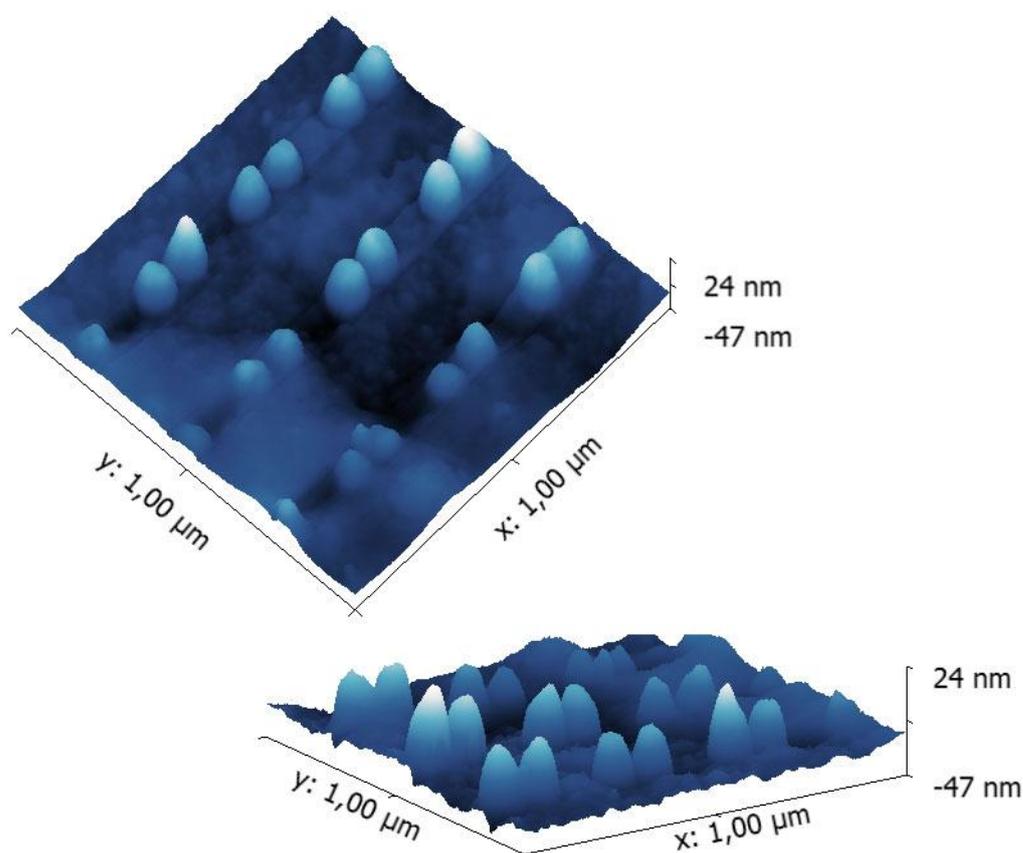


## Etude des propriétés physiques de nano objets par microscopie à Force Atomique (AFM) et par spectroscopie femtoseconde.



Machado Anaïs Coline  
Perraud Jean Baptiste

Stage Master 1 recherche le 31 mai 2012

Groupe Nano Objets  
Laboratoire Onde et Matière d'Aquitaine  
Pierre Langot  
Julien Burgin

Les propriétés physiques d'un solide sont généralement associées à des longueurs caractéristiques, par exemple la longueur de Debye pour les modes de vibration ou de Fermi pour les états électroniques. Ces longueurs traduisent les contraintes imposées aux électrons et aux ions du fait de la structure et de la composition du milieu. Lorsque les dimensions d'un solide sont inférieures à ces grandeurs caractéristiques ( $< 100$  nm), les propriétés physiques, magnétiques, électriques et optiques peuvent être remarquablement modifiées. La raison principale de ces modifications est due aux conditions limites imposées par sa surface. Les propriétés optiques des nano objets métalliques et plus particulièrement les métaux nobles (or, argent) sont actuellement très étudiés. Pour mieux comprendre ces objets, il est nécessaire d'interpréter les échanges d'énergie entre les électrons, les phonons et l'environnement. Ces propriétés physiques peuvent être ajustées par la taille, la forme et l'environnement des nano-objets. C'est pourquoi les techniques de synthèse et de caractérisation ont beaucoup évolué ces dernières années (synthèse par voie chimique et par voie physique). Les microscopies électroniques telles que la microscopie à balayage ou à transmission permettent de donner une bonne résolution latérale des particules alors que la microscopie à force atomique nous renseigne précisément sur les hauteurs.

Dans notre étude, nous allons nous intéresser à différents échantillons de nanoparticules de métaux nobles. Une première partie a été consacrée à leurs caractérisations à l'aide d'un microscope à force atomique. Puis nous avons étudié leurs dynamiques électroniques et vibrationnelles grâce à un dispositif de spectroscopie femtoseconde résolue en temps.

## Sommaire :

<b>1 Propriétés physiques des nano-systèmes et description des dispositifs expérimentaux.</b> .....	2
1.1 . Propriétés physiques des nano-systèmes. ....	2
1.2 Microscopie à force atomique. ....	3
1.3 Spectroscopie pompe-sonde résolue en temps .....	5
1.4 Les différents échantillons étudiés.....	6
1.4.1 Triangles d'argent et bipyramides d'or .....	6
1.4.2 Nano disques d'or lithographiés.....	7
<b>2 Résultats et discussion.</b> .....	8
2.1 Image et caractérisation de nanomatériaux par microscopie à force atomique. ....	8
2.1.1 Nano-disques lithographiés. ....	8
2.1.2 Bipyramides d'or.....	10
2.2 Dynamique du transfert d'énergie électrons-réseau et vibrations acoustiques.....	12
2.2.1 Interaction électron-phonon .....	12
2.2.2 Oscillation acoustiques.....	17
<b>3 Conclusion</b> .....	18

# 1 Propriétés physiques des nano-systèmes et description des dispositifs expérimentaux.

## 1.1 . Propriétés physiques des nano-systèmes.

### 1.1.1 Propriétés optiques

Les propriétés physiques d'un solide sont généralement associées à des grandeurs caractéristiques telles que la longueur de Fermi ou la longueur d'onde de Debye. Lorsque la taille du solide devient inférieure à ces longueurs, les effets de surface ne peuvent plus être négligés entraînant une modification de ses propriétés par rapport à celles du milieu massif. Elles dépendent de la forme, de la taille et de la composition des nanoparticules.

L'étude femtoseconde consiste à exciter les nanoparticules et à suivre leur dynamique de retour à l'équilibre. Ceci est possible grâce à la présence d'une résonance plasmon de surface (RPS) dans le spectre d'absorption des nanoparticules métalliques, du à l'effet du confinement diélectrique Figure 1-1. La description théorique de ce phénomène pour des tailles suffisamment faible devant la longueur d'onde optique ( $l \leq \lambda/10$ ) montre que l'absorption du milieu d'écrit :

$$\alpha(\omega) \propto \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_2(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}$$

où  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal et  $\varepsilon_m$  celle du milieu environnant. La fréquence de la résonance plasmon de surface  $\omega_{max}$  est obtenu pour  $\varepsilon_2(\omega_{max}) + 2\varepsilon_m = 0$ .

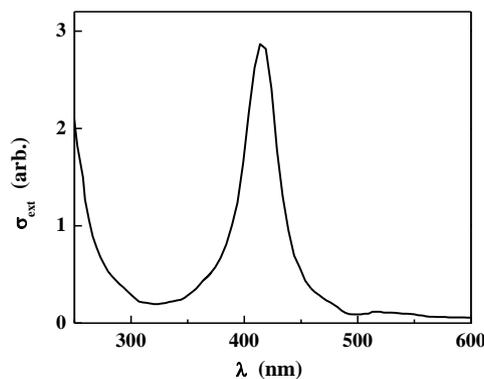
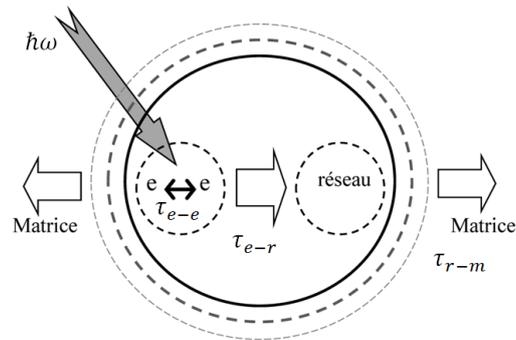


Figure 1-1 Spectre d'absorption de nanoparticules montrant la résonance plasmon de surface.

### 1.1.2 Propriétés électroniques

Lorsque des particules métalliques sont éclairées par une impulsion femtoseconde délivrée par un laser, le gaz d'électron absorbe tout d'abord l'énergie lumineuse incidente. Après un temps de l'ordre de 500 fs, le gaz d'électrons est thermalisé à la température d'excitation électronique  $T_{exc}$ . Puis il transfère de l'énergie vers le réseau par interaction électron-phonon, conduisant à la thermalisation de ce dernier. Et finalement, l'énergie est transférée vers l'environnement.



**Figure 1-2** Schéma de principe de l'excitation sélective des électrons par une impulsion optique d'énergie  $\hbar\omega$

Le processus de relaxation passe par trois étapes :

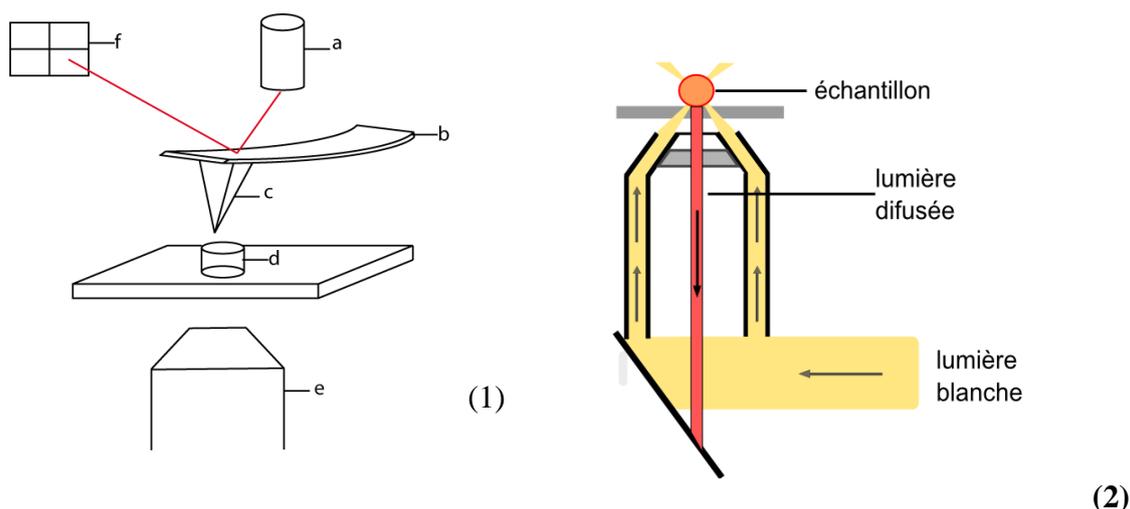
- Le temps électron-électron qui donne le temps de thermalisation électronique du gaz électronique, allant de quelque dizaine de femtosecondes à quelques centaines de femtosecondes.
- Le temps électron-phonon qui caractérise la vitesse de transfert de l'énergie électronique vers le réseau, s'étalant de quelques centaines de fs à quelques ps.
- Le temps phonon-phonon caractéristique du transfert d'énergie des nanoparticules vers la matrice environnante.

## 1.2 Microscopie à force atomique.

La microscopie à force atomique est une méthode d'imagerie à sonde locale permettant de visualiser la topographie de surface d'un échantillon. Très utilisée pour l'étude et la mesure de hauteurs, cette microscopie se base sur la mesure des différentes forces d'interaction entre une pointe fine et l'échantillon (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). Elle est donc indépendante de la nature conductrice de l'échantillon, contrairement à la microscopie à effet tunnel.

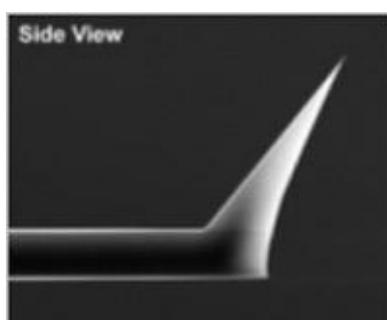
Comme d'autres microscopies à sonde locale, l'AFM est constitué d'un capteur miniature positionné près de la surface à analyser. Son déplacement par rapport à l'échantillon permet de cartographier celui-ci. Un schéma typique est représenté sur la Figure 1-3, le capteur à force est un ressort-lame (levier ou cantilever) d'une centaine de nanomètres, dont une pointe très fine est montée sur son extrémité. Lorsque l'échantillon exerce une force sur la pointe, on peut mesurer la déflexion du cantilever.  $f = C * \Delta z$  avec  $C$  la constante de raideur et  $\Delta z$  la déviation du cantilever. Le déplacement du cantilever est mesuré en utilisant un faisceau laser qui se réfléchit sur sa face arrière. La déviation du cantilever fait varier le chemin optique du faisceau, qui est détecté par une photodiode à quatre quadrants. Un scanner piézoélectrique permet de déplacer l'échantillon sous la pointe afin de cartographier la zone désirée [3].

Un microscope à force atomique peut fonctionner dans différents régimes dont les plus communs sont le mode contact, le mode force modulation et le mode tapping. Le mode de fonctionnement choisi ici est le mode tapping, il s'agit d'un mode résonnant non linéaire. Le principe consiste à faire osciller le cantilever près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en  $z$ , pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la surface. Ce mode est très utilisé car il permet d'avoir une assez bonne résolution latérale sans risquer de déformer l'échantillon. Il fonctionne aussi bien sur des échantillons solides que liquides. Dans notre cas nous avons étudié des échantillons solides (cf § 1.4 et 2.1)

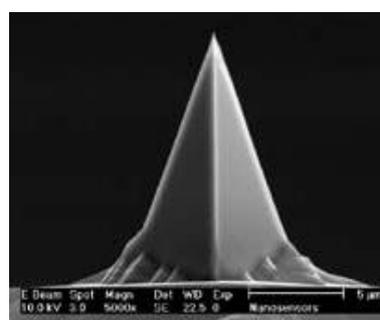


**Figure 1-3** (1) Schéma de principe d'un microscope à force atomique. Comprenant les éléments suivant : laser(a), cantilever(b), pointe(c), échantillon(d), objectif champ noir (e), photodiodes (f). (2) Schéma de principe de microscope en champ noir .Dans notre cas le microscope utilisé est un Bioscope II veeco Olympus de la plateforme NSI

Le choix de la pointe, notamment la valeur de sa résonance ou l'amplitude d'utilisation, est un critère important pour une bonne résolution de l'image. Ici deux styles de pointes ont été utilisés. Un modèle ATEC Nanosensor, ou la pointe est montée vers l'avant du cantilever comme le montre la Figure 1-4. Ceci permet de visualiser avec un microscope optique la zone sondée par l'AFM et ainsi de mieux positionner la pointe. Du fait de ses dimensions, elle possède une fréquence de résonance importante ( $\approx 300$  kHz) mais une amplitude faible ( $\approx 7$  mV). L'autre modèle utilisé est une pointe PP NCL de chez Nanosensor, la pointe plus petite est montée sous le cantilever Figure 1-5, ses caractéristiques sont les suivantes ; une fréquence de résonance plus faible ( $\approx 160$ kHz) et une amplitude d'oscillation plus importante ( $\approx 20$  mV).



**Figure 1-4** Image de microscopie électronique à balayage d'une pointe positionnée vers l'avant du cantilever (modèle ATEC nanosensor)



**Figure 1-5** Image de microscopie électronique à balayage d'une pointe positionnée sous le cantilever (modèle PP NCL nanosensor)

Dans notre expérience, un microscope inversé est monté sous l'AFM. Il permet notamment de travailler en champ noir (Figure 1-3 (b)). Le principe de cette microscopie est d'éclairer l'objet par un anneau de lumière blanche avec un objectif spécifique qui permet également de récolter la lumière diffusée par les particules. Par un alignement soigneux de miroirs, on récolte exclusivement la lumière des particules diffusantes. La microscopie en champ noir permet d'augmenter considérablement le contraste, et est particulièrement adaptée à l'étude de

nanoparticules métalliques qui sont invisibles avec les techniques classiques de microscopie en champ clair.

### 1.3 Spectroscopie pompe-sonde résolue en temps

Le dispositif pompe sonde permet l'excitation d'un échantillon par une première impulsion laser femtoseconde, dite impulsion pompe, puis la mesure du changement de la transmission d'une seconde impulsion femtoseconde, dite impulsion sonde. Pour les études résolues en temps, il est nécessaire d'utiliser un laser impulsif femtoseconde. Le temps de relaxation électronique ainsi que les périodes de vibration des nano-objets s'étalent sur des temps de quelques centaines de femtosecondes à quelques centaines de picosecondes.

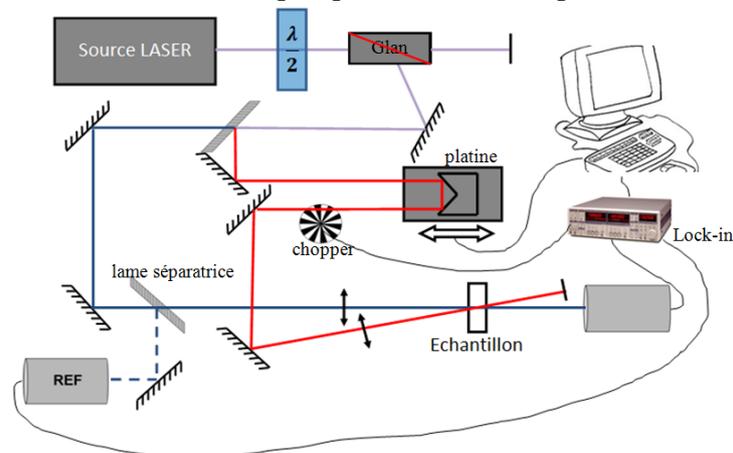


Figure 1-6 Schéma de principe de la chaîne laser pompe-sonde résolue en temps

La source laser commerciale est basée sur milieu amplificateur solide, un cristal de Saphir dopé Titane. En sortie, un dispositif constitué d'une lame demi-onde et d'un prisme de Glan permet de régler la puissance. Le faisceau est ensuite séparé en deux par une lame séparatrice. Pour retarder le faisceau sonde par rapport au faisceau pompe, nous utilisons une platine de translation micrométrique sur laquelle est monté un coin cube. Grâce à ce dispositif contrôlé par ordinateur, (Figure 1-6) la sonde peut être retardée par pas de 3 femtosecondes. On mesure les changements de transmission du faisceau sonde après passage dans l'échantillon de nanoparticules, en fonction du retard temporel entre la pompe et la sonde. Le changement de transmission étant directement relié aux modifications des constantes diélectriques du milieu, on a ainsi accès à la dynamique électronique et vibrationnelle des nanoparticules.

Le faisceau transmis est mesuré grâce à une photodiode optique reliée à une détection synchrone (« lock-in ») capable de mesurer des variations de quelques microvolts. Pour s'affranchir des fluctuations du laser, une deuxième lame séparatrice permet de prendre une partie du faisceau de sonde avant l'échantillon afin de réaliser une détection différentielle. La détection synchrone du signal est réalisée à la fréquence imposée par un modulateur mécanique placé sur le trajet du faisceau de pompe à une fréquence de 2 kHz. Cela permet de mesurer les variations de changement de transmission de la sonde, induite par la pompe, à la fréquence de modulation. A chaque position de la platine, les diodes mesurent une transmission pendant un temps long devant la durée d'une impulsion : chaque mesure dure 100 ms, ce qui correspond à  $8 \cdot 10^6$  impulsions reçues par l'échantillon. Les résultats typiquement obtenus sont des courbes représentant les variations relatives de transmission  $\Delta T/T$  en fonction du retard temporel entre pompe et sonde en picosecondes. On enregistre plusieurs courbes qui sont moyennées. L'intérêt de cette technique est qu'entre deux mesures avec un retard différent, chaque impulsion pompe-sonde est renouvelée. On peut imaginer cela par une course d'athlétisme. C'est comme si les coureurs refaisaient plusieurs tours pour

mesurer leur positions à des endroits décalés ; ce décalage correspondant au retard de la platine.

#### 1.4 Les différents échantillons étudiés.

Lors des différentes expériences réalisées durant ce stage, trois types d'échantillons ont particulièrement été étudiés : des triangles d'argent et des bipyramides d'or obtenus par voie chimique ainsi que des nano-disques d'or lithographiés (obtenus par voie physique).

##### 1.4.1 Triangles d'argent et bipyramides d'or

Ces échantillons sont composés de nanoparticules en solution colloïdale synthétisées par voie chimique à l'ICMCB par une technique de croissance sur germe. Le principe consiste à introduire une faible quantité de particules sphériques de quelques nanomètres dans une solution de croissance contenant des ions du même métal, ici de l'argent ou de l'or. Les ions ainsi présents vont se déposer sur certaines facettes des nano-sphères et créer des nano-objets anisotropes. La longueur du côté des nano-objets est inversement proportionnelle à la quantité de germe injectée. Nous avons étudié deux types d'objets issus de cette voie :

- des bipyramides d'or dont les dimensions moyennes sont un diamètre de 31 nm pour une longueur de 94 nm.
- des triangles d'argent, d'épaisseur 5 nm et de côté ajustable de 40 à 60 nm.

Les spectres d'absorption permettent de connaître la position de la résonance, ce qui peut donner une indication sur la taille et la forme d'objets. La largeur des spectres donne une indication sur la distribution de taille des nano-objets. Lorsque les particules sont très différentes, la somme des courbes d'absorption de chacune des nanoparticules individuelle (de taille différente) donne une enveloppe plus large. Les nano-objets ont également été observés par microscopie électronique en transmission (TEM), ce qui permet de déterminer leurs dimensions précisément. Les nanotriangles étudiés ont un côté de 64 nm  $\pm$  14 nm et une épaisseur de 5 nm.

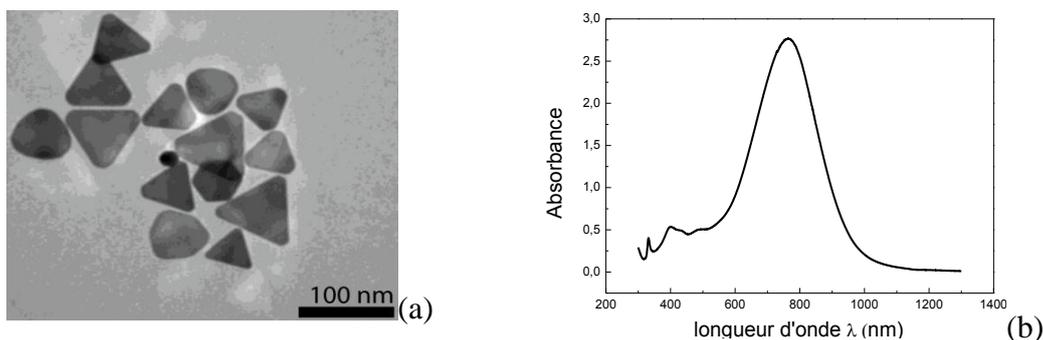
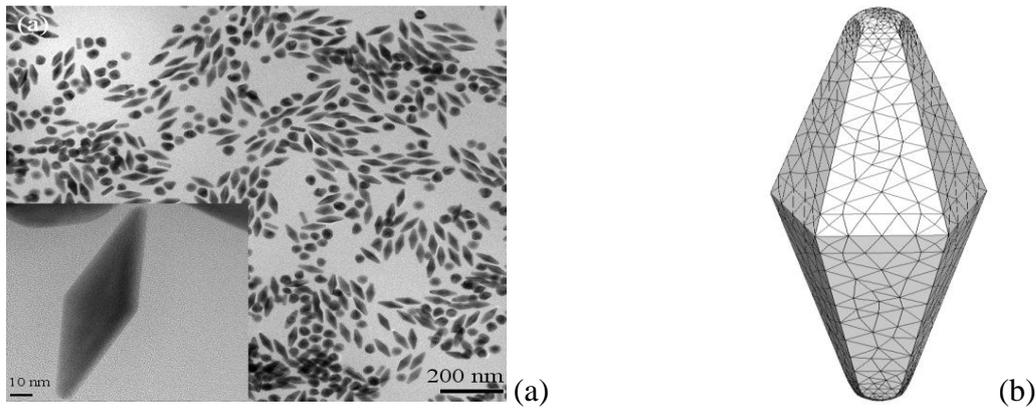


Figure 1-7 (a) Image TEM des nanotriangles. (b) Spectre d'absorption de nanotriangles de côté 64 +/- 14 nm

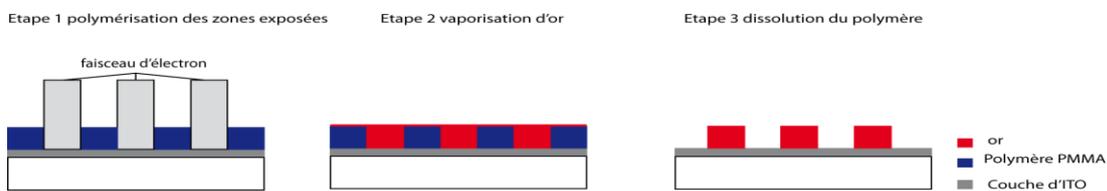
Les bipyramides d'or étudiées ont un côté de 94 nm  $\pm$  5 nm de long et de 31 nm  $\pm$  3 nm de diamètre.



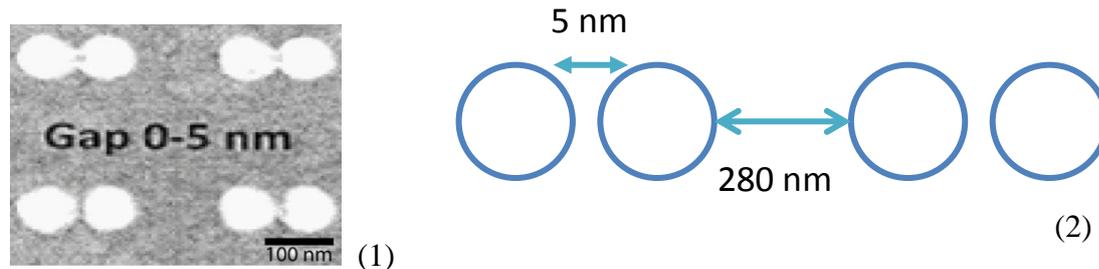
**Figure 1-8** (a) Image TEM de bipyramides d'or de 94 nm de long ; (b) image de synthèse de bipyramide à base pentagonale.

#### 1.4.2 Nano disques d'or lithographiés.

Cet échantillon est composé de nano disques (ou plots) d'or ordonnés de manière périodique. Il a été réalisé par l'équipe de nano fabrication de l'Institut Charles Delaunay (Université Technologique de Troyes) par la technique de lithographie électronique dite de « lift off ». Cette méthode se décompose en trois étapes (Figure 1-10). La première consiste à envoyer à l'aide d'un microscope électronique à balayage un faisceau d'électron sur un polymère (ici du PMMA) afin de dessiner un motif. La couche de polymère qui a été exposée au faisceau d'électron est ensuite ôtée à l'aide d'un solvant qui ne s'attaque pas au polymère non irradié. La seconde étape consiste à pulvériser, par évaporation, une couche d'or de manière homogène. Celle-ci doit à peine recouvrir les plots de polymère restants. Puis enfin un deuxième nettoyage est effectué à l'aide d'un solvant qui va dissoudre le polymère (ici de l'acétone) il ne restera donc que les plots d'or. Une couche d'ITO (Indium Titane Oxyde) déposée préalablement sur la lame de verre permet d'obtenir une bonne accroche du métal sur le verre. Les objets souhaités sont représentés schématiquement sur la figure 1-10 (b) : ce sont des dimères, deux plots de 80 nm de diamètre et de 30 nm d'épaisseur, espacés de 5 nm entre eux. La figure 1-10 (a) représente une image MEB de l'échantillon obtenu.



**Figure 1-9** Schéma de principe de la fabrication de plot d'or par lithographie. Les trois étapes essentielles à la conception y sont représentées.



**Figure 1-10** (a) Image MEB de nano disques lithographiés ;(b) Schéma de l'agencement des nano-disques souhaité..

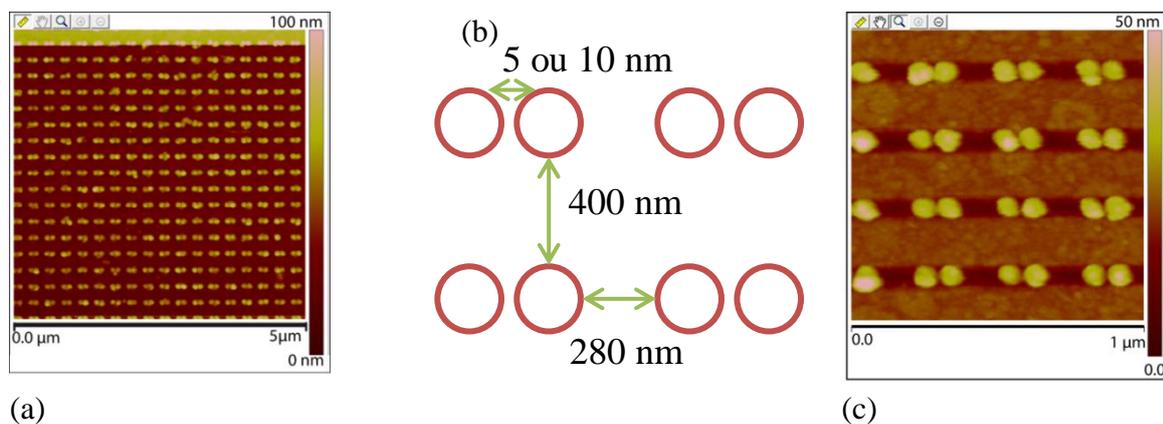
## 2 Résultats et discussion.

### 2.1 Image et caractérisation de nanomatériaux par microscopie à force atomique.

La forme et la taille d'un nano-objet modifient fortement ses propriétés optiques et mécaniques. Nous avons donc dans un premier temps effectué une analyse de topographie de nos échantillons afin de pouvoir visualiser leur aspect général (forme) et mesurer les tailles caractéristiques (hauteur, largeur, longueur). Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'échantillon de nano-disques d'or lithographiés. Puis nous avons étudié des bipyramides d'or synthétisées par l'équipe de chimie des nanomatériaux de l'ICMCB.

#### 2.1.1 Nano-disques lithographiés.

Cet échantillon est constitué de quatre cellules distinctes composées elles même de différents types de nano-disques lithographiés. Les images MEB permettent de déterminer les caractéristiques latérales de l'échantillon mais ne nous informent pas sur la hauteur des plots. Lors de la lithographie, une épaisseur d'environ 30 nm de polymère a été déposée mais durant de processus de « lift off » cette hauteur peut ne pas être conservée pour les nano-disques finaux. Le but de notre expérience a été de vérifier les données fournies par le MEB comme le rayon de nano-disques, leur ellipticité. Mais aussi de mesurer leur hauteur et ainsi apporter de nouvelles informations. Pour cela une étude statistique sur les dimensions de ces nano-disques a été effectuée. L'échantillon a été conçu pour avoir deux cellules uniformes et deux cellules sous divisées en lignes et en cases. Selon la cellule la ligne ou la case de l'échantillon les dimères seront espacés de 5 nm ou 10 nm.

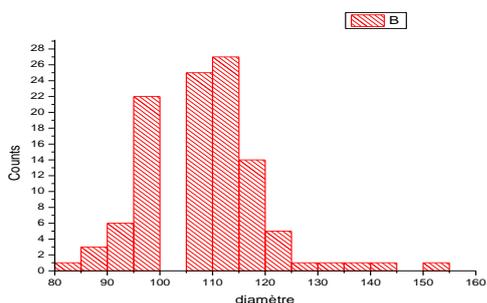


**Figure-2-1** (a) Image AFM de la cellule C0 : scan large de 5µm/5µm ; (b) Schéma représentant l'agencement des plots dans la cellule considérée.(c) Image AFM de la cellule C0 : scan de 3µm/3µm

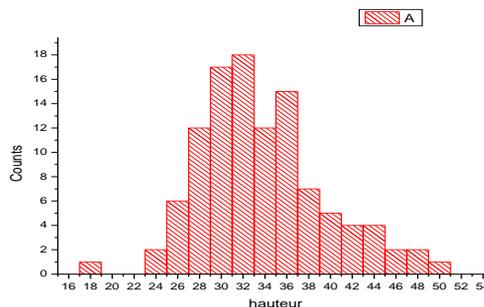
Sur la Figure-2-1 on peut voir un scan large de la cellule C0 (a). Il s'agit d'une cellule uniforme dont la disposition des plots est décrite sur la figure 2-1 (b). Contrairement à un échantillon créé par voie chimique, celui-ci présente une périodicité importante. Les nano disques sont censés, sur cette cellule, être séparés de 10 nm et former ainsi un dimère. A cette échelle, la résolution n'est pas suffisante pour mesurer précisément la séparation entre les deux disques.

Nous avons réalisé à partir de cette image une étude statistique sur les hauteurs et les diamètres des nano disques. Pour cela des profils sont réalisés de manière à obtenir seulement les nano disques (de haut en bas sur l'image). Cette statistique a été réalisée sur un panel de 108 nano disques. On obtient alors une moyenne sur les hauteurs de 33.2 +- 5.7 nm et un diamètre de 107.0 +- 10.7 nm (Figure 2-2 et 2-3).

Nous avons cherché à vérifier si les deux dimensions sont corrélées, c'est-à-dire à vérifier si les disques les plus larges sont également les plus hauts. Nous avons représenté graphiquement leur diamètre en fonction de leur hauteur sur la figure 2-4. Nous constatons que la distribution est aléatoire, centrée autour de la valeur moyenne représentée en bleu

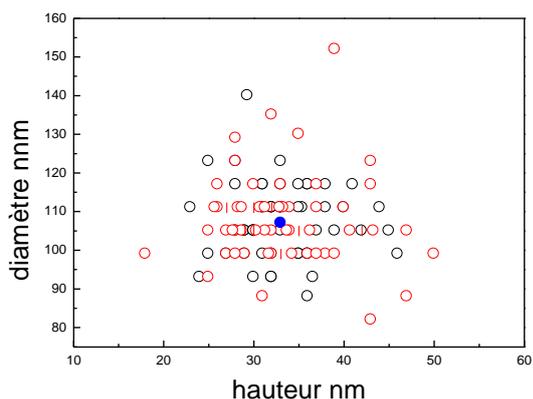


**Figure 2-2** Histogramme représentant la répartition des diamètres. Le diamètre moyen est de 107.0 nm et d'écart type 10.7

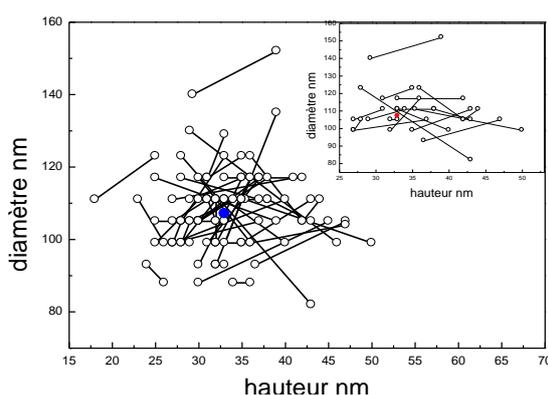


**Figure 2-3** Histogramme représentant la répartition des hauteurs. La hauteur moyenne est de 33 nm et d'écart type 5.7

(aucune répartition selon un axe n'apparaît). Nous avons aussi vérifié que les nano-disques de gauche et de droite sont similaires. Sur la figure 2-4, les points rouges correspondant aux nano disques de droite et les points noirs correspondant aux nano disques de gauche se mélangent complètement. Il n'y a donc aucune dimension privilégiée par les nano objets suivant leur position dans le dimère. Nous avons également cherché à vérifier si les nano disques d'un même couple ont des tailles corrélées, en cherchant si leurs données sont situées dans la même zone du graphique. En reliant les données de disques entre eux lorsqu'ils forment un dimère, on constate qu'excepté quelques exceptions, les gros disques ne sont pas particulièrement reliés entre eux (Figure 2.5).

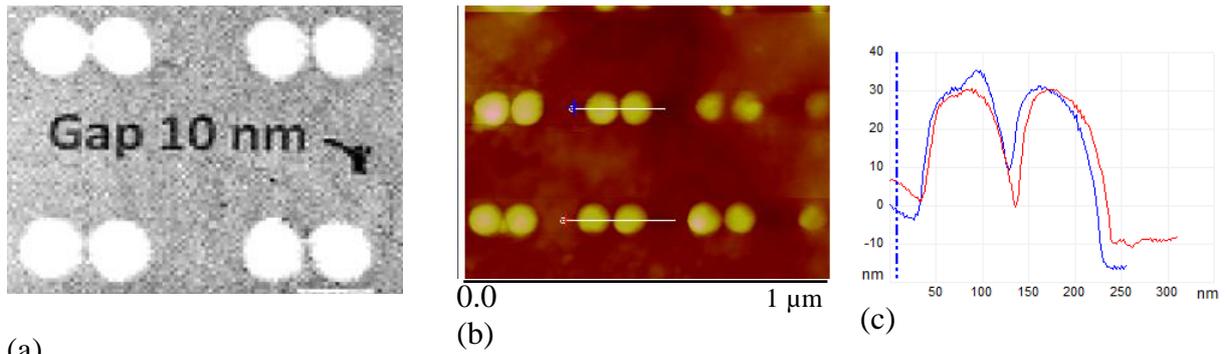


**Figure-2-4** Répartition des diamètres en fonction de leurs hauteurs. En rouge les nano disques positionnés à droite. En noir les nano disques positionnés à gauche. En bleu la moyenne des dimensions.



**Figure 2-5** Répartition des diamètres en fonction de leurs hauteurs. Les points sont reliés par dimères. En bleu le point moyen.

Nous nous sommes intéressés à la séparation entre les disques d'un dimère. L'image MEB de notre échantillon nous montre un espacement de 10 nm entre deux dimères, ce qui est cohérent avec ce qui a été prévu lors du dessin de l'échantillon. Nous avons cherché à mesurer cette séparation avec l'AFM. Sur l'image Figure 2-6 (b) on peut supposer que les deux nano disques sont séparés. Pour confirmer cette hypothèse on effectue un profil longitudinal. Nous voyons clairement que la pointe retourne scanner la surface du verre entre deux dimères. Malheureusement on ne peut pas mesurer exactement la séparation entre ces deux nano objets en raison de la faible résolution latérale de l'AFM. On peut tout de même en déduire que celui-ci arrive à distinguer des distances de moins de 10 nm.



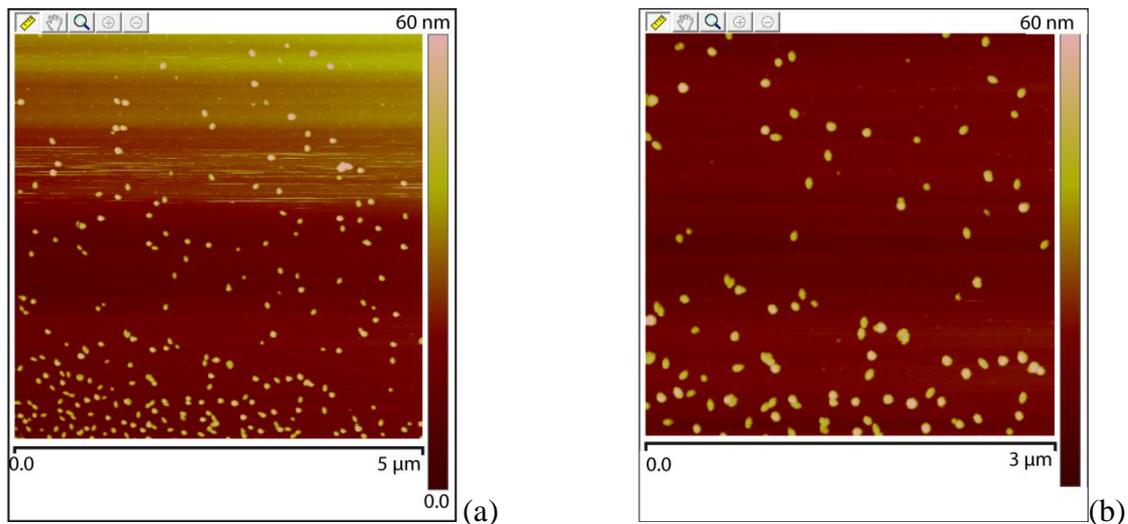
**Figure 2-6** (a) Image MEB de la cellule 2 ligne 5 case 2. (b) Zoom image AFM où les plots semble bien séparés. (c) profil de l'image AFM

### 2.1.2 Bipyramides d'or.

Les bipyramides d'or sont actuellement très étudiées en raison de leur forte monodispersité et de leur forme particulière. Dans cette partie, nous avons voulu utiliser l'AFM pour mesurer les dimensions des bipyramides et ainsi confirmer les données de l'ICMCB en TEM mais surtout vérifier l'état de surface de dépôts de particules colloïdales sur un substrat de verre. Pour ce faire nous avons réalisé deux échantillons :

Echantillon 1 : Méthode dite de « spin-coating » : On pose une lame de verre préalablement nettoyée sur une surface plane et mobile. On fait tourner à grande vitesse (environ 4000 tours par minute) la lame de verre tout en faisant tomber une goutte de solution de bipyramide concentrée en son centre. Cette méthode nous permet de faire de l'étude de particule bien espacées, et dispersées de manière relativement homogène, avec peu d'agrégation.

Echantillon 2 : On plonge une lame de verre dans un bain de solution de bipyramide diluée. Après séchage l'échantillon est prêt. Cette méthode permet d'avoir une concentration en particules plus importante mais présente des risques d'agrégation entre nanoparticules.



**Figure 2-7** image AFM de l'échantillon échantillon 2 nano particules d'or.(a) Dimension de la zone étudiée est de 5μm par 5μm à une vitesse de 1Hz (b) zoom de la zone précédente on distingue des formes plus allongées correspondant surement à des bipyramides et des formes plus rondes correspondant surement à des sphères. La dimension de la zone étudiée est de 3μm par 3μm à une vitesse de 1Hz

Dans les solutions colloïdales il y a cohabitation des bipyramides et des sphéroïdes, coproduits de la synthèse. A l'aide de l'AFM, nous avons réalisé différents scans de la surface de notre échantillon et ainsi isolé les particules paraissant intéressantes. La Figure 2-7\_(a)

représente une image large (5 $\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ ) de notre échantillon. On visualise une densité importante de particules réparties de manière non homogène. A cette échelle il est impossible de visualiser précisément les formes des nano particules. On réalise donc plusieurs agrandissements (zoom) progressifs sur une zone dense pour isoler des particules sphériques et bipyramidales Figure 2-7-b

Grâce à ces zooms nous avons pu isoler une image où l'on voit précisément une bipyramide en coexistence avec une sphère. Pour confirmer leurs formes, des profils des nano objets sont réalisés.

Le profil du nano objet 1 (sphérique) Figure 2-8 est de manière générale symétrique. Les deux coupes ont une hauteur de  $43\text{nm} \pm 1\text{ nm}$  et une largeur de  $65.5\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$ . La particule est mesurée plus large que haute mais les dimensions restent cohérentes par rapport aux tailles des nanosphères mesurées par TEM.

Le profil horizontal de la Figure 2-9 est lui plus asymétrique : la section transversale selon l'axe de la bipyramide correspond à un profil de forme sphérique (montée et descente symétrique par rapport au centre) alors que la section longitudinale présente une montée rapide puis un plateau et enfin une descente lente; il s'agit du profil typique d'une bipyramide. Les dimensions de cette nanoparticule sont une hauteur de  $31 \pm 1\text{ nm}$  dans les deux coupes et une largeur de  $97 \pm 3\text{ nm}$  pour la section longitudinale et de  $56 \pm 3\text{ nm}$  pour la section transversale.

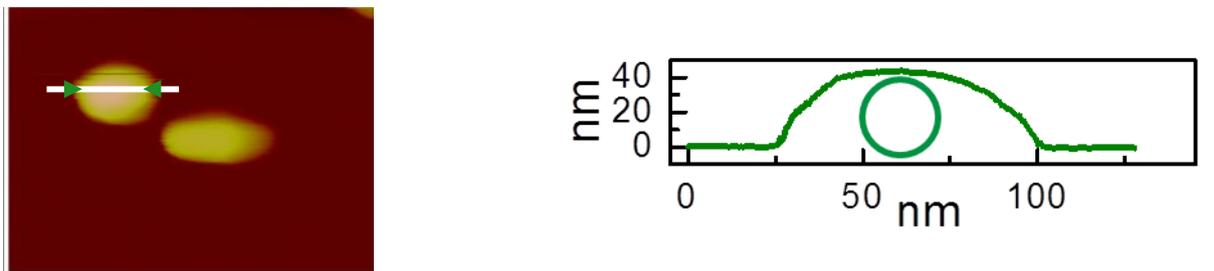


Figure 2-8 Images AFM de deux nano objets. On s'intéresse au profil du nano objet 1 le plus sphérique

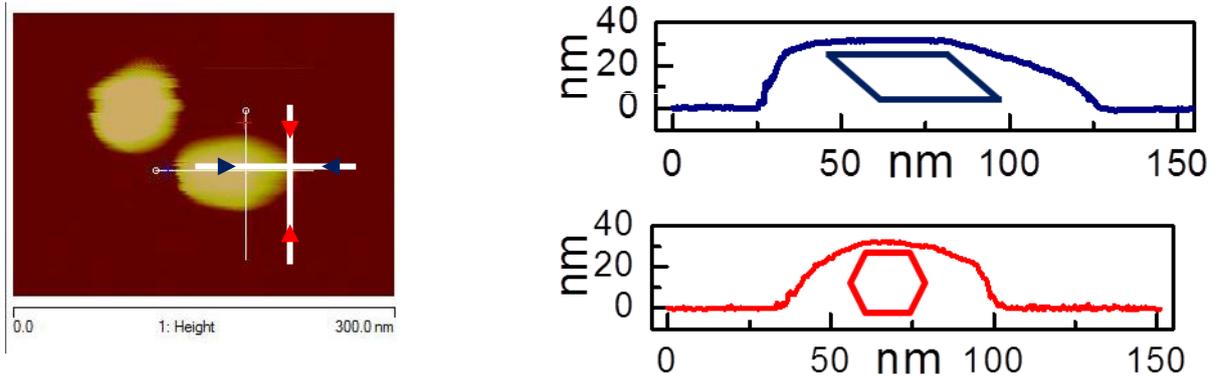


Figure 2-9 Images AFM de deux nano-objets. On s'intéresse au profil du nano-objet 2 le plus allongé

Les valeurs trouvées pour les hauteurs sont en bon accord avec les valeurs données mesurées par microscopie TEM. Les valeurs de largeurs sont légèrement différentes de celle données par microscopie TEM. Ceci peut être expliqué par le fait que l'AFM ne possède pas une bonne définition latérale. En effet il faut prendre en considération le rayon de courbure de la pointe, qui convolué à la forme de la particule déforme son aspect visuel en l'élargissant. De plus si on regarde la Figure 2.9 , on voit qu'une bipyramide reposant sur le côté n'est pas symétrique, le profil sera donc forcément dissymétrique. La convolution de la pointe avec la forme particulière de la particule accentue cette dissymétrie car la pointe de l'AFM suit plus facilement une pente faible qu'une marche ou qu'une forme sphérique.

Pour confirmer ces résultats, des mesures de dimensions des bipyramides ont été effectuées sur plusieurs zones de l'échantillon à des dates différentes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

	section longitudinale		section latérale	
	Hauteur nm	Largeur nm	Hauteur nm	Largeur nm
bipyramide 1	30,6	120	29,2	59
bipyramide 2	29,9	90	29	71
bipyramide 3	28,4	128	23	69
bipyramide 4	31	97	31	56
bipyramide 5	27,9	123,4	30,4	47,8
bipyramide 6	32	91	32	58,6
moyenne	<b>30,0</b>	<b>108,2</b>	<b>29,0</b>	<b>60,2</b>

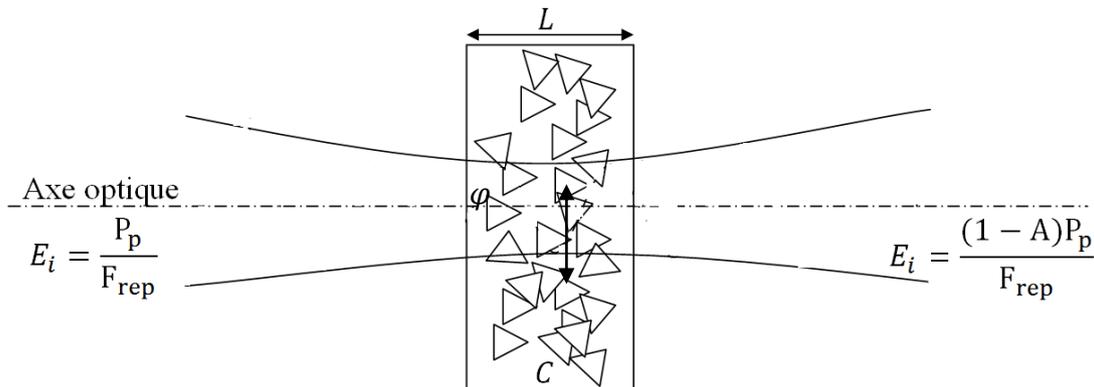
On obtient alors les dimensions moyennes des bipyramides, une hauteur moyenne de 30 nm, une largeur moyenne de 108 nm selon l'axe longitudinal de la bipyramide et une largeur moyenne de 60 nm selon l'axe transverse.

Ces résultats nous ont permis de mesurer les dimensions moyennes des particules. Ces mêmes particules sont étudiées avec le dispositif de spectroscopie pompe sonde en solution colloïdale. La connaissance de leurs dimensions permettra de mieux interpréter les résultats obtenus, et la connaissance de l'état de surface avec l'AFM permet d'envisager de nouvelles expériences : spectroscopie en champ noir, déplacement des particules avec la pointe de l'AFM.

## 2.2 Dynamique du transfert d'énergie électrons-réseau et vibrations acoustiques.

### 2.2.1 Interaction électron-phonon

Pour comprendre la dynamique de relaxation de nanoparticules, il est nécessaire de connaître l'énergie absorbée en moyenne par nanoparticule et par impulsion laser.



**Figure 2-10** Schéma de principe de l'excitation de nanoparticules par absorption d'un faisceau laser focalisé

Le nombre moyen de photons absorbés par particule et par impulsion est donnée par :

$$\langle N \rangle = \frac{A P_p \lambda}{F_{rep} h c} \frac{1}{\frac{\varphi^2 \pi}{4} C L}$$

ou \$A\$ est l'absorption de l'échantillon (déterminé par les spectres d'absorption en Figure 1-7 (b)), \$P\_p\$ la puissance du faisceau pompe, \$F\_{rep}\$ la fréquence de répétition du laser, \$\lambda\$ la longueur d'onde de la pompe, \$\varphi\$ le diamètre de la tâche focale, \$C\$ la concentration en nanoparticules dans la solution et \$L\$ la longueur de l'échantillon excité.

La puissance moyenne du laser correspond à l'énergie de toutes les impulsions qui sont mesurées en une seconde. Pour obtenir l'énergie d'une impulsion, il suffit de diviser par le nombre d'impulsions par seconde, soit la fréquence de répétition du laser. L'échantillon n'absorbe qu'une partie de l'énergie, d'où le coefficient d'absorption  $A$ . Il faut ensuite calculer le nombre de nano-objets excités. Dans tout l'échantillon, seuls les nano-objets éclairés sont excités. Connaissant la concentration en nano-objets dans l'échantillon, la section de la tâche focale ainsi que la longueur de l'échantillon, on calcule le nombre moyen de nano-objets excités. Connaissant l'énergie d'un photon, on en déduit le nombre moyen de photon absorbés par particule par impulsion. L'augmentation de la densité volumique d'énergie par particule de volume  $V$  suite à l'absorption d'une impulsion est donc donnée par :

$$\Delta U = \frac{\langle N \rangle h c}{V \lambda} = \frac{A P_p}{F_{rep}} \frac{1}{\frac{\varphi^2 \pi}{4} C L V}$$

A partir de cette valeur, on peut calculer l'augmentation initiale de température électronique  $T_e(0)$ :

$$\Delta U = \frac{1}{2} C_0 (T_e(0)^2 - T_0^2) \Rightarrow T_e(0) = \sqrt{\frac{2 \Delta U}{C_0} + T_0^2}$$

ou  $T_0$  est la température ambiante et  $C_0$  est le coefficient de proportionnalité de la capacité calorifique du gaz d'électrons ( $C_e(T) = C_0 T$ ). Pour l'argent,  $C_0 = 65 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$ .

Pour les nanotriangles d'argent, les températures d'excitation initiales calculées à partir des données de l'échantillon sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Côté (nm)	épaisseur (nm)	$A$	$P_p$ (mW)	$\Delta U$ ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$T_e(0)$ (K)
61	5	0,90	1,0	3,56E+06	443
61	5	0,90	1,8	6,40E+06	533
61	5	0,90	5,0	1,78E+07	796
61	5	0,90	40,0	1,42E+08	2113

Figure 2-11 Tableau récapitulatif de l'augmentation d'énergie en fonction des paramètres de l'expérience

L'interaction électron-phonon, représentée par la constante de couplage  $G$  est une caractéristique de la dynamique des nanoparticules qui peut être peut-être modélisée par un modèle à deux températures. En thermodynamique, un système d'équations donne les variations de température de deux bains thermiques de températures et capacités calorifiques différentes :

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

Avec  $T_e(t)$ ,  $C_e$ ,  $T_L(t)$ ,  $C_L$  les températures et capacités calorifiques équivalentes des électrons et du réseau respectivement. Si on suppose les capacités calorifiques constantes, la résolution analytique de ce système d'équation donne une solution pour l'écart de température  $\Delta T(t) = T_e(t) - T_L(t)$  :

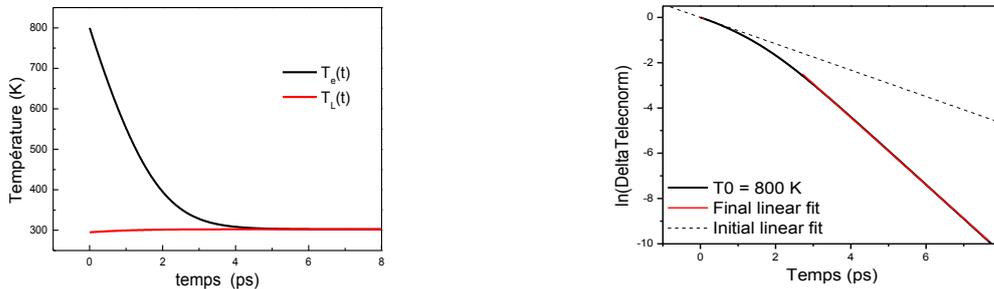
$$\int_{\Delta T_{\text{init}}}^{\Delta T(t)} \frac{d\Delta T(t)}{\Delta T(t)} = -G \left( \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_L} \right) \int_{t_0}^t dt \Rightarrow \Delta T(t) = \Delta T_{\text{init}} \cdot \exp \left( -G \left( \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_L} \right) (t - t_0) \right)$$

Avec  $\frac{C_e C_L}{G(C_e + C_L)} = \tau_{e-ph} \approx \frac{C_e}{G}$  car  $C_e \ll C_L$

Cette solution est valable lorsque l'on peut considérer que les capacités thermiques sont indépendantes de la température. Lorsque les températures sont trop élevées, on ne peut plus considérer que la capacité calorifique électronique est indépendante de la température :  $C_e(t) = C_0 T_e(t)$  :

$$\begin{cases} C_e(t) \frac{dT_e(t)}{dt} = -G(T_e(t) - T_L(t)) \\ C_L(t) \frac{dT_L(t)}{dt} = G(T_e(t) - T_L(t)) \end{cases} \Rightarrow \int_{\Delta T_{\text{init}}}^{\Delta T(t)} \frac{d\Delta T(t)}{\Delta T(t)} = -G \int_{t_0}^t \left( \frac{1}{C_0 T_e(t)} + \frac{1}{C_L} \right) dt$$

Par conséquent, il faut utiliser une méthode numérique pour résoudre ce système. La valeur de  $C_L$  étant grande, on peut négliger la dépendance en température du terme  $\frac{1}{C_L(t)}$  dans l'intégrale.

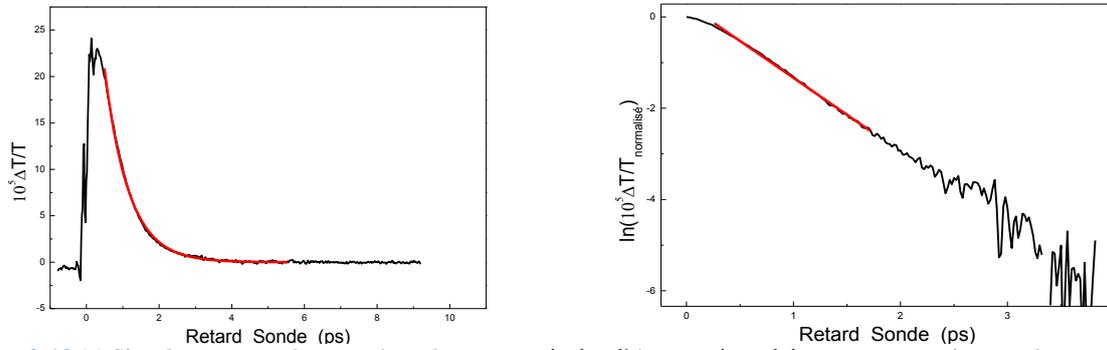


**Figure 2-12** (a) Variation théorique de la température électronique et du réseau calculée numériquement pour une excitation thermique électronique initiale  $T_{exc}(0) = 500$  K. (b) Variation temporelle de la température électronique en échelle logarithmique.

Les résultats numériques de la variation de température électronique en fonction du temps (obtenus avec le logiciel de calcul Maple) sont représentés sur la Figure 2-12. Les conditions initiales du système d'équations sont les suivantes :  $T_L(0) = T_0$  et  $T_e(0)$  est celle calculée précédemment (Figure 2-11). La température électronique décroît en quelques picosecondes jusqu'à une nouvelle température d'équilibre. La température du réseau  $T_L(t)$  croît progressivement vers cette même température d'équilibre (Figure 2-12 (a)). On constate que cette dernière est très proche de la température ambiante. Ceci est lié à la grande différence des capacités calorifiques des électrons et du réseau : celle des électrons étant très faible par rapport à celle du réseau. Sur une échelle logarithmique, la température électronique normalisée présente un comportement non linéaire signe d'une décroissance non-mono-exponentielle (Figure 2-12 (b)). Cela est dû au fait que la température d'excitation est importante. Cependant, au bout d'un temps suffisamment long, cette décroissance devient mono exponentielle.

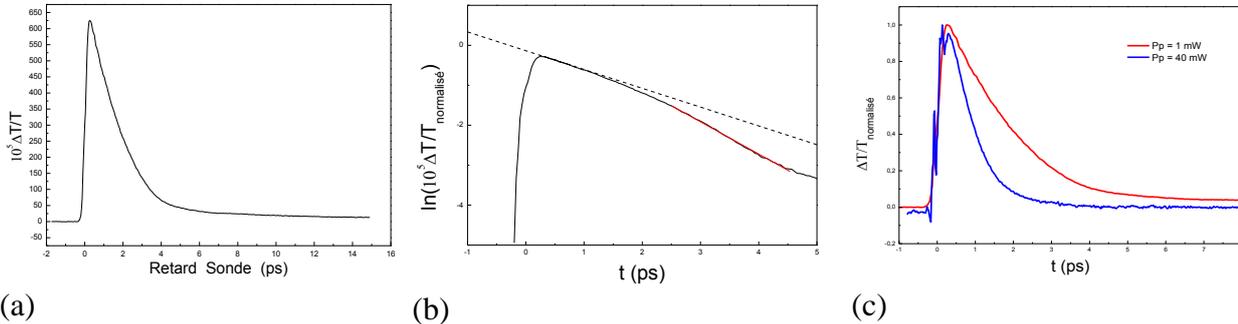
### Caractérisation de nanotriangles d'Argent en solution

Le changement de transmission des nanotriangles d'Argent mesuré grâce au dispositif pompe-sonde décrit précédemment est présenté sur la Figure 2-13.



**Figure 2-13** (a) Signal pompe-sonde mesuré sur des nanoparticules d'Argent triangulaires pour une puissance de pompe de 5 mW (b) Données identiques représentées sur une échelle logarithmique. La droite représente l'ajustement exponentiel avec un temps de décroissance de  $\sim 650$ fs.

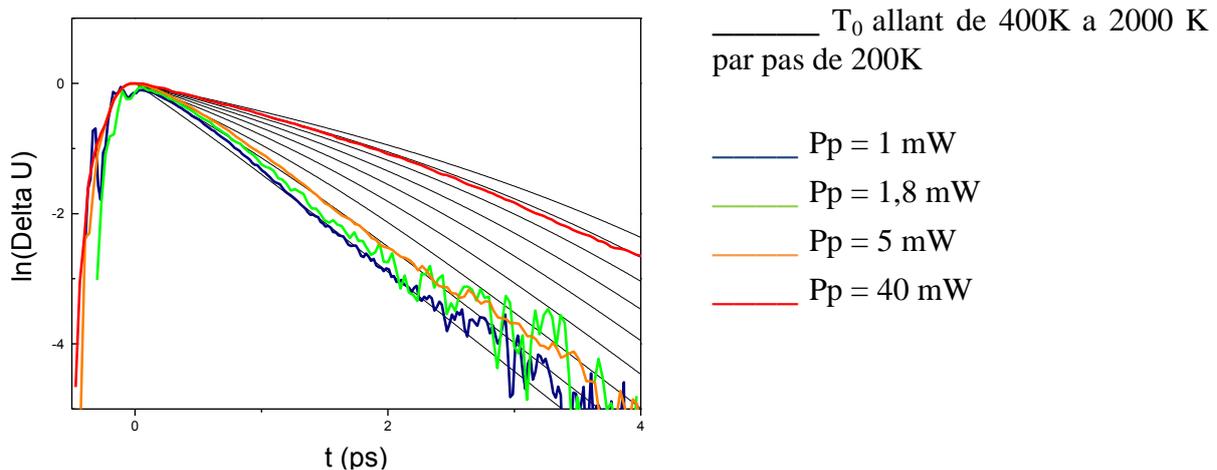
Dans des nanotriangles, une décroissance mono-exponentielle du signal est obtenue sur deux ordres de grandeur avec un temps caractéristique d'environ 650fs. Ce comportement a été obtenu pour des puissances de pompe pas trop forte. En effet, si l'on augmente trop la puissance du faisceau pompe, les échanges d'énergie sont plus lents et la dynamique mesurée ne suit plus une loi mono-exponentielle. Ce résultat est en accord avec le modèle à deux températures présenté dans le paragraphe précédent.



**Figure 2-14** (a) Signal pompe-sonde mesuré sur des nanoparticules d'Argent triangulaires pour une puissance de pompe de 40 mW. (b) Mêmes données expérimentales représentées sur une échelle logarithmique. (c) Signal normalisé mesuré pour deux puissances de pompe : 40mW (rouge) et 1mW (bleu).

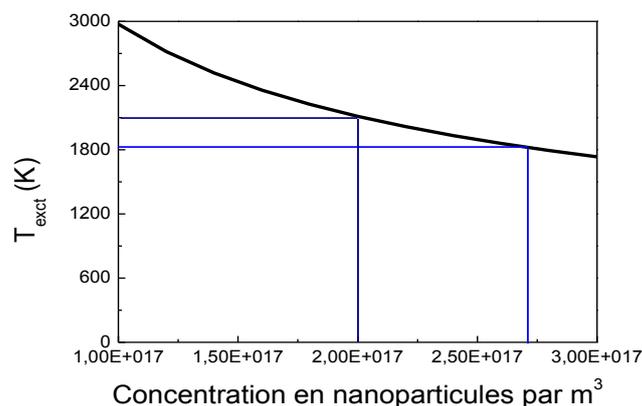
La Figure 2-14 représente le signal obtenu pour une puissance de pompe de 40 mW. En régime de forte perturbation, on observe au temps court un ralentissement du temps électron-phonon ( $\tau_{e-ph} \sim 2,12 \pm 0,05$  ps). Les deux signaux normalisés, présentés sur la Figure 2-14 (c) et mesurés pour des puissances de pompe de 1 et 40mW, illustrent clairement que la dynamique des échanges d'énergie dépend de la puissance du faisceau pompe, donc de la température électronique d'excitation.

Pour estimer expérimentalement le temps de couplage électron-phonon, il est donc nécessaire de réaliser plusieurs essais avec différentes puissances de pompe. Il faut baisser la puissance jusqu'à ce que la décroissance du signal soit quasi-monoexponentiel. Quand ce régime est atteint, on peut alors extraire le temps de couplage électron-phonon. Les calculs donnant l'évolution temporelle de l'excès d'énergie électronique obtenue à partir du modèle à deux températures peuvent être confrontés aux données expérimentales.



**Figure 2-15 :** Changement de transmission normalisé en échelle logarithmique de nanotriangles d'Argent pour différentes puissances de pompe et évolution de l'excès d'énergie électronique en échelle logarithmique prédite par le modèle pour différentes températures d'excitation.

Les évolutions de l'excès d'énergie électronique prédite par le modèle sont portées sur la Figure 2-15 pour des températures d'excitation allant de 400K à 2000K par pas de 200K. Les signaux mesurés pour des puissances de pompe de 1,8 et 5 mW sont en accord avec ceux calculés pour des températures de 400 et 600K respectivement. Dans le modèle à deux températures, la valeur de la constante de couplage électrons-phonons,  $G$ , est obtenue à partir de l'évolution calculés présentant une décroissance mono-exponentielle avec un temps caractéristique  $\tau_{e-ph} = 650\text{fs}$ . Cette valeur est celle estimée expérimentalement par la méthode de réduction de la puissance de la pompe. Le signal, représenté en rouge sur la figure 2-15, mesuré pour une puissance de pompe de 40 mW correspond à une température électronique initiale de 1800K. Les calculs théoriques prévoient une température de  $\sim 2110\text{K}$ , différence pouvant être liée aux incertitudes sur les données expérimentales, notamment sur le calcul de la concentration de nanoparticules dans la solution (Figure 2-16).



**Figure 2-16** Variation de la température électronique initiale en fonction de la concentration en nanoparticules.

En effet, l'estimation de la concentration de nanoparticules dans la solution peut être à l'origine de cette différence. On aurait plutôt une concentration de  $2,7 \cdot 10^{17}$  particules par  $\text{m}^3$  au lieu de  $2 \cdot 10^{17}$  particules par  $\text{m}^3$ .

Des études précédentes [1] portant sur les échanges d'énergie électron-phonon dans des nanoparticules sphériques ont montré que les temps de couplage électrons-phonons diminuent fortement pour des diamètres inférieurs à  $\sim 10\text{nm}$ . Ce comportement est du à des effets de surface.

Pour analyser d'éventuels effets de forme, nous avons étudié la dynamique de l'interaction électrons-réseau dans des nanotriangles d'argent. Comme nous venons de le démontrer, nous avons travaillé en régime de faible perturbation.

Pour comparer nos résultats sur les nanotriangles à ceux obtenus dans les nanosphères [PRL2003], nous allons supposer que le paramètre pertinent de l'accélération des échanges d'énergie est effectivement le rapport surface sur volume.

Pour un nano-triangle de côté  $a$  et d'épaisseur  $h$   $(S/V)_{triangle} = 2/h + 4\sqrt{3}/a$ , alors que pour une sphère de rayon  $R$ ,  $S/V_{sphère} = 3/R$ .

Les nanotriangles de côté  $a = 65\text{nm}$  et de hauteur  $h = 5\text{nm}$  ont donc un rapport  $S/V$  équivalent à des sphères de diamètre  $D \sim 11\text{nm}$ . Dans les nanoparticules sphériques d'argent de diamètre  $D = 11\text{nm}$ , le temps électron-phonon est d'environ  $800\text{fs}$  qui n'est donc pas en accord avec celui mesuré dans les nanotriangles. Le temps mesuré, de l'ordre de  $650\text{fs}$ , correspond à celui mesuré dans des nanosphères de  $5\text{nm}$ , longueur correspondant à l'épaisseur des nanotriangles.

Ce résultat est particulièrement intéressant. Il remet en cause cette approche basée sur la pertinence du paramètre surface sur volume pour des systèmes 2D. Des études complémentaires sur des nanotriangles de différentes épaisseurs et plus généralement sur des systèmes 2D de différente forme, par exemple sur des nano-disques, sont nécessaires pour comprendre ce résultat. Ces derniers systèmes nous permettraient également de tester l'effet de pointe sur la dynamique d'échange d'énergie électrons-réseau.

## 2.2.2 Oscillation acoustiques

Sur des échelles de temps plus longues, les nano-objets transfèrent l'énergie vers leur environnement sous forme de vibrations acoustiques. La mesure de la réponse acoustique se réalise en sondant au voisinage de la résonance plasmon de surface. Les résultats obtenus sur les bipyramides issues de la même synthèse que celles caractérisées par AFM dans le chapitre précédent sont présentés sur la Figure 2-18. On constate la présence de plusieurs modes de vibrations à  $65,8\text{ ps}$  et  $31,2\text{ ps}$ . Le mode de plus longue période peut être associé au mode longitudinal (vibration selon la longueur des bipyramides) et le second mode à son premier harmonique. Ces résultats sont obtenus grâce à des simulations par éléments finis, avec le logiciel COMSOL, il qui permet de calculer les fréquences propres de vibration et de représenter la déformation de l'objet (Figure 2-17).

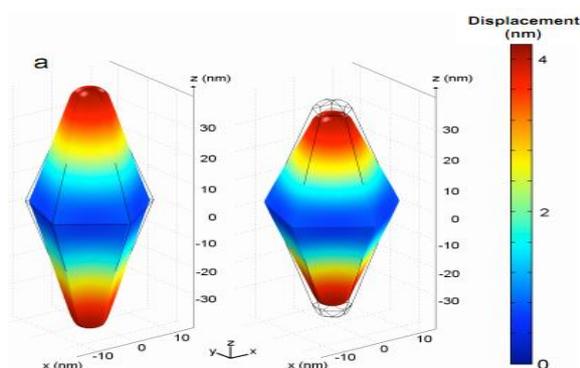


Figure 2-17 Modélisation d'une bi-pyramide sur le logiciel COMSOL

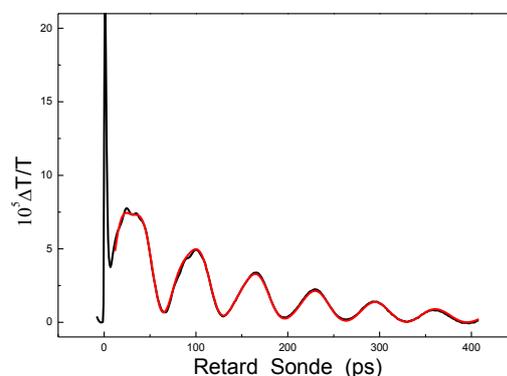


Figure 2-18 Etude femtoseconde sur temps long de bipyramides en solution

Ces mesures ont été réalisées dans une solution colloïdale, et seront prochainement réalisées sur des particules déposées sur un substrat qui pourra être étudié à l'AFM. La mesure des périodes permet d'obtenir des informations sur les dimensions des nano-objets qui sont complémentaires de celles obtenues par TEM et BEM.

### 3 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons pu commencer une caractérisation de nano particules de métaux nobles par microscopie à force atomique et poursuivre l'étude de leur dynamique. A partir de l'imagerie AFM nous avons pu visualiser et mesurer des particules de forme et profils différents (asymétrique pour les bipyramides, sphérique pour les autres). Ceci nous a permis de faire différentes études statistiques, d'obtenir des informations complémentaires de la microscopie TEM et ainsi conclure sur les dimensions des particules mises à notre disposition. L'étude femtoseconde, quant à elle, nous renseigne sur leurs propriétés dynamiques après l'excitation du gaz d'électrons par les impulsions laser. Les résultats expérimentaux estimant les temps de relaxation des échanges d'énergie entre électrons et phonons ouvrent une perspective intéressante sur les systèmes dont une seule dimension est réduite (des nano-triangles dans notre cas) et le comportement en température du gaz d'électrons a été trouvé en bon accord avec un modèle simple, le modèle à deux températures. Les prochaines étapes de ces recherches seraient de coupler directement la microscopie AFM avec des mesures optiques. Dans un premier temps, la manipulation de nano objets sur substrat, à l'aide d'une pointe d'AFM adaptée permettrait de déplacer des particules dans des configurations intéressantes et de réaliser la spectroscopie de diffusion en champ noir de ces particules assemblées. Et à plus long terme, d'effectuer des mesures pompe sonde sur un échantillon cartographié par AFM.

### Bibliographie

1. J. Burgin, M Liu et P Guyot sionnest, *J. Phy. Chem*, 112 (2008) 19279-19282.
2. J.Burgin, P Langot, N Del Fatti, F Vallée, W. Hauang et M. A. El-Sayeed, *J Phy. Chem*, 112 (2008) 11231-11235
3. Lionel Aigouy, Yannick De Wilde, Christian Frétigny.: *Les nouvelles microscopies : A la découverte du nanomonde*
4. J. Burgin *Étude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle de nano-objets métalliques et de l'ordre local dans les verres* Université Sciences et Technologies - Bordeaux I (14/09/2007), Fabrice Vallée (Dir.)