

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE et NANOPHYSIQUE

DOCTORAT

de l'Université Paul Sabatier Toulouse III

Rapport daté du : 7 octobre 2004

SUR L'AUTORISATION DE SOUTENANCE A ACCORDER A : **MONSIEUR GUILLAUME BACHELIER**

NOM DU RAPPORTEUR : **MONSIEUR EUGENE DUVAL**

Titre de la thèse : **Propriétés optiques de nano-structures métalliques et semi-conductrices.**

♦ D'UNE THÈSE DIGNES D'ÊTRE SOUTENUE EN VUE DU DOCTORAT

1°) EVALUATION GENERALE

Par comparaison avec des thèses de doctorat récentes soutenues dans la discipline ou dont le rapporteur a eu connaissance personnellement, cette thèse est à son avis :

OUI (sans modification)

OUI (avec modifications mineures avant la soutenance)

OUI (avec modifications notables)

NON

Dans l'affirmative cette thèse est-elle :

♦ D'UN NIVEAU SCIENTIFIQUE

EXCEPTIONNEL

EXCELLENT

TRES BON

BON

SATISFAISANT

♦ D'UNE PRESENTATION MATERIELLE

EXCEPTIONNELLE

EXCELLENTE

TRES BONNE

BONNE

SATISFAISANTE

A REVOIR

Rapport sur le mémoire de thèse de Guillaume Bachelier

« Propriétés optiques de nanostructures métalliques et semiconductrices »

en vue de l'obtention du Doctorat en physique de la matière

à l'Université P. Sabatier de Toulouse

Les recherches décrites par Guillaume Bachelier dans son mémoire concernent l'étude de nanostructures semiconductrices et métalliques par diffusion Raman, principalement dans le domaine basse fréquence. Les deux parties, l'une consacrée aux semiconducteurs, l'autre aux particules métalliques, sont assez différentes. La première est plus expérimentale, la seconde plus théorique, les deux aspects apparaissant dans l'une et l'autre.

Après avoir, dans le premier chapitre, rappelé l'expression de la probabilité de transition Raman résonnant et des notions générales sur les phonons et le couplage électron-phonon, l'auteur expose dans le deuxième chapitre, les résultats sur la localisation électronique dans le semiconducteur $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, obtenus grâce au Raman vibrationnel. La concentration d'azote est inférieure à 3%. Les états électroniques de la bande de conduction sont modifiés par leur mélange avec l'état électronique de l'azote, comme il a été montré expérimentalement par mesure de la réflexion. Ce mélange induit une localisation qui dépend de l'énergie des nouveaux niveaux d'énergie. La localisation électronique permet la diffusion Raman résonnante par les modes acoustiques basse fréquence sur une gamme spectrale d'autant plus étendue que la localisation est forte, d'où la possibilité d'évaluer la longueur de localisation électronique. Lorsque la concentration en azote dépasse un certain seuil, il y a formation d'une bande d'impureté et donc délocalisation. La simple méthode précédente ne permet pas alors une évaluation de la longueur de localisation. La technique est alors de former un réseau de couches nanométriques, $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$. On comprend facilement que des maxima de diffusion Raman basse fréquence apparaîtront séparés par un intervalle de fréquence variant comme l'inverse de l'épaisseur de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Le contraste entre les maxima sera d'autant plus fort que le rapport de la longueur de localisation par la distance moyenne entre les atomes d'azote sera grand. Une comparaison entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux a permis une détermination de la longueur de localisation. Grâce à ces deux techniques de Raman basse fréquence le candidat a obtenu des informations nouvelles et intéressantes.

Dans le chapitre 3, intitulé : « L'acoustique térahertz comme sonde structurale », la problématique est inverse. Elle consiste à remonter à la connaissance des états vibrationnels dans le domaine du térahertz à partir des états électroniques bien connus d'un puits quantique électronique, en l'occurrence GaAs/AlAs. Le but de la méthode non-destructive est ici d'obtenir des informations sur les propriétés acoustiques d'un matériau. Le candidat met à profit la localisation des états électroniques dans le puits quantique et l'effet de résonance pour l'observation de la diffusion Raman par les modes acoustiques basse fréquence. Il joue ensuite de l'effet de cavité acoustique par les interfaces entre les différentes couches dans l'empilement autour du puits quantique. Suivant le contraste d'impédance acoustique aux interfaces, « la stationnarité » des modes sera plus ou moins grande et les maxima de diffusion Raman plus ou moins marqués. Il devient alors possible de déterminer les propriétés acoustiques de couches déposées. Cette détermination ne peut aboutir que par simulation et comparaison des spectres expérimentaux avec les spectres simulés, comme l'auteur le montre de façon convaincante. L'intérêt de cette méthode de caractérisation par rapport à d'autres est qu'elle est non-destructive.

Cette recherche sur les semiconducteurs a été effectuée grâce à la collaboration avec plusieurs autres laboratoires, pour la fabrication des échantillons, la caractérisation par microscopie électronique... Il apparaît dans le mémoire que G. Bachelier a eu une part active dans l'élaboration de programmes de simulation et les mesures de diffusion Raman. Il a amélioré le taux de réjection du spectromètre en utilisant un objectif de microscope à champ sombre. Le faisceau laser incident ne traverse pas l'objectif lui-même, mais est focalisé sur l'échantillon par un miroir cylindrique. Cela évite la diffusion élastique par les différents éléments de l'objectif et ainsi permet l'observation de signaux Raman de faible intensité à très basse fréquence, comme l'exige la méthode de caractérisation proposée.

La deuxième partie de la thèse, qui est consacrée à la diffusion Raman par les nanoparticules métalliques est beaucoup plus théorique. Le but était d'interpréter théoriquement les spectres de diffusion Raman basse fréquence par des nanocristaux métalliques, en particulier d'argent, soit incorporés dans des matrices diélectriques, soit déposés sur un substrat plan. La lumière est diffusée inélastiquement par les modes de vibration des nanocristaux. Pour des métaux tels que l'argent, la diffusion est très forte grâce à l'effet de résonance avec les transitions électroniques et plus particulièrement avec l'excitation du plasmon dipolaire. G. Bachelier aborde le problème sous l'aspect électromagnétique. Dans le chapitre-4 il décrit les propriétés électroniques et optiques des

métaux massifs, en distinguant les transitions inter-bandes des transitions intra-bandes, et introduit rapidement la dynamique du réseau.

Dans le chapitre-5 il présente l'étude sur l'effet de confinement et de localisation dans et autour des particules métalliques, d'une part du champ électromagnétique et d'autre part des modes de vibrations. Des résultats originaux et intéressants ont été obtenus quant à la localisation et la dépendance en taille (de la nanoparticule) du champ électromagnétique, et aussi quant à la dépendance en taille de la largeur de la résonance de plasmon dipolaire. Ces données sont très importantes pour la probabilité de transition Raman résonnant.

L'aboutissement de cette étude théorique est le chapitre-6 intitulé « Diffusion Raman dans les particules métalliques sphériques ». La probabilité de transition Raman résonnant est fonction des couplages photon-plasmon et plasmon-vibration. Le couplage plasmon-vibration est crucial pour les probabilités de transition, mais n'est pas facile à traiter. Le candidat distingue deux contributions possibles à ce couplage : la modulation par la vibration d'une part de la susceptibilité diélectrique et d'autre part du champ électromagnétique ou du vecteur polarisation. La modulation de la susceptibilité diélectrique inter-bande rend bien compte de la diffusion Raman par les modes sphériques. La modulation du vecteur polarisation est déterminée par la modification par la vibration de la distribution de charge surfacique. Ce mécanisme semble bien interpréter la diffusion par les modes quadripolaires. Finalement, ces deux types de couplage expliquent bien les spectres Raman expérimentaux. Toutefois, à mon avis, pour que l'interprétation de la diffusion Raman par les modes quadripolaires soit complètement convaincante, il aurait fallu explorer la possibilité d'un couplage plasmon-vibration grâce à la modulation anisotrope de la susceptibilité diélectrique par ce type de modes.

Dans les dernières sections du chapitre 6, les effets de l'interaction entre particules, de la distribution de taille, de forme et de coalescence, sont considérés aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. En ce qui concerne l'interaction entre particules, la distance inter-particules dans les échantillons étudiés était trop grande pour vérifier le modèle théorique. Pour la distribution de taille, le déplacement vers les basses fréquences de la bande Raman due aux modes quadripolaires avec le déplacement vers le rouge de l'excitation laser est interprété par une dépendance en taille de l'intensité de diffusion en résonance différente de celle hors résonance. Pour la dépendance en forme, il aurait été judicieux de tenir compte de l'effet de l'anisotropie sur la fréquence des modes quadripolaires.

En conclusion, Guillaume Bachelier présente dans son mémoire de nombreux résultats très intéressants. Dans la deuxième partie concernant les nanoparticules métalliques, il s'est

confronté à un problème difficile et a réussi à obtenir, grâce à son modèle théorique, des informations précieuses sur les caractéristiques du champ électromagnétique autour de la nanoparticule et sur la diffusion Raman par les vibrations. Il est par conséquent parfaitement en mesure de soutenir sa thèse afin d'obtenir avec succès le diplôme de Doctorat.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Eugène Duval', written in a cursive style.

Eugène Duval