'^2 + Q_1^2 + 2Q_0' Q_1 \cos(\omega_0 t_D) \\ \tan \varphi = \frac{Q_0' \sin(\omega_0 t_D)}{Q_0' \cos(\omega_0 t_D) + Q_1} \end{cases}$$

L'équation (5.8) montre que lorsque l'impulsion de sonde est en phase avec le mouvement de vibration ($t_D = 0, \tau, 2\tau \dots$ avec $\tau = 2\pi/\omega_0$ la période de vibration), l'amplitude de vibration augmente alors qu'elle diminue si la sonde est en opposition de phase. Le changement de densité d'énergie vibrationnelle dû à la sonde est alors :

$$E_1 = \frac{1}{2} \omega_0^2 Q_1 \{ Q_1 + 2Q_0' \cos(\omega_0 t_D) \} \quad (5.9)$$

et le changement relatif d'énergie pour la sonde après la traversée de l'échantillon d'épaisseur l est alors $-E_1/I_1$ (I_1 est l'intensité de sonde). Pour une sonde faible ($Q_1 \ll Q_0'$) et de durée très courte ($\omega_0 \tau_L \ll 1$), on a :

$$\begin{aligned} \Delta I_1 / I_1 &= -2\pi \omega_0 N \alpha' Q_0' l \cos(\omega_0 t_D / nc) \\ &\propto e^{-\gamma t_D} \cos(\omega_0 t_D / nc) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Ce changement d'énergie dépend du retard t_D entre la pompe et la sonde. Dans notre dispositif expérimental, nous mesurons la variation de transmission relative de l'échantillon avec une photodiode. Nous avons donc accès à l'intensité intégrée de l'impulsion de sonde et nous sommes parfaitement capables de mesurer la variation $\Delta I_1 / I_1$ comme une fonction du retard t_D . Nous mesurons donc la décroissance de temps caractéristique, dans le cas homogène, $T_2 = 1/\gamma$ (où T_2 est le temps de déphasage du mode lors d'une excitation ^[4]) et les oscillations de période $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$. La transformée de Fourier (en fonction de t_D) du signal mesuré (5.10)

donne une lorentzienne de largeur T_2 centrée sur ω_0 .

2. Comparaison ISRS/Raman spontané.

De façon générale, les mesures en Raman impulsionnel (ISRS) sont reliées à celles du domaine fréquentiel par des transformées de Fourier. L'approche temporelle offre pourtant des avantages pour la caractérisation des modes basse-fréquence (grande période d'oscillation), parfois difficiles à observer dans le domaine des fréquences, et pour des modes de faible largeur car ils peuvent être masqués par des structures larges. Dans ce cas, l'ISRS peut permettre de les identifier s'ils ont une intensité suffisante.

En spectroscopie Raman spontanée, si nous considérons un seul mode de vibration élargi de façon homogène, on peut montrer^[4] que, dans le cas $\hbar\omega_0 \gg k_B T$ (population dans des états excités très faible) et pour un faible amortissement $\frac{1}{T_2} \ll \omega_0$, l'intensité Raman diffusée

à la fréquence Stokes I_{RS} est donnée par :

$$I_{RS} = \text{const} \frac{1/T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2} \quad (5.11)$$

où ω est la fréquence du laser incident. Une raie de forme lorentzienne, centrée sur $\omega - \omega_0$ et de largeur T_2 est donc attendue. Elle correspond à la transformée de Fourier du signal mesuré dans nos expériences (ISRS) et les deux techniques, dans le cas d'un seul mode actif en Raman, apportent les mêmes informations.

Pour plusieurs modes actifs en Raman, la situation est différente : dans le cas incohérent (Raman spontané), il faut sommer les intensités et nous obtenons plusieurs raies lorentziennes éventuellement superposées. Dans notre cas (diffusion cohérente), nous devons additionner les amplitudes de vibration, le signal mesuré étant proportionnel au module de cette somme au carré ; les signaux obtenus sont donc différents, des interférences entre les modes étant possibles dans le cas cohérent.

L'ISRS a été utilisée pour étudier des matériaux variés, comme des solides, des liquides ou des gaz ; par contre, à notre connaissance, aucune mesure de ce type n'a été réalisée dans des matériaux vitreux comme la silice. Ces milieux amorphes présentent une structure très complexe avec un ordre local se reflétant sur leurs propriétés. L'étude de cette structure est toujours un axe majeur de la physique des verres.

II- Présentation d'un solide amorphe : la silice.

1. Echelles et notions d'ordre.

La structure d'un solide amorphe est complexe car elle est différente suivant l'échelle spatiale considérée. Le milieu est désordonné à grande échelle mais les liaisons chimiques imposent un ordre à l'échelle moléculaire ou atomique. On peut en fait distinguer quatre échelles de distance différentes^[6].

L'ordre à petite échelle (SRO) correspond à l'environnement immédiat d'un atome et concerne donc ses plus proches voisins ; dans les matériaux vitreux, il existe un ordre directionnel dans les liaisons covalentes entre plus proches voisins ; les éléments de SRO pour la silice seront détaillés au § 2-b.

L'échelle intermédiaire concerne la position relative de ces éléments les uns par rapport aux autres : l'ordre à cette échelle (IRO) ou son absence tient au fait qu'il n'y a pas de symétrie sphérique parfaite dans la distribution des plus proches voisins. Elle concerne l'existence de structures locales des molécules (anneaux) qui se reproduisent de manière aléatoire dans le matériau.

L'ordre à longue distance (LRO) correspond à la possibilité d'une répétition de l'IRO sur plusieurs structures : on parle alors de microcristaux dans le verre. Enfin, l'ordre global (GRO) se définit par une structure organisée à l'échelle macroscopique, comprenant notamment les mêmes spécificités dans la disposition du réseau et les propriétés d'isotropie.

Notre étude va surtout porter sur des structures d'ordre intermédiaire dans la silice qui vont avoir des conséquences sur les modes de vibration.

2. Les matériaux amorphes.

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

Un verre n'est ni ordonné ni totalement désordonné ; on peut appréhender l'état vitreux en observant la variation de certains paramètres comme le volume spécifique V ou la chaleur spécifique C_p avec la température lors de transitions de phase^[7]. Ceux de la silice sont représentés sur la *Figure V-2* : V varie de façon discontinue au changement d'état liquide/cristal et de manière continue au contraire lors du passage liquide/verre. Il en va de même pour C_p .

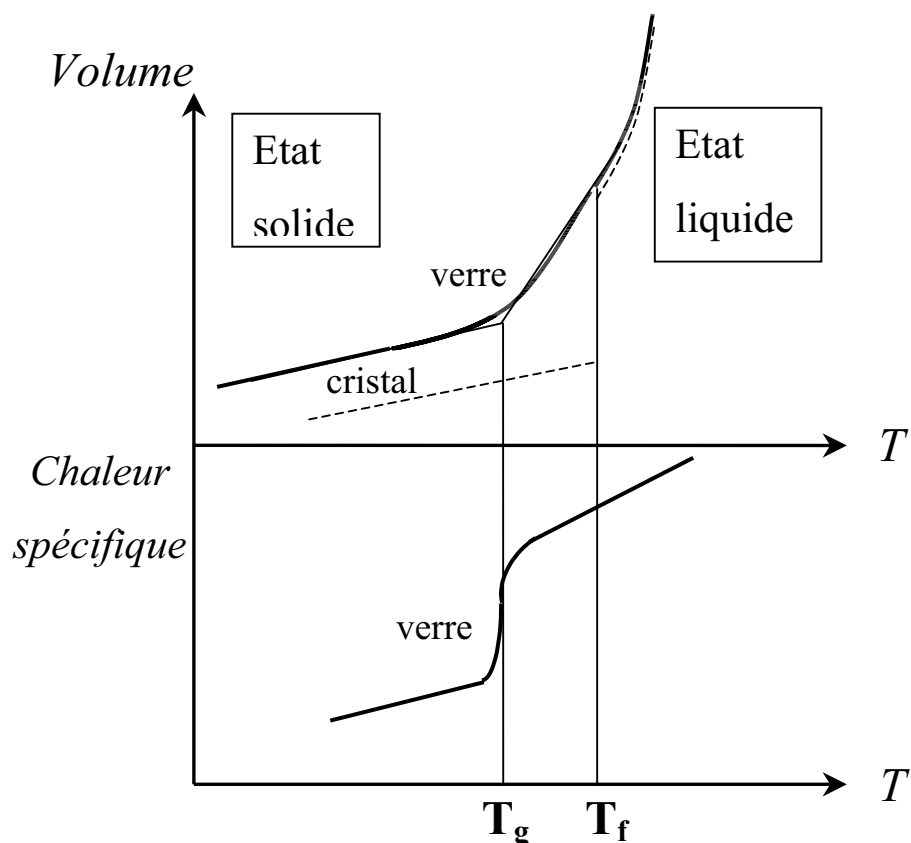


Figure V-2 : Diagramme de phase d'un verre comme la silice (trait plein) comparé à celui d'un semiconducteur classique (pointillé) lors de la fusion. T_g désigne la température fictive, à laquelle a lieu la transition vitreuse, et T_f la température de fusion.

On obtient un verre en trempant un liquide (refroidissement rapide). Le liquide contient toujours des agrégats d'atomes ou ions avec une certaine organisation qui sont les précurseurs de l'état cristallin. Ce sont les germes à partir desquels le cristal peut croître durant un refroidissement lent. La trempe interdit cette croissance et le résultat est un solide avec une organisation de ses atomes ou ions semblables à celle d'un liquide : on parle alors d'état amorphe. Comme dans les liquides, les verres possèdent une structure désordonnée dépourvue d'ordre à grande distance. Ceci veut dire qu'il n'y a pas dans les verres d'arrangement régulier résultant de la répartition sur des distances notables d'un même motif caractéristique (cas d'un cristal). Seul peut être mis en évidence un ordre à courte distance. La structure d'un verre peut donc être regardée en première approximation comme celle d'un liquide figé, où les unités constitutives ont perdu la faculté de modifier leurs configurations respectives.

b. Structure de la silice fondue.

Dans nos études, nous nous sommes intéressés à la silice. La disposition des molécules SiO_2 possède une structure locale représentée sur la *Figure V-3*^[8].

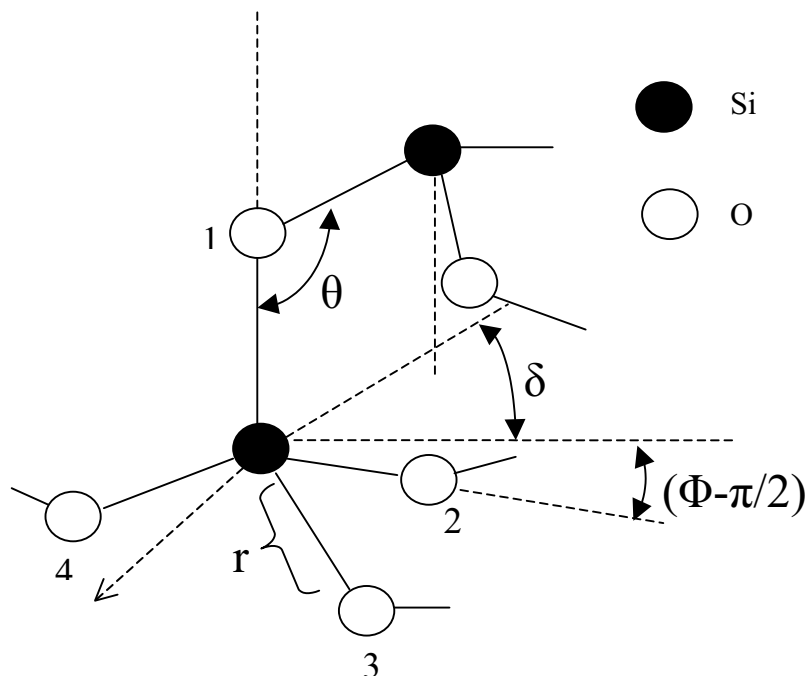


Figure V-3 : Schéma de l'arrangement des atomes dans la silice SiO_2 .

L'ordre à petite échelle est présent car chaque atome de silicium est entouré d'un tétraèdre formé d'atomes d'oxygène situés tous à une distance proche de la valeur $r = 161 \text{ nm}$ et l'angle de liaison O-Si-O, Φ , est proche de celui d'un tétraèdre régulier ($109,5^\circ$). Les atomes O forment un pont entre deux atomes Si avec des angles Si-O-Si, θ , centrés autour de la valeur normale 144° mais avec une distribution assez large. L'ordre local simple (avec désordre à plus grande échelle) suppose qu'il n'existe pas de corrélation entre les positions de deux tétraèdres ayant un atome d'oxygène en commun. L'angle de rotation relative, δ , est appelé angle diédral et est fixé généralement par l'encombrement stérique.

Ces tétraèdres, reliés par leurs pont d'oxygène, se couplent pour former un réseau continu. Généralement, on n'a pas de chemin fermé dans cette arborescence. Pourtant, on peut parfois distinguer des arrangements de plusieurs atomes qui forment un chemin fermé et qui sont appelés « anneaux ». Sur ces distances mettant en cause plusieurs voisins, il existe un ordre local à l'échelle intermédiaire. Une des questions importantes est l'échelle de taille de ces anneaux dans la structure. Ce sont les anneaux de 3 et 4 atomes de Silicium qui possèdent une signature caractéristique dans les spectres de vibration et nous nous y intéresserons particulièrement dans la suite. Un exemple est représenté sur la *Figure V-4*. La difficulté principale pour

étudier ces formes caractéristiques de l'ordre intermédiaire est qu'il n'existe pas d'expériences qui révèlent directement ces structures. La diffraction de neutrons et de rayons X permet ainsi de déterminer des fonctions de distribution qui fournissent des informations utiles sur l'ordre local mais sont moins sensibles à l'ordre à l'échelle intermédiaire. Les principales études ont été réalisées en comparant les modèles théoriques des formes de spectre vibrationnel aux résultats expérimentaux. Dans ce cadre, nos expériences, complémentaires de mesure Raman classique, peuvent apporter des informations supplémentaires dans l'étude des matériaux vitreux.

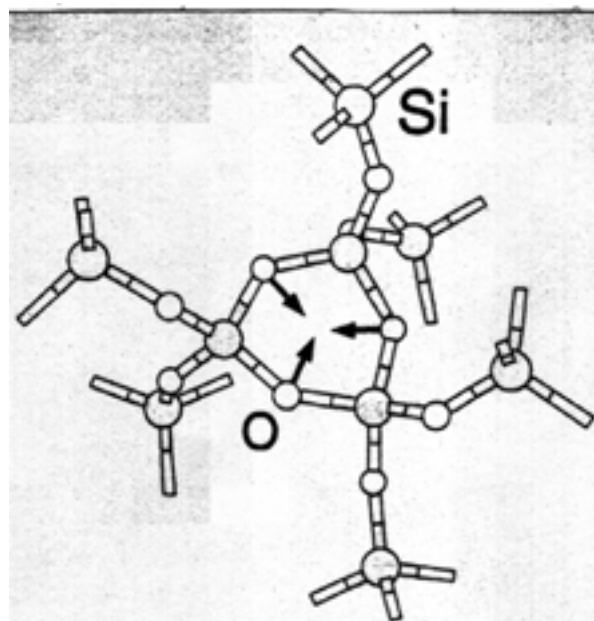


Figure V-4 : Exemple d'un anneau constitué de 3 atomes de Si^[9].

3. Modes D_1 et D_2 dans le spectre Raman.

Généralement, le spectre de vibration des matériaux amorphes est constitué de bandes larges reflétant le désordre existant dans ces matériaux. Pourtant, on observe sur le spectre Raman de plusieurs matériaux amorphes comme SiO_2 ou B_2O_3 des raies plus étroites ayant une largeur respectivement de $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ seulement^[10]. Ces raies ne peuvent pas être interprétées en terme de vibrations du réseau car ils sont un ordre de grandeur plus étroits que les autres structures intervenant dans le spectre Raman. En fait, elles ont été attribuées à la présence d'un ordre intermédiaire lié à l'existence d'anneaux réguliers constitués de trois ou quatre molécules de silice. Initialement, cette explication avait été rejetée car les vibrations de

petites unités incorporées dans un milieu dense ne peuvent créer des lignes étroites dans le spectre vibrationnel, conséquence du principe d'incertitude^[11]. Toutefois, si ces modes sont faiblement couplés au réseau, des résonances nettes peuvent apparaître. Il a été prouvé que des anneaux réguliers de trois ou quatre molécules pouvaient former de telles structures dans le spectre Raman si le mouvement de vibration des atomes d'oxygène était découplé du mouvement du réseau. La *Figure V-5* présente un spectre Raman de la silice vitreuse.

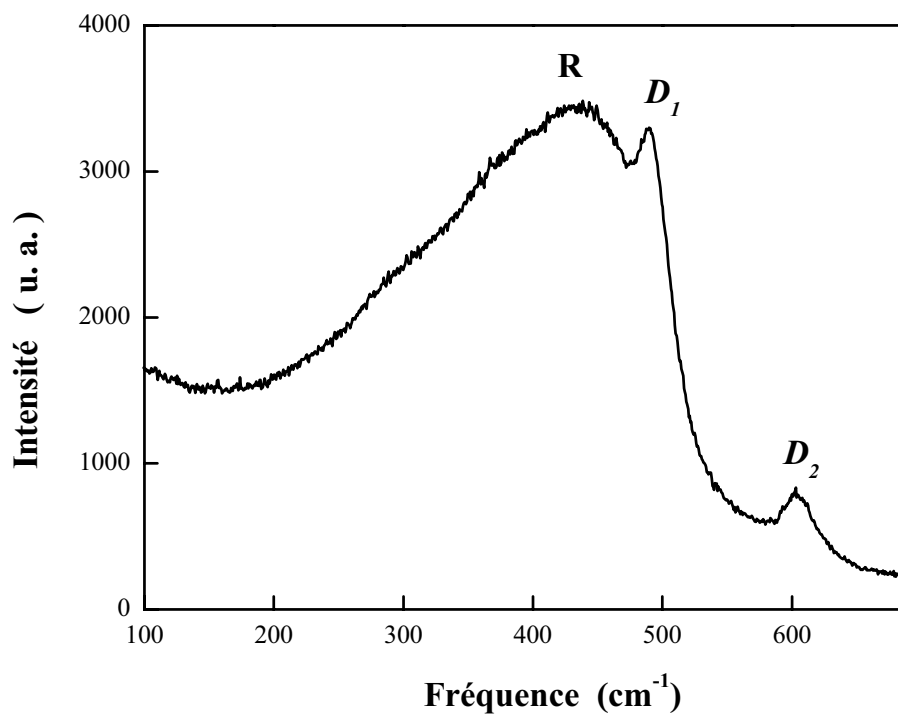


Figure V-5 : Spectre Raman d'un verre de silice de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ entre 100 et 700 cm^{-1} .

Ce spectre présente une bande large autour de 440 cm^{-1} et deux raies étroites apparaissant à 490 et 603 cm^{-1} . La bande large « R » est associée à la vibration d'atomes d'oxygène le long de la bissectrice de la liaison Si-O-Si sans mouvement des atomes de silicium.

Les deux raies étroites sont associées aux modes de défaut D_1 et D_2 . Leurs positions et leurs largeurs ont été étudiées après bombardement de neutrons^[12] ou en fonction de la température fictive^[12]. Ils ont fait l'objet de plusieurs expériences avec substitution isotopique de Si ou de O ; de nombreuses interprétations ont été proposées pour expliquer ces pics. On considère maintenant qu'ils sont dus à la vibration d'anneaux constitués de quatre (D_1) ou de trois (D_2) atomes de Si s'ils sont faiblement couplés au réseau (modes de respiration). Ces deux

modes reflètent la présence d'ordre à l'échelle intermédiaire dans les verres de SiO₂. Leur étude fournit des informations sur la concentration de tels anneaux, ouvrant la voie à une caractérisation du « réseau aléatoire » de la silice amorphe. Une meilleure compréhension de ses propriétés est importante car les anneaux considérés pourraient notamment s'avérer des sites particulièrement réactifs (notamment lors de l'ajout de sodium pour casser des liaisons comme dans le cas de verres de type NS₄). De plus, la mesure des caractéristiques du mode D_1 permet de remonter à la valeur de la température fictive^[13].

III- Caractéristiques des échantillons utilisés.

1. Voies de synthèse.

a. Echantillon de silice de référence.

Il existe de nombreux moyens pour synthétiser un verre de silice, comme les techniques sol/gel ou la fusion thermique de quartz naturel^[7]. Notre échantillon de référence est un verre commercial appelé « Suprasil F300 » et fournie par « Shinetsu-Kagaku » au Japon. C'est une silice synthétique fabriquée en phase vapeur qui possède un taux résiduel de OH extrêmement faible. Elle possède une densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$. Les taux d'impuretés dans cet échantillon sont donnés en ppm (partie par million) dans le tableau suivant :

Type d'impuretés	Taux en ppm
Li, K	< 0,05
Na, Cu	<0,01
Al, Fe	< 0,1
OH	< 1

Tableau V-1 : Taux d'impuretés dans l'échantillon de silice de référence de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$.

b. Echantillons de silice densifiée.

Pour étudier la modification des propriétés des modes d'anneaux D_1 et D_2 par l'environnement, nous avons également étudié la silice densifiée. Ces échantillons nous ont été fournis par B. Hehlen du Laboratoire des Verres de Montpellier II. La densification de ces échantillons^{[14],[15]} a été réalisée par compression isotropique grâce à un dispositif présenté sur la *Figure V-6* :

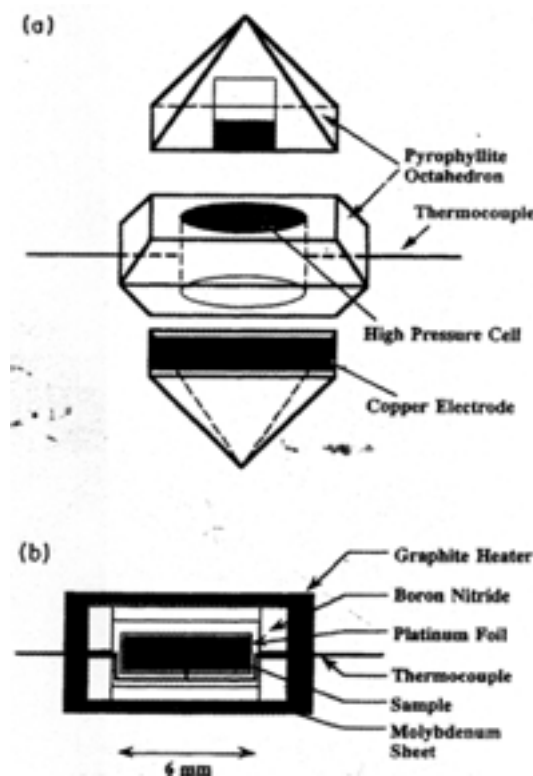


Figure V-6 : Appareillage de densification constitué d'une cellule haute pression (b) dans un octaèdre adapté aux hautes températures (a).

L'échantillon de silice de densité initiale $2,20 \text{ g/cm}^3$ est porté graduellement à une pression de 2 et de 6 GPa à température ambiante. Puis, il est porté à 700°C (2 GPa) et 500°C (6 GPa) pendant 1 minute. La température est progressivement ramenée en dessous de 100°C et la pression est enfin abaissée. Les densités des deux échantillons ont été mesurées par une méthode utilisant la pression d'Archimède dans de l'eau distillée ; elle valent $2,43$ et $2,63 \text{ g/cm}^3$, soit une augmentation de la densité de 10 et 20 %.

2. Spectre Raman expérimental.

Les mesures des spectres Raman ont été effectuées pour les trois échantillons de silice de densités différentes. Les résultats en polarisations parallèles sont les plus intéressants pour nous et sont présentés sur la Figure V-7. Dans tous les échantillons, on observe une structure large et pour certains les raies étroites dues aux modes de défaut D_1 et D_2 .

La structure large est donc associée à la vibration d'atomes d'oxygène. Au cours de la densification, cette bande se déplace vers les grandes fréquences et se rétrécit. Ces changements, très visibles sur le spectre Raman, ont été reliés aux modifications des propriétés élas

tiques de SiO_2 ^[16] lors de la densification. Le pic de D_2 reste visible dans les trois échantillons alors que celui de D_1 est masqué par la bande large. Nous avons alors réalisé des mesures de spectroscopie Raman impulsionnelle pour étudier l'évolution de la position et de la largeur des pics D_1 et D_2 lors de la densification de la silice.

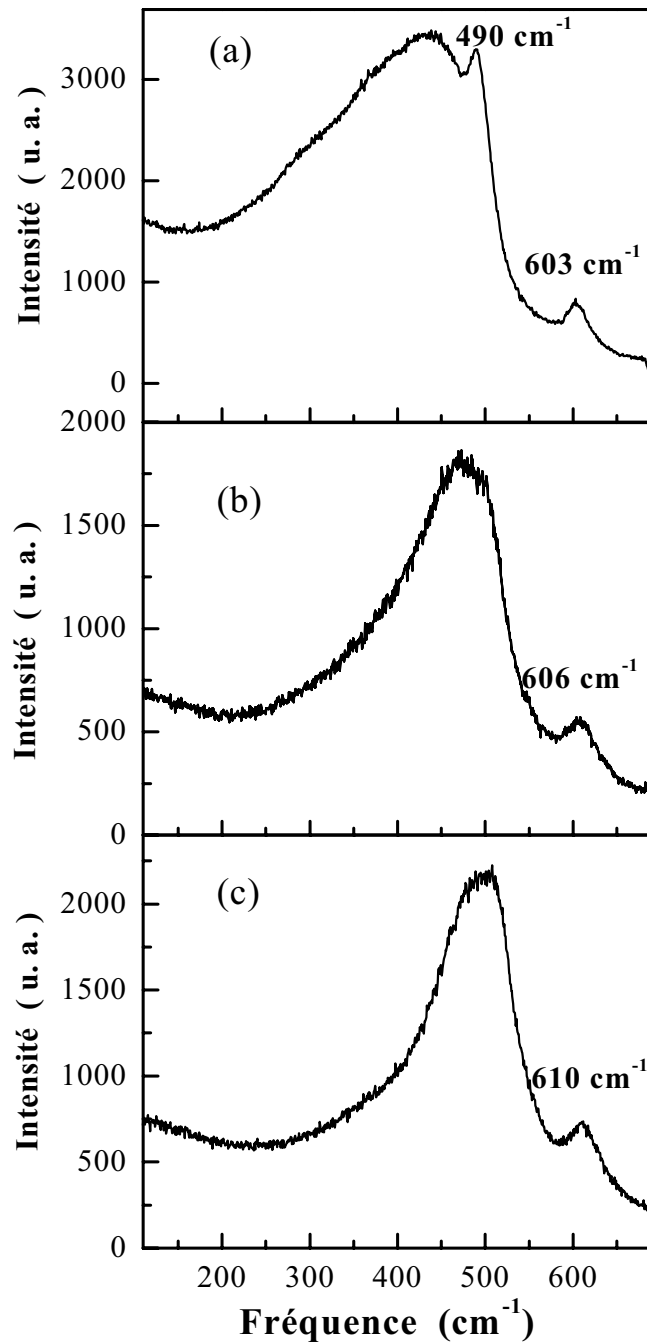


Figure V-7 : Spectres Raman polarisés des échantillons de silice de densités 2,20 (a), 2,43 (b) et 2,63 (c) g/cm^3 entre 100 et 700 cm^{-1} .

IV- Dynamique femtoseconde de la silice.

1. Résultats expérimentaux.

Nous avons réalisé des mesures de changement de transmission $\Delta T/T$ pompe-sonde en configuration dégénérée (IR/IR) sur un échantillon de silice de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ (Figure V-8) ; nous avons vérifié que les résultats sont indépendants de la longueur d'onde d'excitation (configuration B/IR, Figure V-9) avec des amplitudes comparables à puissance de pompe égale. La puissance de pompe étant largement supérieure pour une excitation IR à 860 nm (jusqu'à 200 mW contre 5 mW), nous avons utilisée la configuration dégénérée ; l'analyse des caractéristiques des oscillations (période, décroissance) sera alors plus précise.

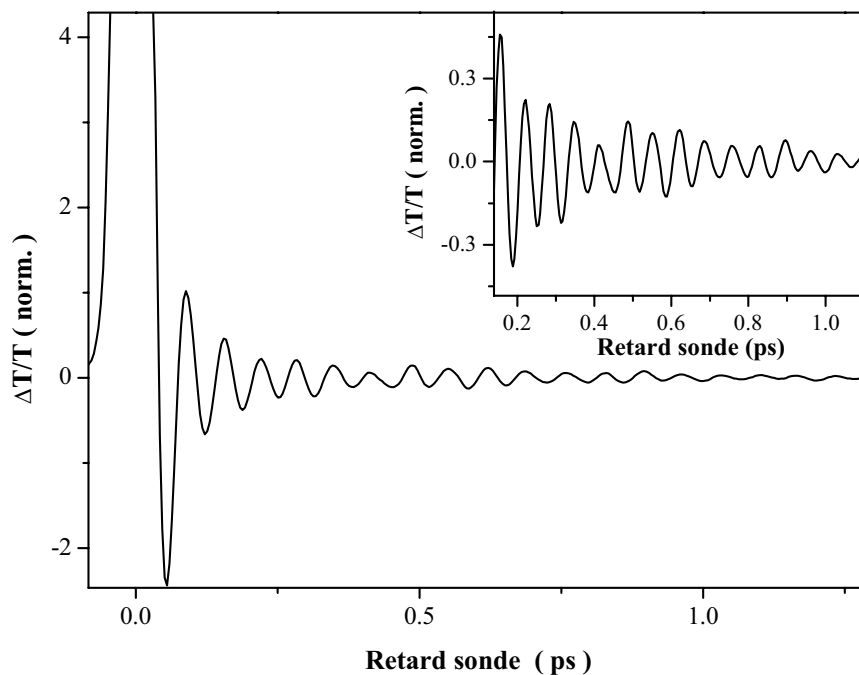


Figure V-8 : Variation de transmission normalisée $\Delta T/T$ obtenue lors d'une expérience pompe-sonde en configuration IR/IR dans un échantillon de silice de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$. Les puissances pompe et sonde sont respectivement de 200 mW et 15 mW et la tache focale de $30 \mu\text{m}$. L'encart montre la même courbe sur une échelle de temps plus courte permettant de voir les battements ($150 \text{ fs} < \tau < 1,1 \text{ ps}$).

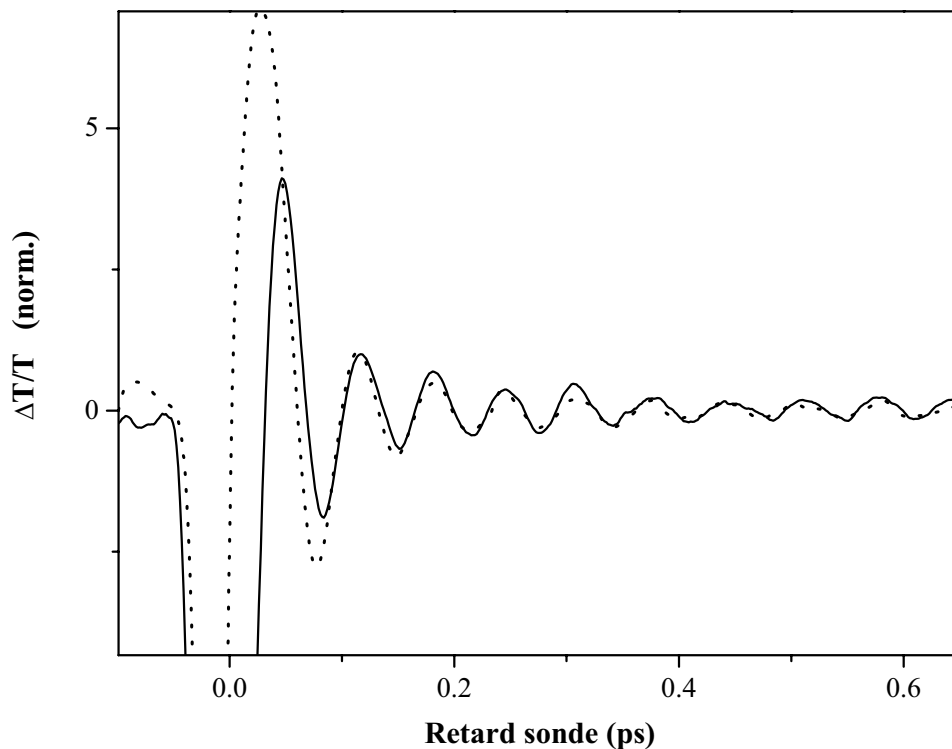


Figure V-9 : Variation de transmission normalisée $\Delta T/T$ obtenue lors d'une expérience pompe-sonde en configurations IR/IR (trait plein) et B/IR (tireté) dans un échantillon de silice de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$. Les puissances utilisées sont $200 \text{ mW} / 15 \text{ mW}$ pour IR/IR et $5 \text{ mW} / 3 \text{ mW}$ pour B/IR.

Nous observons donc une réponse temporelle qui présente deux composantes : la première, très importante, aux temps courts est une réponse caractéristique des matériaux comportant une non-linéarité d'ordre 3. La seconde se présente sous la forme d'oscillations de période environ 65 fs et qui semblent présenter des battements.

Revenons tout d'abord brièvement sur la réponse observée aux temps courts. Elle a été déjà largement étudiée dans la silice^[17]. Les verres de silice et plus généralement les systèmes vitreux étant isotropes, les non linéarités optiques d'ordres pairs sont alors a priori nulles pour des raisons de symétrie. Dans ces conditions, les non linéarités d'ordre trois sont celles d'ordre le plus bas et de nombreuses applications ont été proposées, notamment pour la modulation optique. Il est généralement supposé que la réponse optique non linéaire d'un verre est instantanée (électronique). Pourtant, en 1975, Hellwarth montrait que cette approximation n'est pas valable : la réponse optique comporte une réponse électronique instantanée et une réponse nucléaire non instantanée, dont la contribution peut avoir des conséquences importantes, par exemple sur le fonctionnement d'un commutateur tout optique. Cependant, la sépa

ration dans le domaine temporel de ces deux composantes est difficile en utilisant des techniques classiques, telles que l'effet Kerr optique hétérodyne^[18], la modulation de phase induite^[19], le Z-scan^[20], ou la diffusion stimulée impulsionnelle^[21]. Dogariu et al.^[22] ont montré que l'on pouvait sélectivement mesurer la réponse non instantanée avec une expérience d'absorption transitoire pompe-sonde avec des impulsions femtosecondes. Dans cette expérience, une interaction cohérente entre les impulsions pompe et sonde chirpées induit une modification de la transmission de l'onde sonde ; cette interaction n'est possible que lorsque les deux ondes se recouvrent temporellement. Cet effet de mélange à deux ondes induit un réseau d'intensité et d'indice par couplage avec la susceptibilité d'ordre trois. Pour des impulsions très courtes (inférieures à 100 fs), la contribution électronique est instantanée et aucun transfert d'énergie ne se produit entre la pompe et la sonde. Par contre, une réponse « nucléaire » non instantanée induit un déphasage entre le réseau en intensité et le réseau d'indice et permet un transfert d'énergie entre les deux faisceaux. Par conséquent, une réponse du type « haut-bas » est observée aux temps très courts, lorsque les deux impulsions se recouvrent^[23]. Des expériences de mélange à deux ondes ont permis, en comparant la réponse aux temps courts observée dans différentes conditions de polarisation, de mesurer le rapport $R = \frac{\beta_{xxxx}^{(3)}}{\beta_{yyyy}^{(3)}}$ (où $\beta^{(3)}$ représente la contribution nucléaire au tenseur de susceptibilité $\chi^{(3)}$) et par là même de caractériser le verre utilisé^[17]. Nous n'avons pas mené de telles mesures et nous ne reviendrons pas sur ce terme aux temps courts dans la suite du chapitre.

Nous nous sommes intéressés à la réponse aux temps plus longs : pour des retards allant au delà de 1 ps, nous observons des oscillations de période environ 65 fs avec des battements, signature de plusieurs modes de vibration. Ces résultats permettent de déterminer la fréquence (exprimée en cm^{-1}) des modes impliqués mais aussi leur largeur à mi-hauteur qui est associée à la décroissance du signal temporel. Ce temps caractéristique que l'on peut qualifier de « temps de déphasage T_2 » comporte une composante homogène (déphasage pur et durée de vie) et une composante inhomogène en référence au temps nécessaire pour qu'un ensemble d'oscillateurs légèrement différents et lancés en phase atteigne un régime où les mouvements sont incohérents. Dans la suite, nous travaillerons avec l'une ou l'autre de ces quantités, sachant qu'une largeur de 20 cm^{-1} correspond à un temps de déphasage T_2 de 550 fs.

2. Traitement du signal temporel et comparaison avec le spectre Raman.

Pour mieux comparer nos résultats aux spectres Raman, nous avons alors réalisé la transformée de Fourier du signal mesuré. Toutefois, il ne faut pas oublier que nous avons réalisé une excitation cohérente de tous les modes actifs en Raman.

a. Transformée de Fourier

Comme nous ne désirons pas traiter la réponse due au recouvrement des deux impulsions, nous démarrerons cette transformée uniquement après 70 fs. Nous obtenons alors l'allure de la *Figure V-10*. Nous voyons sur cette figure un pic qui apparaît peu avant 500 cm^{-1} . Nous constatons également deux plus petites structures situées respectivement autour de 440 et 600 cm^{-1} .

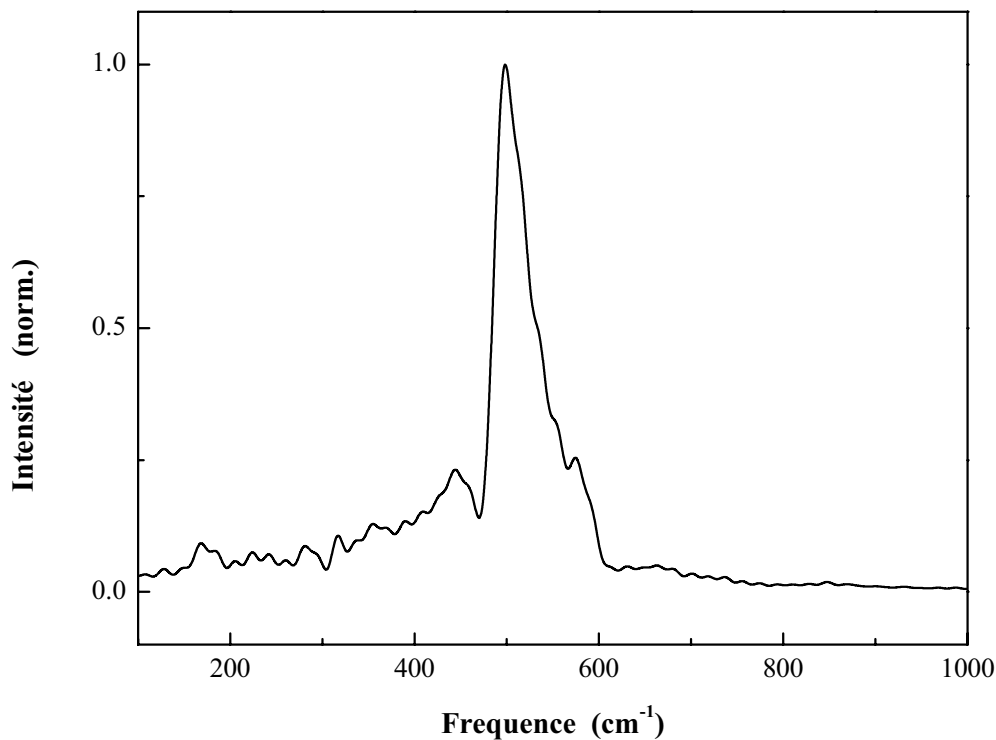


Figure V-10 : Transformée de Fourier de la courbe obtenue en mesurant la variation de transmission de l'échantillon de silice de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ en configuration IR/IR.

Cependant, ce résultat ne fournit peut-être pas toutes les informations que l'on peut espérer tirer de notre expérience de spectroscopie Raman impulsionnelle. En effet, si certains mo

des Raman sont larges comparés à d'autres plus étroits, nous allons pouvoir éliminer ces modes en considérant la partie aux temps plus longs de notre courbe mesurant la variation temporelle de la transmission de l'échantillon après absorption d'une impulsion de pompe : en choisissant un « cut-off » temporel plus grand pour démarrer la transformée de Fourier, on peut espérer faire apparaître uniquement les modes les plus étroits.

Si nous choisissons de réaliser la transformée en ne considérant que la partie de la courbe représentant des retards de la sonde sur la pompe supérieurs à 250 fs, le résultat est différent (*Figure V-11*) : cette courbe présente deux pics principaux, obtenus respectivement aux fréquences $\nu_1 \approx 492 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 \approx 600 \text{ cm}^{-1}$. Il n'est pas surprenant que la forme du signal obtenu dépende du temps choisi pour démarrer la transformée de Fourier. En fait, ce changement est dû à la fois à la relation de phase qui existe entre les différents modes excités et au fait que notre transformation numérique ne se fasse que sur un intervalle temporel fini (fenêtre de pondération).

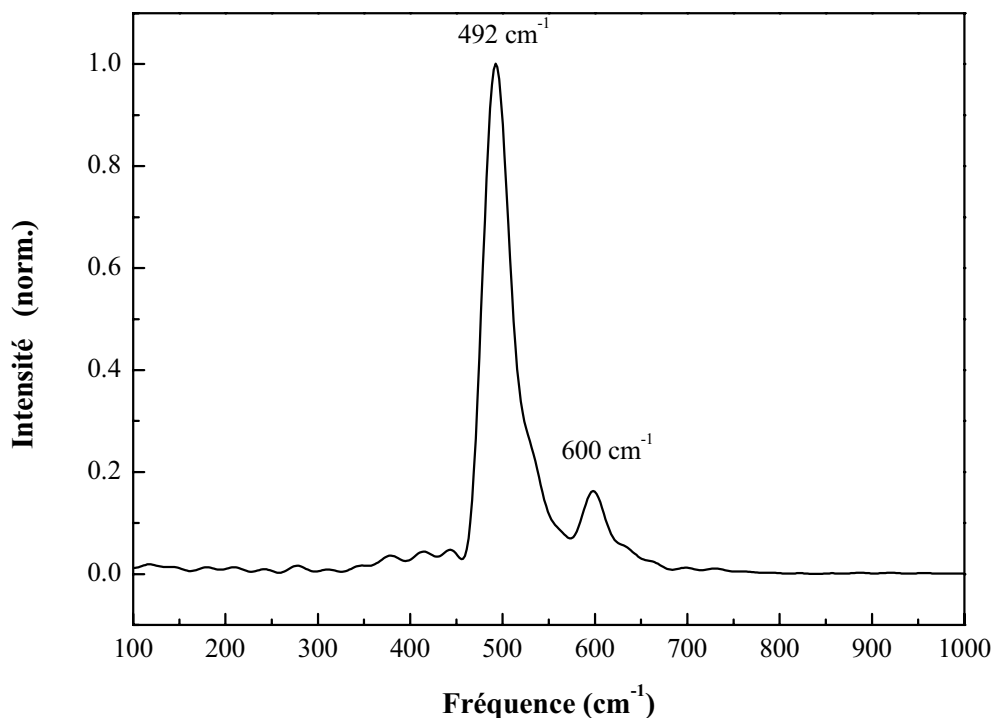


Figure V-11 : Transformée de Fourier pour des retards $\tau > 0,25\text{ps}$ du changement de transmission de l'échantillon de silice de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ en configuration pompe-sonde IR/IR.

b. Excitation cohérente de modes : résultat théorique.

Dans nos expériences, tous les modes actifs en Raman vont être excités de façon cohérente, ce qui va avoir des conséquences dans la transformée de Fourier de la courbe obtenue dans le domaine temporel^[24]. Considérons deux modes de vibration actifs en Raman, le premier à une fréquence de 500 cm^{-1} et le second à 600 cm^{-1} . Ils ont des temps de décroissance respectivement de 500 fs et 400 fs, correspondant à une largeur de raie d'environ 25 cm^{-1} et 28 cm^{-1} . Si l'on réalise la transformée de Fourier de leur somme cohérente (déphasage nul), en démarrant celle-ci à partir d'un retard supérieur à une valeur t_c , nous voyons sur la *Figure V-12 (b)* que le résultat, bien que qualitativement le même, diffère dans la forme : le premier mode reste toujours associé à un pic mais le second, proche du premier, peut être soit un pic, soit un creux selon le « cut-off » choisi. En changeant t_c , on change le déphasage entre les deux modes et on peut donc modifier le signal final obtenu.

Concrètement, nous avons représenté sur la *Figure V-12 (a)* les deux modes de vibration considérés (S_1 de fréquence 500 cm^{-1} en traits pleins et S_2 à 600 cm^{-1} en pointillés). La somme réalisée, notée $S = S_1 + 0,15*S_2$, est représentée dans l'insert de la *Figure V-12 (a)* ; à $t = 0$ fs, les deux courbes sont en phase. Pour $t = 50$ fs, les courbes commencent à se déphaser. A $t = 110$ fs, les courbes sont quasiment en opposition de phase alors que pour $t = 330$ fs, elles sont revenues en phase. Si l'on réalise la transformée de Fourier du signal somme S , en commençant le calcul aux instants dont on a parlé précédemment, nous voyons ainsi que le second mode va avoir une signature différente selon le temps d'origine t_c choisi, passant d'un pic pour $t_c = 0$ fs à un creux pour $t_c = 110$ fs et réapparaissant sous la forme d'un pic ensuite ($t_c = 330$ fs). Nous pouvons également noter un décalage dans la fréquence du signal maximal car dans le cas de deux pics, la descente du premier se superpose à la montée du premier alors qu'avec un pic et un creux, les deux modes donnent des contributions vers le bas à ces fréquences ; en conséquence, le maximum est alors décalé vers les grandes fréquences ; c'est ce que nous observons sur la *Figure V-12* : le pic est à 599 cm^{-1} alors que le creux est à 602 cm^{-1} .

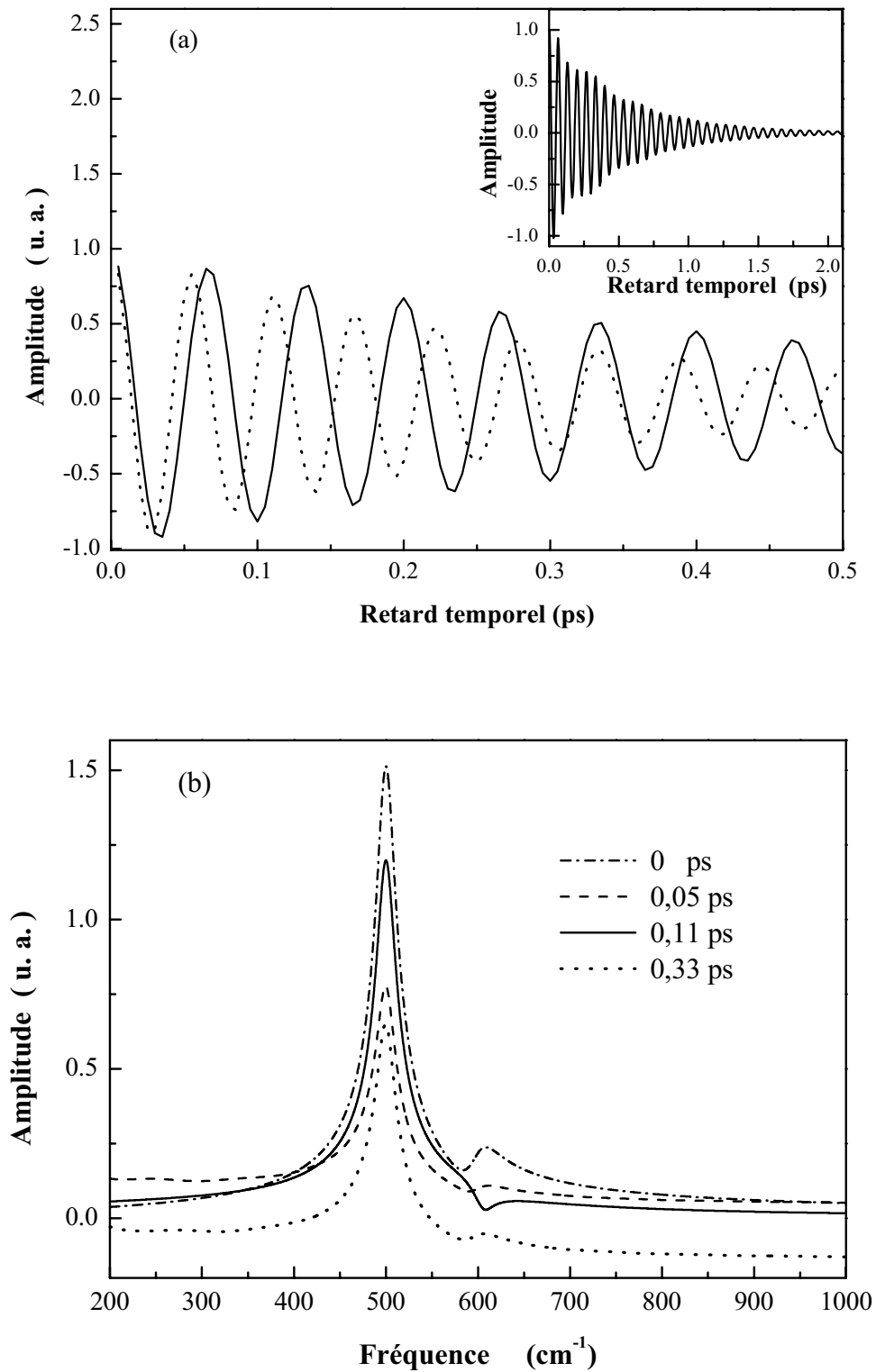


Figure V-12 : Résultat obtenu pour la transformée de Fourier de la somme de deux modes cohérents représentés en (a) (avec la somme en insert) en fonction du cut-off temporel t_c pour démarrer le calcul (b).

c. Comparaison avec le spectre Raman.

Les résultats des *Figures V-10* et *V-11* peuvent alors être comparés au spectre Raman mesuré pour l'échantillon de silice que nous avons utilisé (*Figure V-13*). Les pics des transformées de Fourier correspondent aux deux modes de défaut D_1 et D_2 . Sur chaque courbe, le pic à 492 cm^{-1} a une amplitude plus grande et est plus étroit. Il correspond bien à ce que l'on attend pour D_1 par rapport à D_2 [26]. Comme nous excitons les modes de façon cohérente, le mode D_2 , peu visible sur la première transformée de Fourier ($t_c = 70\text{ fs}$), est devenu un pic net lorsque l'on a réalisé la même opération avec $t_c = 250\text{ fs}$. Le léger décalage en fréquence est attribué au fait que les deux modes ne sont pas clairement séparés et l'aile haute fréquence de l'un vient se superposer à celle de l'autre. Ceci est confirmé par le fait que le pic de D_2 dans le spectre Raman est obtenu pour une fréquence intermédiaire entre le creux et le pic représentatif de D_2 dans les transformées de Fourier pour $t_c = 70\text{ fs}$ et $t_c = 250\text{ fs}$.

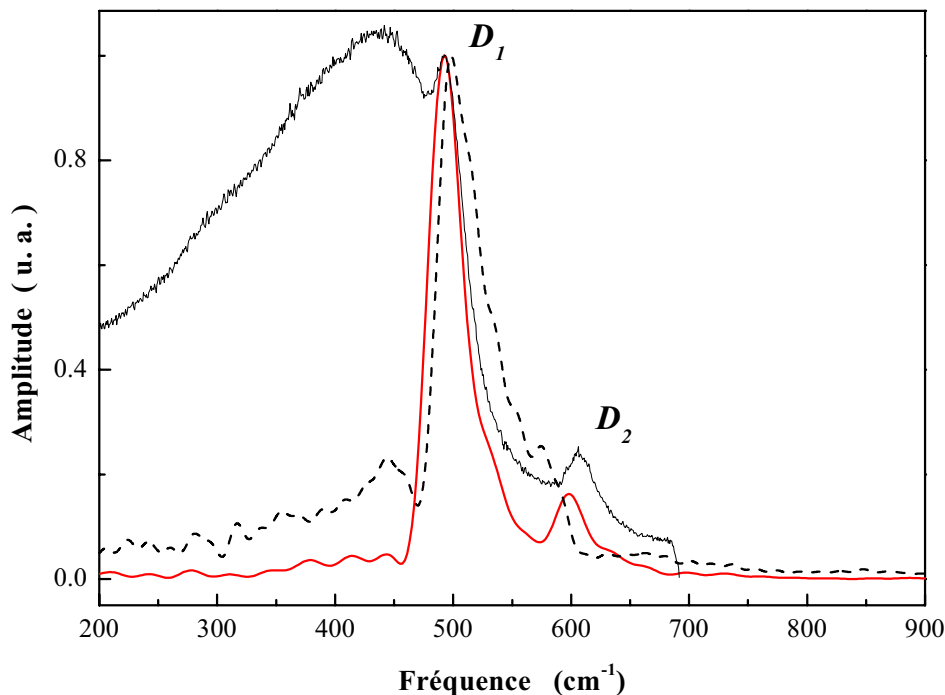


Figure V-13 : Comparaison du spectre Raman expérimental de l'échantillon de silice de densité $\rho = 2,20\text{ g/cm}^3$ avec les résultats des transformées de Fourier pour $t_c = 70\text{ fs}$ (tireté) et $t_c = 250\text{ fs}$ (trait plein) des mesures résolues en temps.

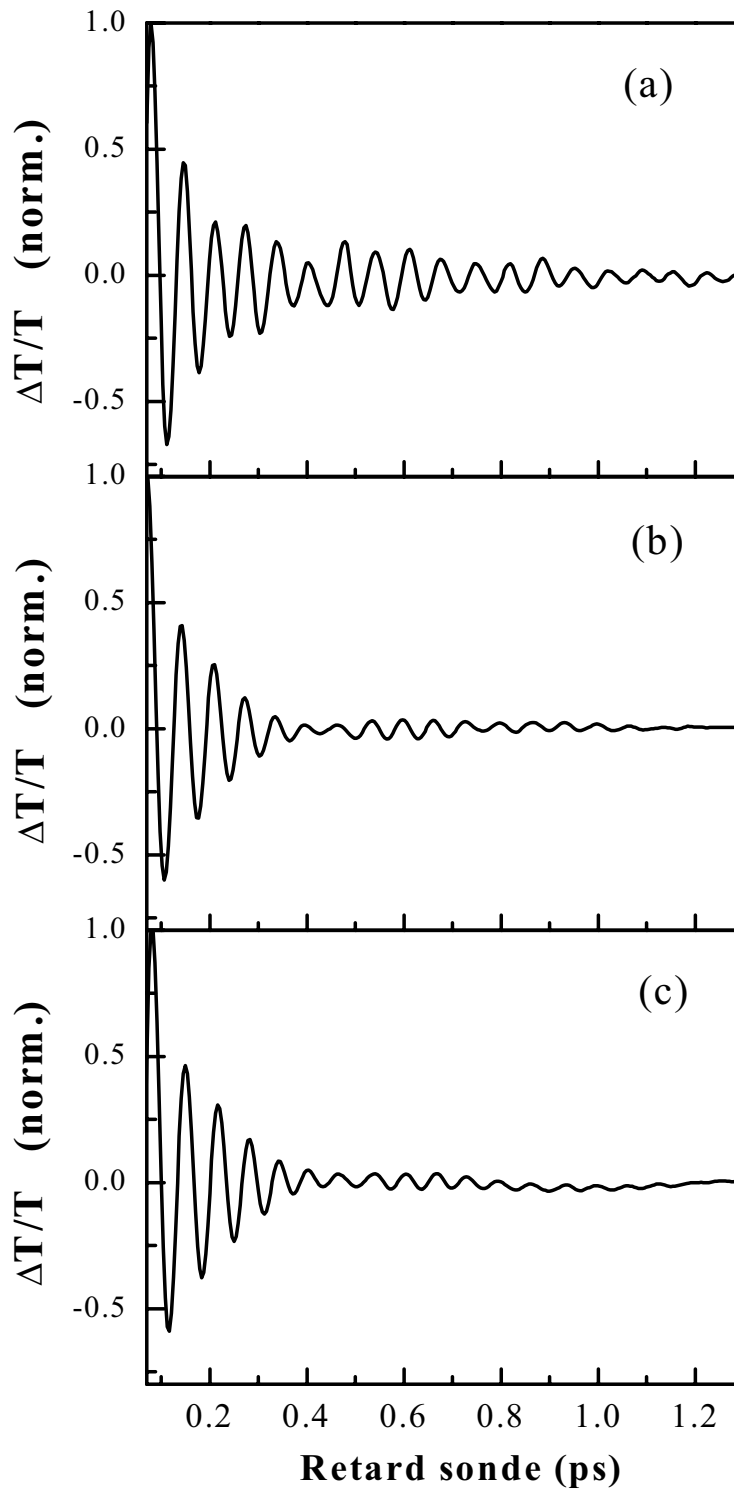


Figure V-14 : Variation temporelle de la transmission $\Delta T / T$ mesurée lors d'une expérience pompe-sonde femtoseconde en configuration IR/IR pour des échantillons de silice de différentes densités : $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ (a), $2,43 \text{ g/cm}^3$ (b) et $2,63 \text{ g/cm}^3$ (c).

3. Influence de la densité de l'échantillon.

Nous avons réalisé des mesures similaires résolues en temps sur les échantillons de silice densifiée. Pour plus de clarté, les résultats sont présentés sur la *Figure V-14* à partir d'un retard de 70 fs. Ces courbes présentent des oscillations avec des battements ; nous pouvons donc en conclure que nous observons toujours les deux modes de défaut D_1 et D_2 de la silice bien que D_1 n'apparaisse pas clairement dans le spectre Raman (*Figure V-7 (b) et (c)*).

a. Mise en évidence des modes D_1 et D_2 .

Nous pouvons vérifier la présence des deux modes de défaut dans les échantillons de silice densifiée en réalisant une transformée de Fourier des données temporelles présentées sur la *Figure V-14*. La encore, nous poserons un temps de coupure t_c assez grand pour ne pas être gêné par le mode large « R » qui ne joue un rôle qu'aux temps courts. Les résultats de cette opération sont présentés sur les *Figure V-15* et *V-16*.

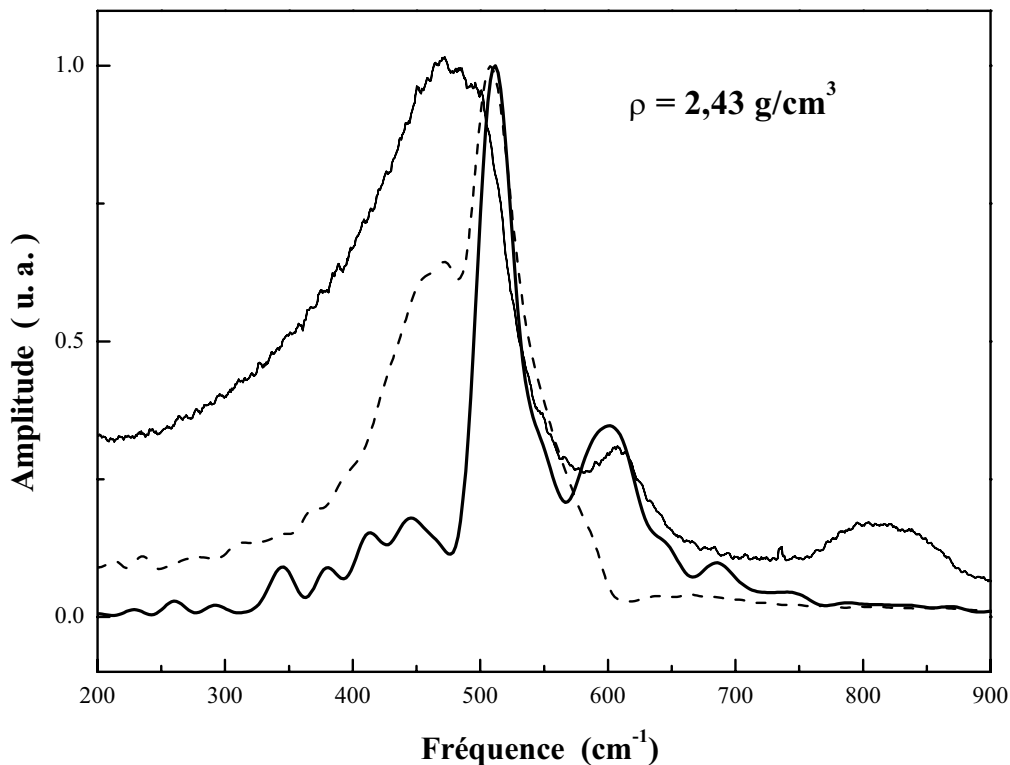


Figure V-15 : Comparaison du spectre Raman et des résultats des transformées de Fourier de la réponse temporelle réalisées à partir d'un retard de 70 fs (trait tireté) et 250 fs (trait plein) pour un échantillon de silice de densité $\rho = 2,43 \text{ g/cm}^3$ (courbe (b) de la Figure V-14).

La transformée de Fourier du signal réalisée pour $t_c = 70$ fs s'approche du spectre Raman. La bande large autour de 470 cm^{-1} (vibration des atomes d'oxygène sans mouvement du silicium) apparaît, associée aux deux modes de défaut matérialisés par un pic à 508 cm^{-1} et un creux à 606 cm^{-1} et qui sont clairement visibles ici (trait tireté). La plus forte contribution de la bande « R » est due à son plus faible temps de déphasage pour une plus grande densité (largeur Raman réduite).

Le résultat obtenu pour $t_c = 250$ fs permet de s'affranchir de la bande « R » et deux pics apparaissent nettement à 508 cm^{-1} et 605 cm^{-1} . Ces mesures permettent de confirmer l'existence des deux modes D_1 et D_2 dans cet échantillon, alors que seul D_2 est clairement visible sur le spectre Raman.

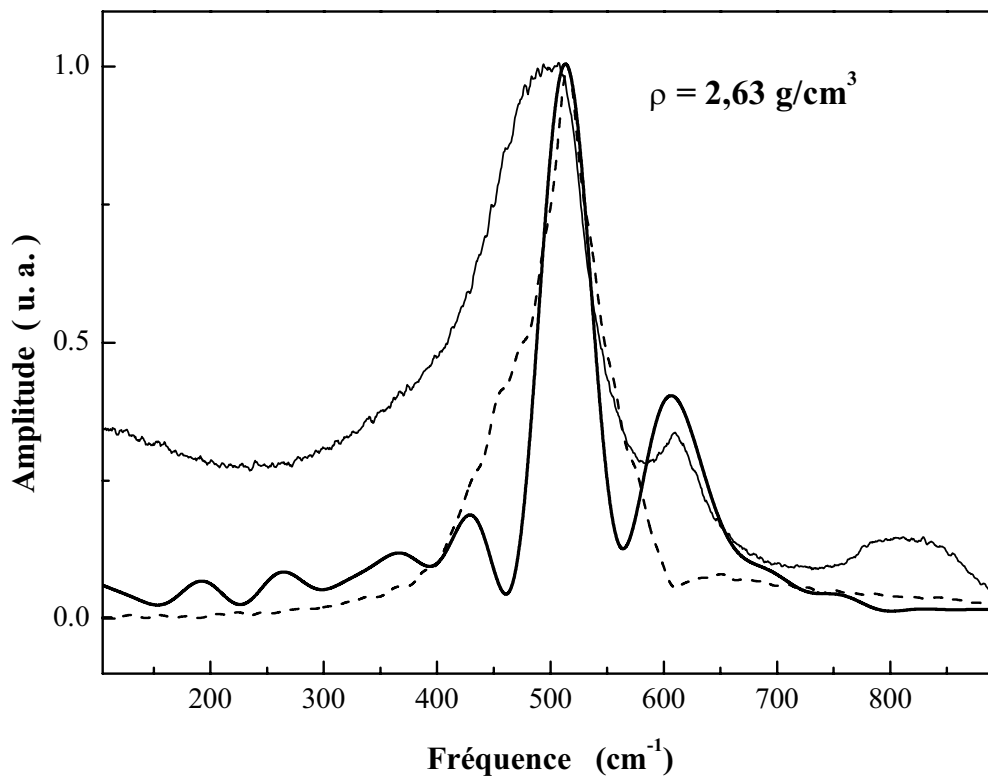


Figure V-16 : Comparaison du spectre Raman et des résultats des transformées de Fourier de la courbe (c) de la Figure V-14 réalisées à partir d'un retard de 70 fs (trait tireté) et 250 fs (trait plein) pour un échantillon de silice de densité $\rho = 2.63\text{ g/cm}^3$.

Les remarques faites pour une silice de densité $\rho = 2,43 \text{ g/cm}^3$ s'appliquent également pour $\rho = 2,63 \text{ g/cm}^3$: la transformée de Fourier pour $t_c = 70 \text{ fs}$ est plus proche du spectre Raman (maintenant centré autour de 500 cm^{-1} suite au décalage en fréquence de la bande « R ») ; les deux modes de défaut se manifestent par un pic et un creux. Pour $t_c = 250 \text{ fs}$, nous ne voyons plus que les deux modes D_1 et D_2 : le premier pic est alors à 515 cm^{-1} et le second est toujours autour de 605 cm^{-1} .

Dans le domaine temporel, nous pouvons donc clairement identifier dans chaque échantillon de silice vitreuse la présence des modes de défaut. La fréquence de D_1 augmente avec la densité alors que celle de D_2 change peu, de moins de 3 cm^{-1} (*Figure V-18*). Le mode D_1 étant dominant, la détermination de sa fréquence est assez précise ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$). Par contre, la fréquence du mode D_2 est déterminée avec une moins bonne précision ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$). Les évolutions observées sont conformes à celles données par divers auteurs^{[15],[20]} à partir d'une reconstruction du spectre Raman avec des modes gaussiens. Toutefois, cette expérience est la première à mettre clairement en évidence la présence du mode D_1 dans des échantillons de silice densifiée.

b. Caractérisation des modes de défaut en fonction de la densité de la silice : fréquences et largeurs.

Pour déterminer plus précisément les caractéristiques des modes D_1 et D_2 , nous avons reproduit les résultats des expérience pompe-sonde résolues en temps dans les différents échantillons de silice en utilisant une fonction du type :

$$f(t) = A_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0) e^{-t/T_0} + A_1 \cos(\omega_1 t + \varphi) e^{-t/T_1} + A_2 \cos(\omega_2 t + \varphi) e^{-t/T_2} \quad (5.12)$$

Elle correspond à l'excitation cohérente de deux modes de pulsations ω_1 et ω_2 et de largeurs (lorentzienne) respectives correspondant à des temps de décroissance T_1 et T_2 avec l'excitation d'un mode supplémentaire de pulsation ω_0 . Ce mode permet seulement de reproduire qualitativement la contribution de la bande « R » aux premiers instants ; nous resterons prudents sur sa réelle signification. Pour $\tau > 250 \text{ fs}$, les deux modes ω_1 et ω_2 permettent de reproduire la courbe expérimentale. Un exemple d'ajustement est présenté *Figure V-17*. Nous avons représenté les résultats pour les trois échantillons de densités $\rho = 2,20 ; 2,43$ et $2,63 \text{ g/cm}^3$ (*Figure V-18*).

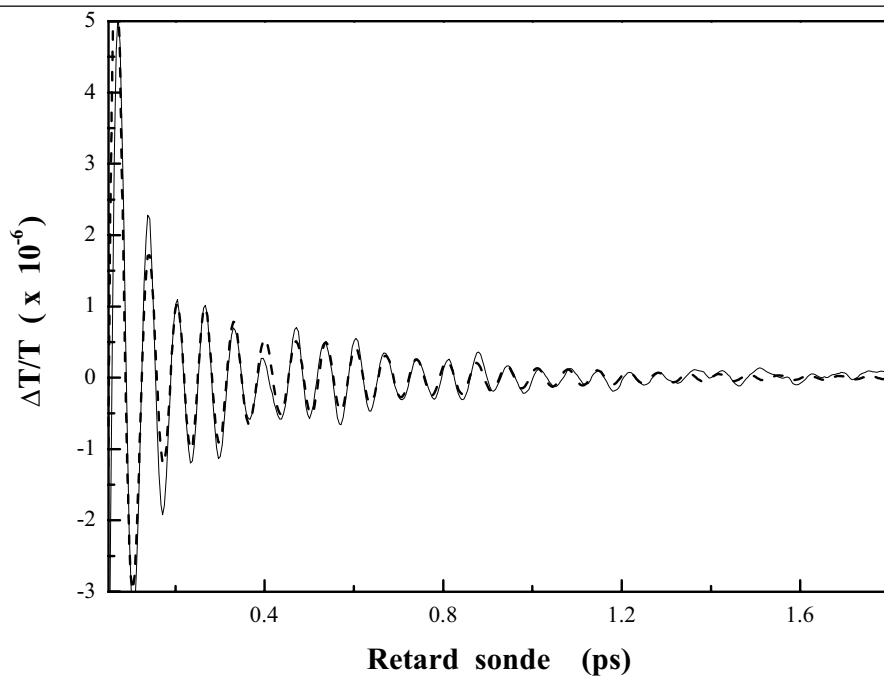


Figure V-17 : Ajustement de la variation temporelle de la transmission $\Delta T/T$ dans une silice de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ (Figure V-14 (a)) par une fonction f donnée par (5.12) (trait pointillé).

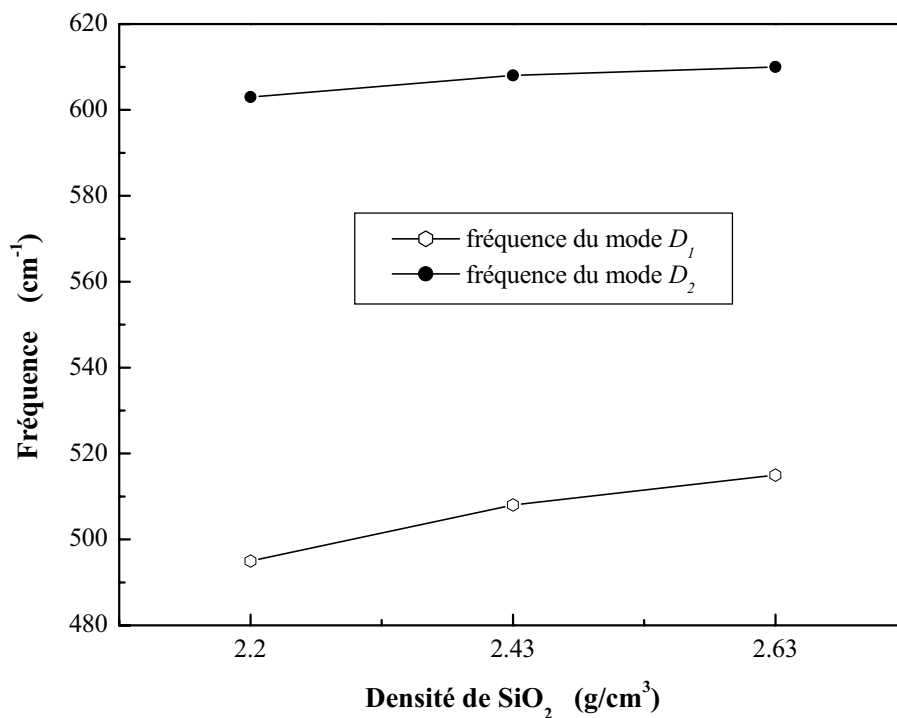


Figure V-18 : Fréquences des modes de vibration D_1 et D_2 obtenues en reproduisant les données temporelles dans les échantillons de silice de différentes densités avec la fonction f (5.12).

La dépendance différente des fréquences des modes D_1 et D_2 en fonction de la densité de la silice peut être comprise en considérant l'origine physique de ces modes : D_2 est associé à la vibration symétrique d'atomes d'oxygène dans des structures du type boroxol (anneaux à 3 atomes de Si) parfaitement planes ; ce mode ne va pas subir de déplacement lors de la densification de la silice car les angles Si-O-Si sont déjà fortement bloqués sur le plan stérique. Au contraire, le pic D_1 est associé à des structures non-planes (anneaux à 4 atomes de Si) qui sont moins figées. Le changement de fréquence mesuré peut être associé à une légère déformation des anneaux^[27].

La décroissance des signaux mesurés donne accès « aux temps de déphasage » des modes D_1 et D_2 (*Figure V-19*). Nous pouvons leur faire correspondre la largeur totale à mi-hauteur du mode, obtenue en spectroscopie Raman. Nous avons supposé ici des formes de raies lorentziennes et utilisé $\Gamma = 1/\pi cT_2$. Cette approche utilise la description des modes de vibration par des oscillateurs harmoniques amortis (§ I-1) sans introduire d'effet inhomogène (raie homogène a priori). Ceci est en contraste avec la description des spectres Raman pour lesquels des formes gaussiennes sont supposées. La valeur absolue des largeurs n'est donc ici qu'une approximation. Les temps de déphasage de D_1 et D_2 diminuent (leur largeur augmente) lors de la densification (*Figure V-20*). Les valeurs trouvées pour la silice de référence sont en accord avec les mesures expérimentales par spectroscopie Raman^[25]. Les temps de décroissance et donc les largeurs dans les échantillons densifiés n'avaient été qu'estimées ; certains auteurs indiquent quand même un élargissement net (d'un facteur deux environ) pour D_1 et D_2 ^[27].

Aucune étude théorique précise n'a encore été menée et laisse ouverte l'interprétation de cet effet : il est de nature intrinsèque (modification de la durée de vie), plus probablement, ou du au changement d'environnement des anneaux (augmentation des fluctuations locales et donc de l'effet inhomogène). Des mesures à basse température, où la contribution homogène est fortement diminuée, permettraient d'obtenir des informations complémentaires à la fois en ce qui concerne l'origine de l'amortissement de ces modes (ou de leur largeur) et de sa variation avec la densité de la silice. Leur réalisation est cependant délicate compte tenu de la grande sensibilité expérimentale nécessaire (mesure de $\Delta T/T$ de l'ordre de qq. 10^{-7}).

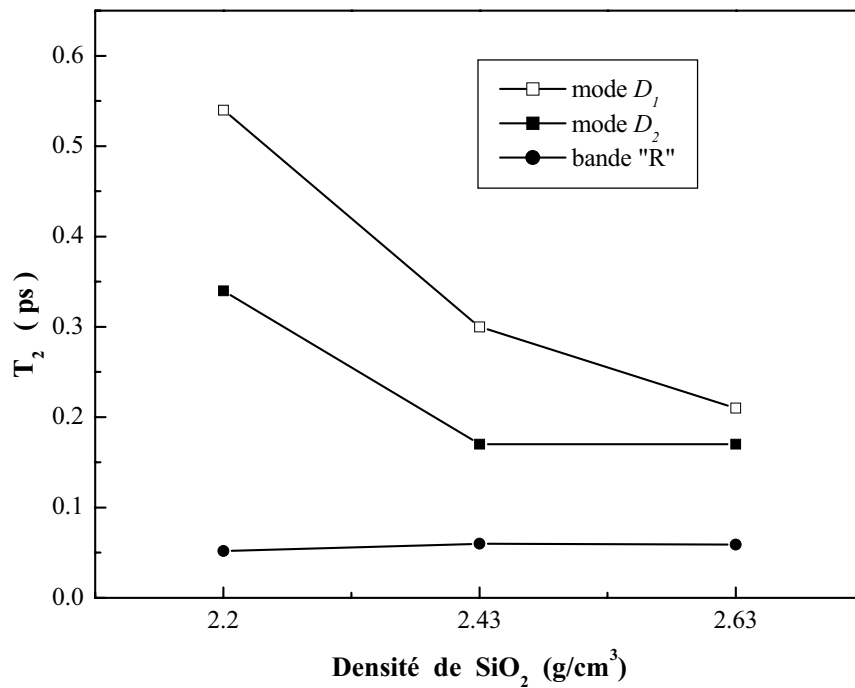


Figure V-19 : Temps d'amortissement T_2 des modes D_1 et D_2 , déterminés en reproduisant la variation temporelle de transmission relative $\Delta T/T$ d'échantillons de silice de différentes densités à l'aide de la fonction d'ajustement f donnée par (5.12).

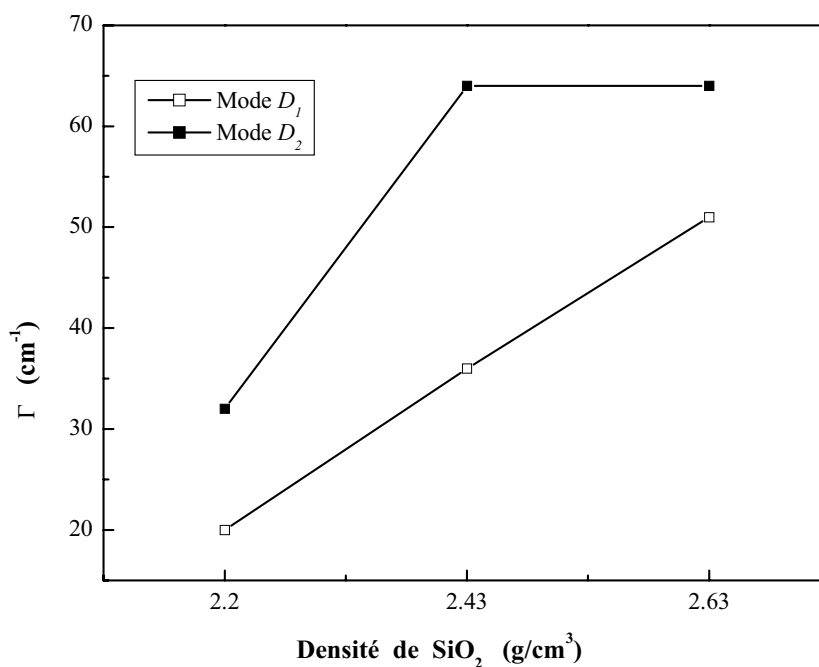


Figure V-20 : Largeurs totales à mi-hauteur, Γ , associées aux deux modes de défaut D_1 et D_2 déduits des temps d'amortissement de la Figure V-19 en supposant une forme de raie de type lorentzienne.

c. Variation d'intensité des modes D_1 et D_2 .

La variation relative de l'amplitude A_i des oscillations associées à D_1 et D_2 lors du processus de densification est également obtenue en utilisant (5.9) (Figure V-21).

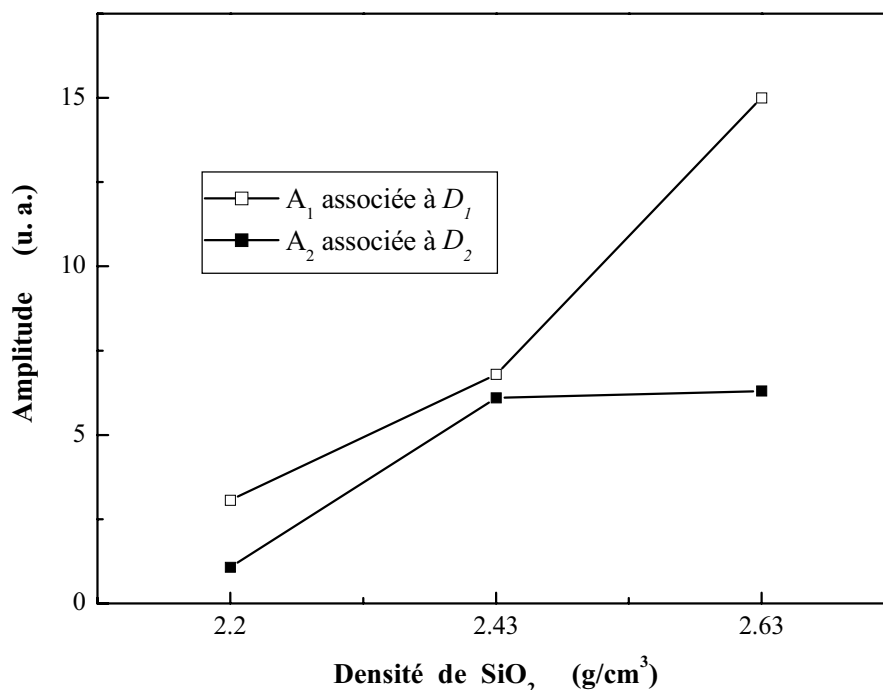


Figure V-21 : Amplitude relative des modes de défaut D_1 et D_2 dans la silice en fonction de la densité.

L'amplitude des oscillations des deux modes augmente d'un facteur ~ 5 lors du passage d'échantillons de densité $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ à $\rho = 2,63 \text{ g/cm}^3$. Ce changement est à comparer à la variation de densité de 20 % qui augmente d'autant le nombre d'anneaux auxquels nous sommes sensibles dans la zone de focalisation. Le signal mesuré n'est pas proportionnel à la densité de silice : les modes de défaut sont donc exaltés dans les échantillons densifiés. Cette modification correspond à une augmentation du signal dans le spectre Raman que certains auteurs avaient notée ^{[14],[25]}. Cet effet peut être attribué à une augmentation du nombre d'anneaux ou à une augmentation de la section efficace Raman.

Conclusion.

La sensibilité de notre système expérimental nous a permis d'étudier par spectroscopie Raman impulsionnelle certains modes de vibration de la silice appelés modes de défaut D_1 et D_2 et associés à la présence d'ordre local. Il est ainsi possible de déterminer à la fois leur période et leur temps d'amortissement. Ces mesures sont donc complémentaires de celles menées en spectroscopie Raman incohérente, notamment lorsque ces modes sont noyés dans une bande large (cas de la silice densifiée).

Le premier paramètre que nous avons fait varier est la densité de la silice, avec une augmentation de 20 %, passant de $2,20 \text{ g/cm}^3$ à $2,63 \text{ g/cm}^3$. Ce changement a provoqué un déplacement notable de la fréquence de D_1 alors que celle de D_2 variait faiblement. La différence est sans doute d'origine stérique, les anneaux à quatre atomes de Si responsables de D_1 étant moins bloqués que ceux à trois atomes, attribués à D_2 . De plus, nous avons mis en évidence un amortissement plus rapide (élargissement) des deux modes et une augmentation du signal observé. Ces résultats ne sont que préliminaires et nécessitent des études complémentaires, expérimentales et théoriques pour interpréter l'origine de ces deux effets lors de la densification. Ils ouvrent cependant de nombreuses perspectives pour l'étude de modes locaux des verres. Nous avons ainsi pu détecter des modes de défaut de BK_7 et SF_6 . Des études similaires sont envisagées sur GeO_2 , autre verre dont la structure est proche de la silice^{[28],[29]}, et pour lequel l'existence de « modes de défaut » est controversée.

CONCLUSION

Le travail décrit dans cette thèse a été consacré principalement à l'étude des interactions électroniques dans les nanomatériaux métalliques. Nous avons également utilisé notre système expérimental pour étudier de manière originale des modes d'ordre local de la silice vitreuse (Chapitre V).

La dynamique électronique se déroulant sur une échelle de temps très courte, nous avons développé au laboratoire une source laser femtoseconde utilisant un oscillateur Titane-Saphir et délivrant des impulsions d'environ 15 fs à 860 nm. Nous avons également disposé d'impulsions à 430 nm par génération de seconde harmonique dans un cristal non-linéaire. Nous disposons ainsi d'un système expérimental Pompe/Sonde à forte résolution temporelle et avec un excellent rapport Signal à Bruit (capable de mesurer des variations de transmission relative $\Delta T/T$ proche de 10^{-7}).

Nous avons d'abord utilisé ce montage pour étudier la réponse électronique aux temps courts dans les films et agrégats d'argent après une excitation optique femtoseconde. La polarisation électronique induite relaxe très rapidement par un amortissement de type Landau ; l'excitation sélective du gaz d'électrons dans les nanoparticules, similaire à celle dans l'argent massif, peut être simplement décrite en terme d'excitation de paires électron-trou. Lorsque les électrons sont hors équilibre, aux premiers instants après l'excitation, nous avons mis en évidence un temps de montée dans la modification de la partie imaginaire de la constante diélectrique $\Delta\varepsilon_2^{intra}$. Ce temps dépend de la taille des nanoparticules ; il se réduit lorsque le confinement augmente. Il peut être associé à l'établissement d'un temps moyen de collision électronique après la perturbation, c'est-à-dire d'une réponse de type Drude. Toutefois, une modélisation théorique de ce régime dynamique fortement athermal reste à développer. Nous nous sommes également intéressés aux échanges d'énergie électron-réseau en régime athermal. Aux temps longs, l'énergie du gaz décroît de manière exponentielle, en accord avec le

modèle à deux températures pour une distribution thermalisée. Comme pour les matériaux massifs, le transfert d'énergie électron-réseau est moins rapide aux temps courts, pour une distribution électronique athermale. La transition entre les deux régimes se fait plus tôt pour les nanoparticules que pour le matériau massif, confirmant ainsi l'accélération de la thermalisation interne avec le confinement.

Nous avons également étudié les échanges d'énergie des électrons vers le réseau dans d'autres systèmes que l'argent. Des mesures ont été réalisées sur des nanoparticules de cuivre ou de nickel, complétant les résultats obtenus sur l'argent et l'or. Dans tous ces métaux, le confinement accélère les échanges d'énergie. Afin d'interpréter ces résultats, un modèle théorique prenant en compte la modification de l'écrantage et des modes de vibration du réseau à l'échelle microscopique, est actuellement en cours de développement. Nous avons étendu ces études à des composés bimétalliques Or/Argent et Nickel/Argent en collaboration avec l'équipe de M. Broyer au LASIM à l'université de Lyon I. Dans le cas de l'alliage Or/Argent, nous avons constaté un comportement moyen entre ceux des métaux massifs, suggérant que le désordre influence peu la redistribution de l'énergie. Pour le composé ségrégué Ni/Ag, qui présente une structure organisée du type cœur/coquille, nous avons également observé une augmentation du couplage électrons/réseau lorsque la taille diminue. Par contre, à taille fixée, le couplage est moins fort (le temps augmente) dans le cas de composés Ni₅₀Ag₅₀ ou Ni₂₅Ag₇₅ par rapport aux métaux purs de même taille. Ces résultats suggèrent une modification de la structure de bandes dans ces systèmes très confinés (diamètre $D < 5$ nm) avec des métaux de structures différentes en forte interaction. L'interprétation de ces résultats nécessite des expériences complémentaires, notamment afin de cerner un éventuel rôle de l'oxydation.

Nous avons étendu nos études à la matrice et au substrat de nos échantillons dans le cadre d'expériences de spectroscopie Raman impulsionnelle dans des verres de silice. Ces matériaux, bien qu'ils soient très largement utilisés, sont encore assez mal connus. La mesure de leur spectre Raman a mis en évidence des raies de faibles largeurs, nommées D_1 et D_2 , comparées à celles généralement observées dans les milieux désordonnés. Dus à des anneaux de petite taille dans le réseau, ils sont caractéristiques d'un ordre local dans le matériau. Leur étude par des méthodes de spectroscopie classique est délicate car ces raies sont partiellement superposées à des modes larges. Notre système expérimental pompe-sonde à très grande sensibilité nous a permis d'étudier sélectivement les caractéristiques de ces modes dans le domaine temporel. Ces expériences en fonction de la densité de silice vitreuse ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire des Verres de Montpellier II. Contrairement au spectre Raman, nous pouvons conclure sans ambiguïté que les deux modes sont présents quelque soit

la densité ; lors de la densification, ils se déplacent vers les hautes fréquences (D_1 beaucoup plus nettement que D_2), s'élargissent et leurs amplitudes sont fortement augmentées. Ces premières mesures sont très prometteuses et elles ouvrent la voie à une caractérisation détaillée de ce type de modes dans les verres. C'est notamment le cas pour un composé comme GeO_2 amorphe dont le spectre Raman ne permet pas d'identifier de tels modes.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

- [1] M. Janet, V. Dupuis et al
Structure and magnetism of well defined cobalt nanoparticles embedded in anobium matrix
Phys. Rev. B **62**, 493 (2000).
- [2] H. R. Stuart and D. G. Hall
Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors
Appl. Phys. Lett. **73**, 3815 (1998).
- [3] C. R. Henry
Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters
Appl. Surf. Sci. **164**, 156 (2000).
- [4] C. K. Sun, F. Vallée, L.H. Asciole, E. P. Ippen and J. G. Fujimoto
Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold
Phys. Rev. B **50**, 15337 (1994).
- [5] H. Ehrenreich and H. R. Philipp
Optical constants of Ag and Cu
Phys. Rev. **128**, 1622 (1962).
- [6] C. Suarez, W.E. Bron and T. Juhasz
Dynamics and transport of electronic carriers in thin gold films
Phys. Rev. Lett. **75**, 4536 (1995).
- [7] J.A.A.J. Perenboom, P. Wyder and F. Meier
Electronic properties of small metallic particles
Physics reports **78** 173-292 (1981)

CHAPITRE I

- [1] P. B. Johnson and R. W. Christy
Optical constants of the noble metals
Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972)

-
- [2] H. Ehrenreich and H. R. Philipp
Optical constants of Ag and Cu
Phys. Rev. **128**, 1622 (1962)
- [3] U. Kreibig and M. Vollmer
Optical properties of metal clusters
Springer Verlag, Berlin (1995)
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin
Solid state physics
Holt Saunders International Editions (1976)
- [5] Landolt-Börnstein
Metals : Phonon and electron states
Fermi surfaces, Vol. III/ 13c
- [6] Landolt-Börnstein
Phonon states of elements, ..., Vol. III / 13a
- [7] C. Kittel
Introduction to solid state physics
John Wiley and Sons, New-York (1976)
- [8] H. Ehrenreich, H. R. Philipp and D. J. Olechna
Optical properties and Fermi surface of Nickel.
Phys. Rev. **131**, 2469 (1963)
- [9] C. S. Wang and J. Callaway
Energy band in ferromagnetic nickel
Phys. Rev. B, **15**, 298 (1977)
- [10] E. Beaurepaire, J. C. Merle, A. danois and J-Y. Bigot
Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel
Phys. Rev. Lett., **76**, 4250 (1996)
- [11] H. Amekura, Y. Takeda and N. Kishimoto
Criteria for surface plasmon resonance energy of metal nanoparticles in silica glass
Article in press (2004)
- [12] J. M. Ziman
Principles of the theory of solids
University Press of Cambridge 1969
- [13] J. Lindhard, K. Dan
Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **28**, 8 (1954)
- [14] J. Bardeen
Phys. Rev. **52**, 688 (1937)

-
- [15] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Lalóe
Mécanique Quantique II
Hermann, p. 1277 (1973)
- [16] N. D. Mermin
Lindhard dielectric function in the relaxation time approximation
Phys. Rev. B **1**, 2362 (1970)
- [17] J. J. Quinn
Range of excited electrons in metals
Phys. Rev **126**, 1453 (1962)
- [18] M. E. Kim, A. Das and S. D. Senturia
Electron scattering interaction with coupled plasmon/polar-phonon modes in degenerate semiconductors
Phys. Rev. B **18**, 6890 (1978)
- [19] C-Yi Tsai, C-Yao Tsai, C-Hs Chen, T-L Sung, T-Y Wu and F-P Shih
Theoretical model for intravalley and intervalley free-carrier absorption in semiconductor lasers : beyond the classical Drude model
IEEE Journ. of Quant. Electr. **34**, 552 (1998)
- [20] R. N. Gurzhi, M. Ya. Azbel and H.P. Lin
Surface effects in infrared optics
Sov. Phys. Solid. State **5**, 554 (1963)
- [21] R. N. Gurzhi
Mutual electron correlations in metal optics
Sov. Phys. JETP **35** (8), 673 (1959)
- [22] A. A. Abrikosov
Introduction to the theory of normal metals
Academic Press, New-York (1972)
- [23] J. J. Hopfield
Infrared properties of transition metals
A.I.P. Conf. Proc. **4**, 358 (1972)
- [24] J. B. Smith and H. Ehrenreich
Frequency dependence of the optical relaxation time of metals
Phys. Rev. B **6**, 1226 (1972)
- [25] W. E. Lawrence and J. W. Wilkins
Electron-electron scattering in the transport coefficients of simple metals
Phys. Rev. B **7**, 2317 (1973)
- [26] W. E. Lawrence
Electron-electron scattering in the low temperature resistivity of the noble metals
Phys. Rev. B **13**, 5316 (1976)

- [27] R. Rosei
Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : Theory
Phys. Rev. B **10**, 474 (1974)
- [28] D.W. Lynch and W.R. Hunter
Comments on the optical constants of metals and an introduction to the data for several metals
Handbook of Optical Constants of solids, Academic Press (1985)
- [29] J.A.A.J. Perenboom, P. Wyder and F. Meier
Electronic properties of small metallic particles
Physics reports **78** 173-292 (1981)
- [30] C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard and Ph. Roussignol
Non linear optics in composite materials, Progress in optics XXIX
Elsevier science 1991
- [31] C. F. Bohren and D. R. Huffman
Absorption and scattering of light by small particles
John Wiley, New-York (1998)
- [32] A. Kawabata and R. Kubo
Electronic properties of fine metallic particle II. Plasma resonance absorption
Journ. Phys. Soc. Jap. **21**, 1765 (1966)
- [33] Bruno Palpant
Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Étude expérimentale et interprétation théorique.
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 141, (1998)
- [34] F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis
Optical nonlinearities of small metal particles : surface mediated resonance and quantum size effects
Journ. Opt. Soc. Am. B **3**, 1647 (1986)
- [35] P.N. Butcher and T.P. McLean
The non linear constitutive relation in solids at optical frequencies
Proc. Phys. Soc. **81**, 219 (1963)
- [36] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig and M. Vollmer
Width of cluster plasmon resonances : bulk dielectric functions and chemical damping
Phys. Rev. B **48**, 18178 (1993)
- [37] D. Pines et P. Nozières
The theory of quantum liquids, vol. I : normal Fermi liquids
W. A. Benjamin Inc., New-York (1966)

-
- [38] D. W. Snoke, W. W. Rühle, Y. C. Lu and E. Bauser
Evolution of a non thermal electron energy distribution in GaAs
Phys. Rev. B **45**, 10979 (1992)
- [39] J. H. Collet
Screening and exchange in theory of the femtosecond kinetics of the electron-hole plasma.
Phys. Rev. B **47**, 10279 (1993)
- [40] E. M. Conwell
High field transport in semiconductors
Academic press, New York- London (1967)
- [41] J. M. Ziman
Electrons and phonons
Clarendon Press, Oxford (1960)
- [42] J. Collet and T. Armand
Model calculation of the laser-semiconductor interaction on subpicosecond regime
Journ. Phys. Chem. Solids **47**, 153 (1986)
- [43] R. Rosei, C.H. Culp, and J.H. Weaver
Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : experimental
Phys. Rev. B **10**, 484 (1974)
- [44] R. Rosei and D.W. Lynch
Thermomodulation spectra of Al, Au, and Cu
Phys. Rev. B **5**, 3883 (1972)
- [45] C. Voisin, D. Christofilos et al
Size dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **85**, 2200 (2000)

CHAPITRE II

- [1] E. P. Ippen and C. V. Shank
Techniques for measurements
Topics in Appl. Phys., Vol **18** (1977)
- [2] E. Miloti
Le bruit en 1/f
Pour la science **246** (1998)

-
- [3] N. Del Fatti
Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes métalliques massifs et confinés
Thèse de doctorat, École polytechnique (1999)
- [4] P. F. Moulton
Spectroscopic and laser characteristics of Ti :Al₂O₃
Journ. Opt. Soc. Am. B **3**, 125 (1986)
- [5] O. Svelto
Principle of lasers
Plenum Press, New-York (1998)
- [6] H. A. Haus, J. G. Fujimoto and E. P. Ippen
Analytic theory of additive pulse and Kerr lens mode-locking
IEEE Journ. Quant. Electr. **28**, 2086 (1992)
- [7] R. L. Folk, O. E. Martínez and J. P. Gordon
Negative dispersion using pairs of prisms
Opt. Lett. **9**, 150 (1984)
- [8] E. B. Treacy
Optical pulse compression with diffraction gratings
IEEE Journ. Quant. Elect. **QE-5**, 454 (1969)
- [9] Melles Griot
Catalogue
- [10] D. H. Auston
IEEE J. of Quantum Electronics **QE7**, 465 (1971)
- [11] L. Lepetit, G. Chériaux and M. Joffre
Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy
Journ. Opt. Soc. Am. B **12**, 2647 (1995)
- [12] D. J. Kane, and R. Trebino
Single shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating
Opt. Lett. **18**, 823 (1993)
- [13] C. Iaconis and I. A. Walmsley
Self referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses
IEEE Journ. Quantum Elec. **35**, 501-9 (1999)

-
- [14] J-C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. Mc Michael and F. Simoni
Control and measurement of ultra short pulse shapes (amplitude and phase) with femtosecond accuracy
Appl. Opt. **24**, 1270 (1985)
- [15] R. A. Kaindl, D. C. Smith et al.
Femtosecond infrared pulses tunable from 9 to 18 μm at an 88-MHz repetition rate
Opt. Lett. **23**, 861 (1998)
- [16] R. A. Kaindl, F. Eickemeyer, M. Voermer and T. Elsaesser
Broadband phase-matched difference frequency mixing of femtosecond pulse in GaSe : experiment and theory
Appl. Phys. Lett. **75**, 1060 (1999)
- [17] J. Zhou, G. Taft et al
Pulse evolution in a broad-bandwidth Ti :sapphire laser
Opt. Lett. **19**, 1149 (1994)
- [18] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham and A. Zalkin
Optical, mechanical and thermal properties of barium borate
Journ. Appl. Phys. **62**, 1968 (1987)
- [19] R. W. Boyd
Nonlinear optics
Academic Press (1992)
- [20] H. Liu, J. Yao, and A. Puri
Second and third harmonic generation in BBO by femtosecond Ti :sapphire laser pulses.
Opt. Com. **109**, 139 (1994)
- [21] K. Uchida , S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A.J. Ikushima, T. Tokisaki and A. Nakamura
Optical nonlinearities of a high concentration of small particles dispersed in glass : copper and silver particles
Journ. Opt. Soc. Am. B **11** , 1236 (1994)
- [22] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig and M. Vollmer
Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping
Phys. Rev. B **48**, 18178 (1993)
- [23] B. N. J. Persson
Polarizability of small spherical metal particles : influence of the matrix environment
Surf. Sci. **281**, 153 (1993)
- [24] P. Milani and W. A. de Heer
Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters
Rev. Sci. Instrum. **61**, 1835 (1990)

- [25] J. L. Vialle, B. Baguenard, A. Bourgey, E. Cottancin, J. Lermé, B. Palpant, M. Pellarin, F. Valadier and M. Broyer
A cylindrical reflectron time-of-flight mass spectrometer
Rev. Sci. Instrum. **68**, 2312 (1997)
- [26] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prével, J. Tuailon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treillaux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Viale, B. Palpant and J. Lermé
Cluster assembled materials : a novel class of nanostructured solids with original structures and properties
Journ. Phys. D : Appl. Phys. **30**, 709 (1997)
- [27] Bruno Palpant
Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Étude expérimentale et interprétation théorique.
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 141, (1998)
- [28] D. A. G. Bruggemann
Ann. Phys. (Leipzig) **24**, 636 (1935)

CHAPITRE III

- [1] C. Voisin
Etude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques.
Thèse de doctorat, Université Paris XI (2001)
- [2] E. Knoesel, A. Hotzel and M. Wolf
Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper : excitation, energy relaxation and transport effects
Phys. Rev. B **57**, 12812 (1998)
- [3] S. Ogawa, H. Nagano and H. Petek
Hot-electron dynamics at Cu(100), Cu(110) and Cu(111) surfaces : comparison of experiment with Fermi-liquid theory
Phys. Rev. B **55**, 10869 (1997)
- [4] N. Del Fatti
Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes électroniques confinés
Thèse de doctorat, Ecole polytechnique (1999)
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin
Solid state physics
Holt Saunders International Editions (1976)

-
- [6] W. S Fann, R. Storz, H. K. Tom and J. Bokor
Electron thermalisation in gold
Phys. Rev. B **46**, 13592 (1992)
- [7] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto
Femtosecond-tunable measurement of electron thermalisation in gold
Phys. Rev. B **50**, 15337 (1994)
- [8] A. Kawabata and R. Kubo
Electronic properties of fine metallic particle II. Plasma resonance absorption
Journ. Of Phys. Soc. Jap. **21**, 1765(1966)
- [9] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée and C. Flytzanis
Nonequilibrium electron interaction in metal films
Phys Rev. Lett. **81**, 922 (1998)
- [10] B. Lamprecht, A. Leitner and F. R. Aussenegg
Particle-plasmon decay-time determination by measuring the optical near-field's autocorrelation : influence of inhomogenous line broadening
Appl. Phys. B **68**, 419 (1999)
- [11] B. Lamprecht, J. R. Krenn, A. Leitner and F. R. Aussenegg
Resonant and off-resonant light-driven plasmons in metal nanoparticles studied by femtosecond-resolution third harmonic generation
Phys. Rev. Lett **83**, 4421 (1999)
- [12] J. Bosbach, C. Heindrich, F Stietz, T. Vartanyan and F. Träger
Ultrafast Dephasing of Surface Plasmon Excitation in Silver Nanoparticles : Influence of Particle Size, Shape, and Chemical Surrounding
Phys. Rev. Lett **89**, 257404 (2002)
- [13] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk
Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals
Phys. Rev. B **45**, 5079 (1992)
- [14] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk
Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au
Phys. Rev. B **51**, 11433 (1995)
- [15] A. Arbouet, N. Del Fatti et al
Electron-phonon scattering in metal clusters
Phys Rev Lett. **90**, 177401 (2003)
- [16] 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)

- [17] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz and L. V. Tanatarov
Relaxation between electrons and the crystalline lattice
Sov. Phys. JETP **4**, 173 (1957)
- [18] C. Voisin, D. Christofilos et al
Size dependent electron-electron interaction in metal nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **85**, 2200 (2000)
- [19] C Voisin, N. del Fatti, D. Christofilos and F. Vallée
Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles
Journ. Phys. Chem B **105**, 2264 (2001)

CHAPITRE IV

- [1] N. Del Fatti ,R. Bouffanais, F. Vallée and C. Flytzanis
Nonequilibrium electron interactions in metal films
Phys. Rev. Lett. **81**, 922 (1998)
- [2] R. W. Schönlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, G.L. Eesley
Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals
Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987)
- [3] J. H. Hodack, I. Martini, G.V. Hartland
Ultrafast study of electron/phonon coupling in colloidal gold nanoparticles
Journ. Phys. Chem. B **102**, 6958 (1998)
- [4] N. Del Fatti and F. Vallée
Dynamique femtoseconde de nano-objets : les agrégats métalliques
Images de la physique **2002**, 50 (2003)
- [5] V. Halté and J.-Y. Bigot, B. Palpant and M. Broyer, B. Prével and A. Pérez
Size dependence of the energy relaxation in silver nanoparticles embedded in dielectric matrices
Appl. Phys. Lett. **75**, 3799 (1999)
- [6] M. Nisoli, S. Stagira and S. De Silvestri, A. Stella and P. Tognini, P. Cheyssac and R. Kofman
Ultrafast electronic dynamics in solid and liquid gallium nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **78**, 3575 (1997)
- [7] A. Arbouet, N. Del Fatti et al
Electron-phonon scattering in metal clusters
Phys Rev Lett. **90**, 177401 (2003)
- [8] J. Y. Bigot, J. C. Merle, O Cregut and A. Daunois
Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses
Phys. Rev. Lett. **75**, 4702 (1995)

-
- [9] N. Del Fatti, C. Flytzanis and F. Vallée
Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system
Appl. Phys. B **68**, 433 (1999)
- [10] C. Voisin, D. Christofilos et al
Size dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **85**, 2200 (2000)
- [11] W. Ekardt
Work function of small metal particles : self-consistent spherical jellium-background model
Phys Rev. B **29**, 1558 (1984)
- [12] A. Liebsch
Surface plasmon dispersion of size and Mie resonance : silver versus simple metals
Phys. Rev. B **48**, 11317 (1993)
- [13] J. Lermé, B. Palpant et al
Quenching of the Size Effects in Free and Matrix-Embedded Silver Clusters
Phys. Rev. Lett., **80**, 5105 (1998)
- [14] E. Beaupaire, J-C. Merle, A. Daunois and J-Y. Bigot
Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel
Phys. Rev. Lett. **76**, 4250 (1996)
- [15] J. Rousset, A. Renouprez and A. Cadrot
Ion-scattering study and Monte Carlo simulations of surface segregation in Pd-Pt nanoclusters obtained by laser vaporization of bulk alloys
Phys. Rev. B **58**, 2150 (1998)
- [16] L. Yang, T. Raeker and A. De Pristo
Surface segregation in bimetallic clusters: Predictions using a molecular dynamics/Monte Carlo corrected effective medium theory
Surf. Sci. **290**, 195 (1993)
- [17] A. Henglein and M. Giersig
Radiolytic Formation of Colloidal Tin and Tin-Gold Particles in Aqueous Solution
Journ. Phys. Chem. **98**, 6931 (1994)
- [18] 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)
- [19] P. Mulvaney
Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles
Langmuir **12**, 788 (1996)

- [20] S. Link, L. Wang and M. A. El-Sayed
Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition
Journ. Phys. Chem. **103**, 3529 (1999)
- [21] M. Gaudry, J. Lermé et al
Optical properties of $(Au_xAg_{1-x})_n$ clusters embedded in alumina: Evolution with size and stoichiometry
Phys. Rev. B **64**, 85407 (2001)
- [22] J. Hodak, A. Henglein and G. Hartland
Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles
Journ. Chem Phys **112**, 5942 (2000)
- [23] J. Lermé, B. Palpant et al
Electron-phonon interaction and hot electrons in small metal islands
Eur. Phys. J D **4**, 95 (1998)
- [24] M. Gaudry, E. Cottancin et al.
Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters
Phys. Rev. B **67**, 155409 (2003)
- [25] E. Cottancin, M. Gaudry et al
Optical properties of mixed clusters : comparative study of Ni/Ag and Pt/Ag clusters
EPJD **24**, 111 (2003)

CHAPITRE V

- [1] I. Kang, T. Krauss and F. Wise
Sensitive measurement of nonlinear refraction and two-photon absorption by spectrally resolved two-beam coupling
Opt. Lett. **22**, 1077 (1997)
- [2] S. L. Palfrey and T. F. Heinz
Coherent interactions in pump-probe absorption measurements : the effect of phase gratings.
Journ. Opt. Soc. Am. B **2**, 674 (1985)
- [3] Y. Yong-Xin, E. B. Gamble and K. A. Nelson
Impulsive stimulated scattering : general importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications
Journ. Phys. Chem. **83**, 5391 (1985)

-
- [4] A. Lauberau and W. Kaiser
Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses
Rev. Mod. Phys. **50**, 607 (1978)
- [5] Y. Yong-Xin and K. A. Nelson
Impulsive stimulated light scattering. I General theory
Journ. Chem. Phys. **87**, 6240 (1987)
- [6] R. A Barrio, F. L. Galeener, E. Martinez and R. J. Elliott
Regular ring dynamics in AX₂ tetrahedral glasses
Phys. Rev. B **48**, 15672 (1993)
- [7] J. Zarzycki
Les verres et l'état vitreux
Ed. Masson, Paris (1982)
- [8] R. Elliott
Evidence for rings in the dynamics of tetrahedral glasses
Journ. Non-cryst. Solids **182**, 1 (1995)
- [9] A. Pasquarello and R. Car
Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica
Phys Rev Lett. **80**, 5145 (1998)
- [10] F. L. Galeener, R. A. Barrio, E. Martinez and R. J. Elliot
Vibrational decoupling of rings in amorphous solids
Phys Rev Lett. **53**, 2429 (1984)
- [11] J. C. Phillips
Microscopic origin of anomalously narrow Raman lines in network glasses
Journ. of Non-cryst. Solids **63**, 347 (1984)
- [12] F. L. Galeener and J. C. Michelsen
Vibrational dynamics in vitreous SiO₂
Phys Rev. B **23**, 5527 (1981)
- [13] A. E. Geissberger and F. L. Galeener
Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature
Phys Rev B **28**, 3266 (1983)
- [14] N. Kitamura, K. Fukumi, K. Kadono and H. Yamashita
Reflection spectra of dense amorphous SiO₂ in the vacuum uv-region
Phys rev. B **50**, 132 (1994)
- [15] J. Arndt and D. Stöfler
Anomalous changes in some properties of silica glass densified at very high pressures
Phys and Chem. Of Glasses **10**, 117 (1969)
- [16] G. E. Walrafen, Y. C. Chu and M. S. Hokmabadi
Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica
Journ. Chem Phys. **92**, 6987 (1990)

- [17] S. Montant
Etude des non linéarités optiques d'ordre deux et trois dans les verres
Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1999)
- [18] D. McMorrow and W. T. Lotshaw
The frequency response of condensed-phase media to femtosecond optical pulses: spectral-filter effects
Chem. Phys. Lett. **174**, 85 (1990)
- [19] S. Kinoshita, Y. Kai, M. Yamaguchi and T. Yagi
Direct comparison of femtosecond Fourier-transform Raman with spontaneous light scattering Raman
Chem. Phys. Lett. **236**, 259 (1995)
- [20] W. Li, L. Sarger, L. Canioni, P. Segonds, F. Adamietz and A. Ducasse
Time-resolved cross-induced beam deformation: application to the determination of the femtosecond nonlinear processes involved in CS₂
Optics Express **1**, 73 (1997)
- [21] S. Ruhman, L. R. Williams, A. G. Joly, B. Kohler and K. A. Nelson
Nonrelaxational inertial motion in carbon disulfide liquid observed by femtosecond time-resolved impulsive stimulated scattering
Journ. Phys. Chem **91**, 2237 (1987)
- [22] A. Dogariu and D. J. Hagan
Low frequency Raman gain measurements using chirped pulses
Optics Express **1**, 73 (1997)
- [23] P. Langot, S. Montant and E. Freysz
Measurements of non-instantaneous contribution to the $\chi^{(3)}$ in different liquids using femtosecond chirped pulses
Opt. Comm. **179**, 459 (2000)
- [24] A. Nelet, A. Crut et al
Acoustic vibrations of metal nanoparticles : high order radial mode detection
Appl. Surf. Science **169**, 10694 (2003)
- [25] G. E. Walrafen, Y. C. Chu and M. S. Hokmabadi
Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica
Journ. Chem Phys. **92**, 6987 (1990)
- [26] A. Pasquarello and R. Carr
Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica
Phys Rev Lett. **80**, 5145 (1998)
- [27] P. McMillan, B. Piriou and R. Couty
A Raman study of pressure-densified vitreous silica
Journ. Chem. Phys. **81**, 4234 (1984)

-
- [28] F. L. Galeener and G. Lucovsky
Longitudinal optical vibrations in glasses : GeO₂ and SiO₂
Phys. Rev. Lett. **37**, 1474 (1976)
- [29] S. Sugai, H. Sotokawa, D. Kyokane and A. Onodera
Bose peak in the Raman spectra of densified SiO₂ and GeO₂ glass under high pressure
Physica B **219**, 293 (1996)

RESUME :

La plupart des propriétés physiques des milieux métalliques sont déterminées par les électrons de conduction et leurs interactions. Ces processus sont maintenant accessibles par des techniques résolues en temps utilisant une source laser femtoseconde. Avec un dispositif expérimental de type pompe-sonde présentant une très grande sensibilité (mesure de variation de transmission relative $\Delta T/T \sim 10^{-7}$) et une résolution temporelle de l'ordre de 15 fs, nous avons ainsi étudié les structures métalliques, bimétalliques et de verres de silice à l'échelle nanométrique.

Nous avons ainsi examiné la réponse électronique aux temps courts dans les films d'argent après une excitation optique femtoseconde. Pour ces électrons athermaux, nous avons mis en évidence une augmentation non-instantanée du taux de diffusion optique sur une échelle de temps de ~ 100 fs. De même, les pertes d'énergie d'un tel gaz sont plus lentes aux premiers instants après l'excitation et elles augmentent durant la thermalisation électronique : il s'agit d'une preuve de l'influence mutuelle des interactions électron-électron et électron-réseau.

Nous avons également étudié les échanges d'énergie des électrons vers le réseau dans d'autres systèmes que l'argent. Des mesures sur le cuivre ou le nickel ont confirmé l'accélération des échanges avec le confinement, déjà observée précédemment dans le cas de l'argent ou l'or. Nous avons étendu ces études à des composés bimétalliques : alliages Or/Argent ou composés ségrégués cœur Nickel/couronne Argent. L'alliage présente un comportement moyen comparés aux métaux purs, suggérant que le désordre influence peu la redistribution de l'énergie. Par contre, Ni/Ag montre une diminution du couplage dans le cas de composés $Ni_{50}Ag_{50}$ par rapport aux métaux purs de même taille. L'interprétation de ces résultats nécessite des expériences complémentaires.

Enfin, notre système expérimental à grande sensibilité nous a permis d'étudier dans la silice vitreuse deux modes Raman de faible largeur appelés modes de défaut : D_1 et D_2 , dus à des anneaux de petites tailles, sont caractéristiques de l'ordre local dans le matériau. Nous avons ainsi étudié l'évolution de leurs caractéristiques au cours de la densification de la silice. Notre technique, particulièrement puissante pour extraire des modes étroits de faible amplitude, permet ainsi l'investigation de l'ordre local dans les matériaux amorphes.

Mots clés :

Métaux – Nanoparticules – Agrégats mixtes - Laser femtoseconde – Dispositif Pompe/Sonde –
Electrons, phonons – Modes de défaut – Silice vitreuse – Distribution hors-équilibre.

SUMMARY :

Most of the physical properties of metals are due to the conduction electrons and their interactions. We have investigated these processes using optical time-resolved techniques. Using a femtosecond pump/probe experimental set-up with very high sensitivity $\Delta T/T \sim 10^{-7}$ and temporal resolution below 15fs, we have studied metallic, bimetallic or silica glasses nanoscale structures.

Firstly, we have analyzed the short time electronic response of nonequilibrium electrons in a silver film after femtosecond optical excitation. We observed a non-instantaneous increase in the optical scattering rate on a timescale of ~ 100 fs. Energy losses to the network are slower for athermal than for thermalized electrons and they increase during the thermalization, proving the strong interplay between electron-electron and electron-phonon scattering.

Secondly, we have investigated the energy exchanges from electrons to network in copper and nickel nanoparticles, proving acceleration of the exchange with confinement like in the case of silver and gold nanoparticles. We have extended these studies to bimetallic clusters : Au/Ag alloys and segregated Ni/Ag (Ni core surrounded by Ag shell). The electron-phonon dynamics of the alloys is found to be the average of that of the pure metal ones, proving that disorder does not play a strong role in the energy redistribution. However, the core-shell clusters show a slower dynamics than metallic clusters of the same size ; this unexpected behavior needs complementary experiments to conclude.

Finally, our very high sensitivity experimental set-up allowed us to study two sharp Raman modes of silica glasses called « defect lines » : D_1 and D_2 corresponding to vibrational modes of small size rings are characteristic of local order in the amorphous material. We studied the evolution of their characteristics on glass densification ; our technique turns out to be very powerful to extract small sharp lines in the Raman spectrum, which is very promising to study local order in amorphous materials.

Keywords :

Metal - Nanoparticles - Mixed clusters - Electronic dynamics - Femtosecond laser - Pump/Probe -
Defect lines - Silica glass - Out of equilibrium distribution.