



Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO

Pierre-Marie Chassaing

► To cite this version:

Pierre-Marie Chassaing. Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00406581

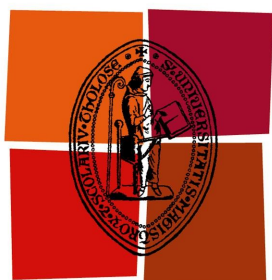
HAL Id: tel-00406581

<https://theses.hal.science/tel-00406581>

Submitted on 23 Jul 2009

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier
Spécialité: Physique de la Matière

Présentée et soutenue par:

Pierre-Marie CHASSAING

Le 3 juillet 2009

Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO

Jury

B. Jusserand	<i>Rapporteur</i>
L. Saviot	<i>Rapporteur</i>
F. Vallée	<i>Examineur</i>
H. Mariette	<i>Examineur</i>
V. Paillard	<i>Examineur</i>
M. Kahn	<i>Examineur</i>
N. Combe	<i>Co-encadrant</i>
F. Demangeot	<i>Directeur de thèse</i>

École Doctorale: Sciences de la Matière
Unité de recherche: Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales
CNRS UPR 8011

Table des matières

Table des matières	iii
Introduction	1
1 Contexte de l'étude	3
1 À la (re)découverte de l'oxyde de zinc	3
1.1 Propriétés cristallographiques	4
1.2 Structure de bandes	5
2 Les excitations élémentaires de la matière dans ZnO	6
2.1 Modes de vibration	6
2.2 Excitons dans ZnO	10
2.3 Propriétés mécaniques	12
2.4 L'effet Raman. L'interaction électron-phonon	15
2.5 Moyens expérimentaux d'investigation	19
2.5.1 Synthèse des nanoparticules	19
2.5.2 Spectroscopie Raman	21
2.5.3 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps	23
3 La réduction de la dimensionnalité : du cristal massif aux nanoparticules	24
3.1 Confinement des phonons	24
3.2 Confinement des excitons	26
3.3 Les effets de surface	28
4 Motivations et objectifs de ce travail	30
Références du chapitre 1	33
2 Phonons acoustiques	37
1 Étude théorique	37
1.1 Modes propres d'une nanoparticule	37
1.1.1 Cas d'école : la sphère isotrope en théorie de l'élasticité linéaire	38
1.1.2 Anisotropie de forme : l'ellipsoïde	39
1.1.3 Discontinuité de surface : le cylindre et le prisme	40
1.1.4 Anisotropie élastique	43
1.1.5 Conclusion de cette étude : le cadre est posé	45
1.2 Calculs en théorie de l'élasticité linéaire	46
1.2.1 Description de la méthode : un peu d'algèbre	46
1.2.2 Validation de la méthode : convergence des fréquences propres vers les valeurs théoriques	48

TABLE DES MATIÈRES

1.3	Calculs atomistiques. Potentiels semi-empiriques	49
1.3.1	Choix du modèle : le shell-model	49
1.3.2	Réduction canonique du problème, matrice dynamique : encore de l'al- gèbre	50
1.3.3	Mise en œuvre, validation et résultats : propriétés du cristal massif . .	52
1.3.4	Nanoparticules à l'équilibre : contrainte de surface	53
1.3.5	Vibrations des nanoparticules	57
2	Étude expérimentale	58
2.1	Description des nanoparticules étudiées et du dispositif expérimental	59
2.2	Résultats et confrontation avec l'étude théorique	60
3	Conclusion	64
Références du chapitre 2		67
3	Phonons optiques	69
1	Étude théorique : modèle du continuum diélectrique	70
1.1	Description du modèle	70
1.2	Mise en œuvre et résultats	71
1.2.1	Cylindre infiniment long. Mode de surface side	72
1.2.2	Disque infiniment plat. Modes de surface top	75
1.3	Conclusion de l'étude théorique	77
2	Étude expérimentale	78
2.1	Description des nanoparticules étudiées et du dispositif expérimental	78
2.2	Résultats expérimentaux	79
3	Les modes de surface : comparaison entre le modèle et les expériences	80
4	Le mode E_2 et l'effet mécanique des ligands	82
5	Conclusion	83
Références du chapitre 3		85
4	Excitons dans ZnO	87
1	Contexte de l'étude	87
2	Expériences de photoluminescence résolue en temps	88
2.1	Énergies de recombinaison	88
2.2	Durée de vie des excitons	92
3	Conclusion	94
Références du chapitre 4		95
Conclusion générale		97
ANNEXE : Calcul des intégrales		99
Liste des travaux		101
Remerciements		103

Introduction

Le point de départ de ce travail réside dans la synthèse par voie chimique de nanoparticules d'oxyde de zinc au sein de l'équipe de B. Chaudret au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse. Le désir de comprendre les propriétés physiques de ces objets originaux nous a amené initialement à effectuer des expériences de spectrométrie Raman et de photoluminescence ; dans le but de caractériser du point de vue vibrationnel et optique les nanoparticules. Celles-ci présentent de nombreuses caractéristiques les décrivant : leur taille, morphologie (rapport d'aspect), environnement (nature du ligand organique habillant les nanoparticules). Ces caractéristiques sont autant de paramètres que l'expérimentateur est susceptible d'examiner, une difficulté importante étant d'isoler chaque paramètre des autres.

L'idée principale que nous avons développée dans ce travail de thèse consiste à ramener l'étude des effets de taille, morphologie et d'environnement des nanoparticules à celle de la surface des nanoparticules. Ceci est rendu possible si l'on considère la surface comme un cas particulier d'interface. De façon évidente, une interface permet d'obtenir des informations sur chacun des milieux dont elle marque la séparation. Dans notre cas, la surface va influencer les propriétés du milieu situé du côté intérieur, *i. e.* la nanoparticule (effets de taille et morphologie) et être également sensible à ce qu'il se passe du côté extérieur, c'est-à-dire l'environnement direct (ligands) de la nanoparticule. Il s'agit alors d'examiner le lien entre ces deux effets en relation avec la surface et les propriétés physiques de nanoparticules, plus précisément les modes de vibration et l'émission excitonique.

Le premier chapitre de ce manuscrit permettra de présenter le contexte de cette étude. Nous rappellerons les principales propriétés physiques de ZnO ainsi que les techniques expérimentales d'investigation. Nous ferons également apparaître les principales motivations et objectifs de l'étude.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des phonons acoustiques des nanoparticules. Il s'agit de la partie la plus conséquente de notre travail. Dans un premier temps, nous proposons une étude théorique qui s'articule selon deux axes. Nous effectuons l'étude des modes propres acoustiques des nanoparticules d'une part dans le cadre de l'élasticité linéaire et d'autre part dans le cadre de calculs atomistiques utilisant des potentiels semi-empiriques. En particulier, nous examinons l'effet de la réduction de la dimensionnalité et de la contrainte de surface sur les modes acoustiques. Dans un second temps, nous confrontons les résultats de l'approche théorique précédente aux résultats d'expériences de spectrométrie Raman.

Dans le troisième chapitre, nous étudions le second effet en relation avec la surface, à savoir la présence des ligands greffés à la surface des nanoparticules. Ces ligands affectent les propriétés de vibration des nanoparticules de plusieurs façons. En particulier, nous montrerons comment il est possible

de séparer la contribution électrostatique des ligands de leur contribution mécanique. Nous mettrons en évidence « les bons modes » de vibration afin de décrire chacun des effets précédents. Afin de mener cette étude à son terme, l'interprétation des résultats expérimentaux ne pourra se faire de façon convenable que par une confrontation avec les résultats d'une étude théorique préalable.

Enfin, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous présentons les résultats expérimentaux d'une étude de photoluminescence résolue en temps menée sur les nanoparticules. Cette partie s'inscrit dans le cadre d'une mobilité de deux mois dans le Laboratoire d'Opto-électronique Quantique situé à Lausanne en Suisse. Compte-tenu de la durée très courte de ce séjour, ce chapitre n'a pas pour vocation de présenter des résultats aussi approfondis que ceux des chapitres précédents ; aussi le cœur de ce travail de thèse reste l'étude des modes propres de vibration des nanoparticules.

Ce manuscrit présente un ensemble d'études, à la fois théoriques et expérimentales, sur les phonons acoustiques, optiques, ainsi que les excitons. Il paraît difficile de dire *a priori* de quelle façon toutes ces études vont interagir entre elles. Cette interaction ne s'est révélée qu'à la fin du travail de thèse. Aussi avons-nous préféré mettre de côté une présentation chronologique au profit d'une démarche qui met l'accent sur les interactions entre les parties. Nous espérons que le lecteur sera sensible à cette vision et que sa lecture en sera facilitée.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

Le but de ce chapitre est de donner une large présentation des objets étudiés dans ce travail de thèse. Pour ce faire, nous allons rappeler un certain nombre de notions et outils de base en physique du solide, d'une part afin de fournir au lecteur non spécialiste les moyens, et peut-être l'envie, de poursuivre la lecture de ce manuscrit ; et d'autre part parce que ces notions nous serviront de point de départ dans les chapitres. Le besoin de présenter des concepts variés se fera au détriment de leur approfondissement. Ce traitement superficiel des notions n'est que temporaire, car nous choisissons d'approfondir spécifiquement chaque point lorsque le besoin s'en fera sentir, c'est-à-dire au cours des chapitres 2, 3 et 4 de ce manuscrit. Nous espérons qu'à l'issue du parcours de ces derniers, le lecteur pourra percevoir le souci d'approfondissement qui nous a animés tout au long de ce travail de thèse.

Nous commencerons par une présentation de l'oxyde de zinc (partie 1). Assez rapidement nous nous intéresserons aux excitations élémentaires de la matière, phonons et excitons (partie 2) : les notions de base (parties 2.1 à 2.4), les techniques d'investigation (partie 2.5) parmi lesquelles la synthèse des nanoparticules, ainsi que les effets de la réduction de la dimensionnalité (partie 3) : confinement des phonons, des excitons, mais aussi les effets de la surface. À la fin de ce chapitre, le moment sera venu de présenter les motivations et objectifs de ce travail de thèse (partie 4).

1 À la (re)découverte de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. Néanmoins, inhalé en grandes quantités, il peut provoquer irritation des voies respiratoires, de la peau ou des yeux en cas de contact prolongé et répété ; enfin son ingestion peut causer des douleurs abdominales (pancréas, foie), nausées et crampes. De tels désagréments sont susceptibles de se produire également chez les animaux, notamment les organismes aquatiques, c'est pourquoi l'oxyde de zinc est considéré comme dangereux pour l'environnement : son élimination est donc soumise à réglementation. Des précisions sur les risques de l'oxyde de zinc sur la santé peuvent être trouvées dans [Bonnard(2002)]. Notons que ces risques concernent le matériau lui-même conditionné à l'état de poudre formée de grains de taille micrométrique. D'autres risques, inhérents à l'existence de nanoparticules, sont probablement à considérer, tant pour les êtres vivants que leur environnement. Malheureusement, ces risques sont à l'heure actuelle mal connus.

Les applications de ZnO dans les objets du quotidien sont nombreuses : nous en réservons l'énu-

mération à la suite de ce chapitre, en illustration de chacune des propriétés de ce matériau. Du point de vue scientifique, ZnO n'a connu son essor qu'à partir du début des années 2000, en témoigne le nombre de publications comportant le mot-clé « ZnO » dans leur titre et référencées par l'*ISI Web of Knowledge* (voir la figure 1.1). Ce matériau présente un certain nombre de propriétés qui seront détaillées dans la partie suivante de ce chapitre.

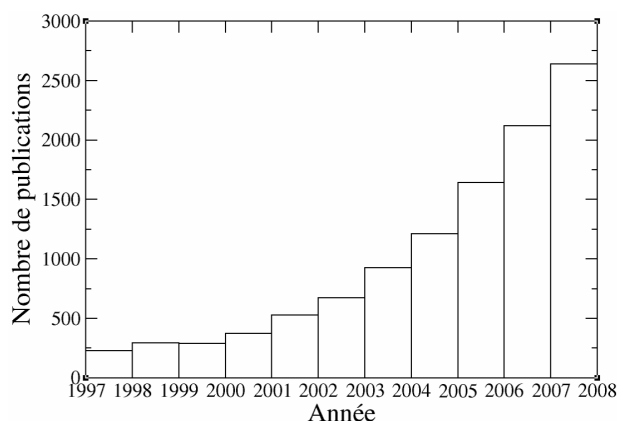


FIG. 1.1 – Publications comportant « ZnO » dans leur titre et référencées par l'ISI Web of Knowledge.

1.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc cristallise dans les conditions normales suivant une structure de type würtzite, donnée par la figure 1.2. Les anions et cations forment deux sous-systèmes de structure hexagonale

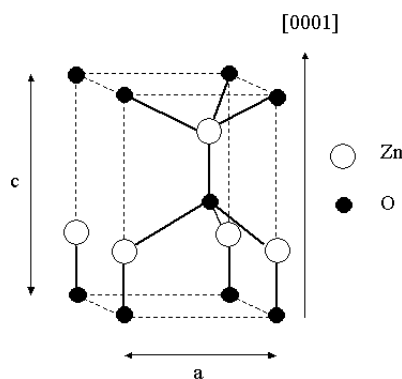


FIG. 1.2 – Maille primitive de la structure würtzite.

compacte, décalés parallèlement à la direction $[0001]$, généralement appelée axe c . Les paramètres de maille dans le plan (0001) et le long de l'axe c sont donc distincts, ce qui confère à ZnO une anisotropie structurale, dont les conséquences sur les propriétés du matériau seront mesurables. Ces dernières ne sont pas les mêmes selon que l'on considère les directions comprises dans le plan (0001) ou suivant le direction de l'axe c . Nous détaillerons ce point aux paragraphes 2.1, 2.2 et 2.3.

Les valeurs des paramètres de maille de ZnO sont données dans le tableau 1.1, ainsi que sa masse volumique ρ . Dans une structure würtzite idéale, le rapport c/a vaut $\sqrt{8/3} \simeq 1,633$. L'écart entre

$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a	$\rho(\text{g/cm}^3)$
3.2495	5.2069	1.602	5.605

TAB. 1.1 – *Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO [Lide(1992)].*

cette valeur et la valeur observée est corrélé au caractère ionique de la liaison entre atomes de charge opposées [Lawaetz(1972)]. En particulier, la valeur de c/a constatée dans le tableau 1.1 s'écarte notablement de la valeur idéale, traduisant le caractère fortement ionique de ZnO. Parmi les composés iono covalents de structure würtzite largement étudiés en physique du solide figurent les nitrures d'éléments III X-N ($X = \text{Ga}, \text{Al}, \text{In}$). AlN présente une ionicité proche de celle de ZnO, celles de GaN et InN étant plus faibles [Gleize(1999)].

La figure 1.3 montre la première zone de Brillouin associée à la structure würtzite. La direction ΓA de l'espace réciproque coïncide avec l'axe c de l'espace réel. Signalons enfin que ZnO peut se présenter

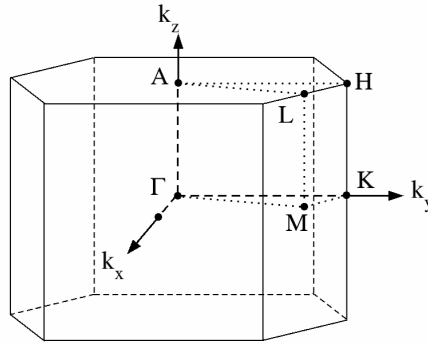


FIG. 1.3 – *Première zone de Brillouin d'un cristal de structure würtzite.*

sous les structures blende de zinc et rock-salt (NaCl), respectivement dans le cas de films minces de ZnO sur substrat blende de zinc et sous fortes pressions, typiquement 10 GPa [Gerward(1995)].

1.2 Structure de bandes

Dans un cristal tridimensionnel, les électrons sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace. En raison de la périodicité du potentiel cristallin, les énergies qui leurs sont accessibles sont distribuées selon des bandes d'énergie dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et ses symétries. La figure 1.4 de gauche montre la structure de bandes de ZnO. Le gap direct de ZnO fait $E_g = 3.36$ eV à température ambiante, ce qui correspond à une transition dans l'UV (369 nm). Dans la suite, nous nous intéressons aux propriétés de la structure de bandes au voisinage du point Γ . Dans la structure würtzite, l'abaissement de la symétrie par rapport à la structure zinc-blende est à l'origine de la levée d'une dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin. En outre, l'interaction spin-orbite lève la dégénérescence entre les deux bandes de

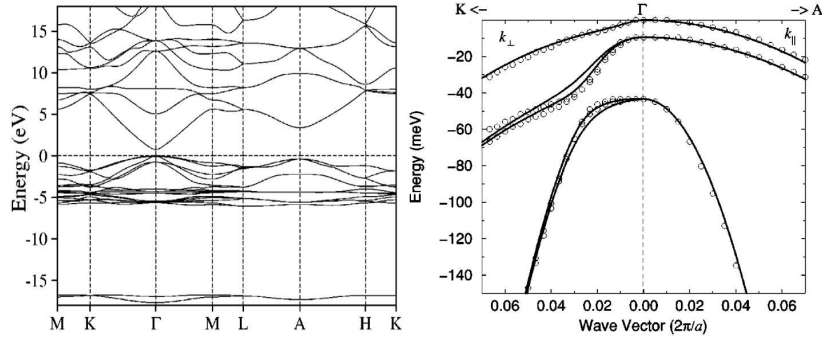


FIG. 1.4 – Structure de bandes de ZnO issue de calculs DFT-LDA (à gauche); levée de dégénérescence des bandes de valence (à droite). D'après Lambrecht et al. [Lambrecht(2002)].

valence de plus haute énergie (figure 1.4 de droite). Les trois bandes de valences sont notées A, B et C par ordre décroissant d'énergie.

En tant qu'absorbeur de lumière UV, ZnO entre dans la composition de produits d'usage courant comme les crèmes solaires. ZnO est aussi un matériau de choix pour la réalisation de dispositifs opto-électroniques émettant dans le proche UV. Pour une revue de détail des applications en opto-électronique à base de ZnO (hétérostructures, band-gap engineering, dopage p), voir [Jagadish(2006)] ainsi que [Ozgür(2005)].

2 Les excitations élémentaires de la matière dans ZnO

2.1 Modes de vibration

Au premier abord, l'analyse des modes propres de vibration dans le cas de ZnO n'est pas des plus triviales. Nous partons donc d'une situation très simple, *i. e.* la chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques, que nous allons progressivement enrichir afin d'arriver au cas de ZnO : cristal tridimensionnel, de structure wurtzite, et ionique.

Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Le modèle de la chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques comportant deux atomes par maille (un blanc et un noir, voir figure 1.5 a) nous enseigne qu'il existe deux types de modes de vibration : les modes acoustiques et les modes optiques. Pour les modes acoustiques (figure 1.5 b), les amplitudes de déplacement des atomes sont de même signe : il y a donc un mouvement du centre de masse de la maille qui se propage de proche en proche. Dans un objet de dimensions finies, ce mouvement collectif des atomes permet de se représenter facilement l'allure des modes : ainsi parle-t-on par exemple du mode de respiration d'une sphère. Nous détaillerons dans le chapitre 2 l'analyse des modes acoustiques de nanoparticules. Pour le mode optique (figure 1.5 c), les atomes de la maille vibrent en opposition de phase.

Cas tridimensionnel. Dans le cas de la figure 1.5, nous avons réduit les déplacements atomiques à une seule direction de l'espace, laquelle est perpendiculaire à la direction de propagation donnée par le vecteur d'onde $\vec{q}$: de tels modes sont dits transverses. Si les déplacements sont parallèles à $\vec{q}$, le mode est dit longitudinal. Dans le cas général d'un déplacement à trois degrés de liberté, il y a

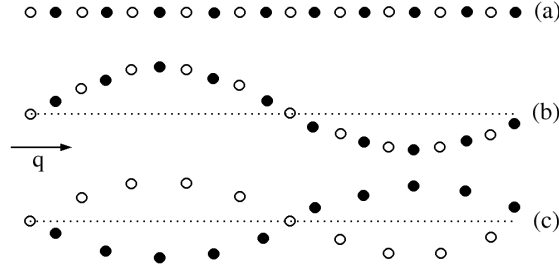


FIG. 1.5 – Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques à deux atomes par maille (a) ; représentation schématique d'une onde TA (b), TO (c). Les pointillés représentent la position des atomes au repos.

deux modes transverses et un mode longitudinal pour un vecteur d'onde donné. En outre, pour un cristal de structure würtzite, il y a quatre atomes par maille, ce qui porte à douze le nombre de modes propres de vibration : trois acoustiques et neuf optiques. Parmi les modes acoustiques, nous comptons un mode longitudinal (LA), deux modes transverses (TA) ; et pour les phonons optiques : trois modes longitudinaux (LO), et six modes transverses (TO). Dans la suite, nous nous intéressons aux modes optiques.

Structure würtzite. Conséquences. La théorie des groupes permet de classer les modes propres de centre de zone selon leur symétrie. Dans le cas de ZnO (groupe d'espace C_{3v}), les représentations associées aux phonons de centre de zone sont données par la figure 1.6. Il est possible de montrer quali-

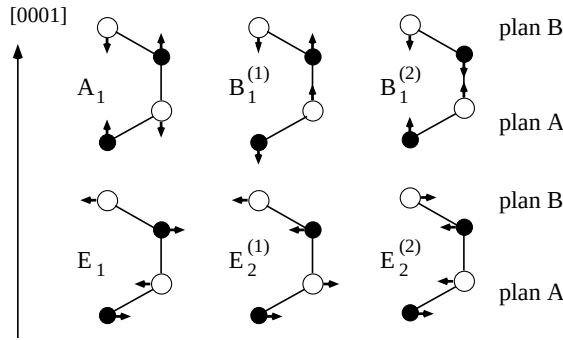


FIG. 1.6 – Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration de ZnO.

tativement que les modes de symétrie $E_2^{(1)}$, $B_1^{(1)}$, $E_2^{(2)}$ et $B_1^{(2)}$ sont issus du repliement respectivement des branches TA, LA, TO et LO dans la direction ΓL de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende [Gleize(1999)]. Par conséquent, les modes $E_2^{(1)}$ et $E_2^{(2)}$ sont tous les deux doublement dégénérés, car ils sont issus de modes transverses.

Ionicité de ZnO. Modes polaires et non polaires. Jusqu'à présent, nous avons passé sous silence les conséquences sur les modes de vibration du fait que ZnO est ionique. Afin d'étudier ce point, analysons la figure 1.6, à partir de laquelle il est possible de mettre en évidence une différence majeure

entre deux types de modes optiques :

- les modes de symétries A_1 et E_1 pour lesquels les barycentres des charges positive et négative sont en mouvement relatifs, créant ainsi un dipôle qui va rayonner un champ électromagnétique lors du mouvement des atomes au passage de l'onde mécanique. En retour, le mouvement des atomes¹ va subir la force de Lorentz consécutivement à l'existence de ce champ électromagnétique. Il y a donc un couplage entre les aspects mécanique et électromagnétique associés à ces phonons, qui sont qualifiés de polaires². Ces modes sont actifs en spectroscopies infra rouge et Raman.
- les modes de symétries B_1 et E_2 pour lesquels il n'y a pas de mouvement relatif des barycentres des charges positive et négative. Il n'y a donc pas de dipôle rayonnant, c'est pourquoi ces modes sont qualifiés de non polaires et sont donc inactifs en spectroscopie infra rouge. Le mode de symétrie E_2 est actif en spectroscopie Raman, contrairement au mode de symétrie B_1 . Par son caractère non polaire, ce dernier est un candidat idéal pour sonder uniquement les effets liés à une déformation cristalline : nous illustrerons ce point au chapitre 3.

Cas particuliers des modes polaires optiques. Levées de dégénérescence. D'après la figure 1.6, les mouvements se font perpendiculairement à l'axe c pour le mode de symétrie E_1 , et parallèlement à celui-ci pour le mode de symétrie A_1 ; ce qui a deux conséquences : d'une part l'anisotropie structurale de ZnO va être à l'origine d'une levée de dégénérescence sur la fréquence de ces deux modes. D'autre part, le caractère LO ou TO de ces modes dépend de la direction de la zone de Brillouin considérée : d'après la figure 1.3, nous devons raisonner sur les directions ΓA et ΓM . Il apparaît alors que :

- selon ΓA , le vecteur d'onde est selon l'axe c . Le mode de symétrie A_1 , pour lequel les déplacements se font selon ce même axe, ne peut donc être que LO. Quant au mode E_1 , ses vibrations étant perpendiculaires à l'axe c , il ne peut être que TO, avec une dégénérescence double qui traduit l'isotropie dans le plan de la structure würtzite ;
- selon ΓL , le vecteur d'onde est perpendiculaire à l'axe c . Le mode de symétrie A_1 , pour lequel les déplacements se font selon ce même axe, ne peut donc être que TO. Quant au mode E_1 , ses vibrations étant perpendiculaires à l'axe c , il peut être LO respectivement TO selon que les vibrations atomiques se font dans la même direction respectivement perpendiculairement à la direction du vecteur d'onde.

Nous avons vu qu'en tant que modes polaires, les modes de symétrie A_1 et E_1 se couplent avec le champ électromagnétique dont ils sont la source : ce couplage ne se fait pas de la même manière selon que le mode soit TO ou LO. Il y a donc là une deuxième levée de dégénérescence. Au final, du fait des effets combinés de l'anisotropie cristalline et de l'ionicté dans ZnO, il faut considérer quatre fréquences caractéristiques pour les phonons polaires optiques : $\omega_{A_1(LO)}$, $\omega_{A_1(TO)}$, $\omega_{E_1(LO)}$ et $\omega_{E_1(TO)}$. Notons que dans un cristal cubique non polaire, par exemple le silicium, ces quatre modes sont dégénérés. Le tableau 1.2 fait une synthèse de la discussion que nous venons de faire, en regroupant les caractéristiques des modes optiques de ZnO. Remarquons que, se donnant une direction de propagation, nous comptons bien neuf modes optiques.

Le tableau 1.3 donne les fréquences de centre de zone des modes optiques de ZnO. D'après les valeurs des fréquences de modes polaires optiques, nous constatons que le clivage LO-TO ($\simeq 200 \text{ cm}^{-1}$) est

¹Le terme atome est abusif : il s'agit en fait des ions Zn^{2+} et O^{2-} . Sauf en cas de mention explicite, nous désignons les ions par le terme atome.

²Plus précisément, le couplage s'effectue entre l'onde électromagnétique et l'onde mécanique. L'entité mixte résultant de ce couplage s'appelle un polariton de phonon [Born(1954)]. Nous préférons utiliser le terme de phonon (en précisant optique polaire) dans ce manuscrit.

Symétrie	ΓA ou ΓM	Caractère (dégénérescence)	Polaire	Raman actif
$E_2^{(1)}$	les deux	TA replié (2)	Non	Oui
$B_1^{(1)}$	les deux	LA replié (1)	Non	Non
$E_2^{(2)}$	les deux	TO replié (2)	Non	Oui
$B_1^{(2)}$	les deux	LO replié (1)	Non	Non
E_1	les deux	TO ($\Gamma A : 2 ; \Gamma M : 1$)	Oui	Oui
E_1	ΓM	LO (1)	Oui	Oui
A_1	ΓM	TO (1)	Oui	Oui
A_1	ΓA	LO (1)	Oui	Oui

 TAB. 1.2 – *Récapitulatif des modes optiques de centre de zone de ZnO.*

Mode	Fréquence (cm^{-1})	Référence
$E_2^{(1)}$	101	[Jagadish(2006), Arguello(1969)]
$B_1^{(1)}$	240	[Ozgür(2005)]
$E_2^{(2)}$	437 ; 444	[Jagadish(2006)], [Arguello(1969)]
$B_1^{(2)}$	540	[Ozgür(2005)]
$E_1(\text{TO})$	410 ; 413	[Ozgür(2005)], [Arguello(1969)]
$E_1(\text{LO})$	591	[Jagadish(2006), Arguello(1969)]
$A_1(\text{TO})$	380	[Jagadish(2006), Arguello(1969)]
$A_1(\text{LO})$	574 ; 579	[Jagadish(2006)], [Arguello(1969)]

 TAB. 1.3 – *Fréquences expérimentales, sauf pour les modes B_1 (calculs), des modes de ZnO au point Γ .*

bien plus important que le clivage A_1 - E_1 ($\simeq 20 \text{ cm}^{-1}$) : les forces coulombiennes à longue portée dues au caractère ionique de ZnO l'emportent sur les forces à courte portée responsables de l'anisotropie cristalline.

Dispersion des modes. Le diagramme de dispersion des modes de ZnO, présenté sur la figure 1.7, illustre également la discussion que nous venons de faire, avec : le repliement selon ΓA des branches TA et LA donnant les modes notés E_2 et B_1^3 , le repliement de même des branches notées « A_{1L} » et « E_{1T} » pour donner les modes $B_1^{(2)}$ ⁴ et E_2 , le départ des branches « A_{1T} », « E_{1T} » et « E_{1L} » dans la direction ΓM , et le départ des branches « A_{1L} » et « E_{1T} » dans la direction ΓA .

R. Loudon [Loudon(1964)] a montré que dans le cas de cristaux uniaxes, pour un vecteur d'onde $\vec{q}$ incliné d'un angle θ par rapport à l'axe c , il existe plusieurs types d'ondes se propageant dans le

³notés respectivement « $E_2^{(1)}$ » et « $B_1^{(1)}$ » dans notre discussion.

⁴qui n'a pas de nom sur le diagramme de la figure 1.7.

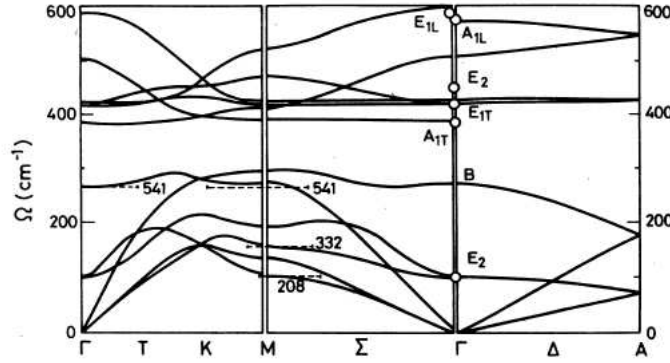


FIG. 1.7 – Diagramme de dispersion de ZnO, d'après [Calleja(1977)]. Les ronds blancs représentent des mesures de spectrométrie Raman.

matériau :

- une onde ordinaire possédant un caractère transverse, et dont les déplacements ont la symétrie E_1 . Sa fréquence $\omega_{E_1(TO)}$ ne dépend pas de θ ;
- deux ondes extraordinaires, dont les fréquences sont données par les solutions de l'équation :

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) \sin^2(\theta) + \varepsilon_{\parallel}(\omega) \cos^2(\theta) = 0 \quad (1.1)$$

Les composantes $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ respectivement perpendiculaires et parallèles à l'axe c du tenseur permittivité sont données par les expressions suivantes [P. Y. Yu(1987)] :

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) = \varepsilon_{\perp}^{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{E_1(LO)}^2}{\omega^2 - \omega_{E_1(TO)}^2} \quad \varepsilon_{\parallel}(\omega) = \varepsilon_{\parallel}^{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{A_1(LO)}^2}{\omega^2 - \omega_{A_1(TO)}^2} \quad (1.2)$$

En particulier, le comportement statique ($\omega \rightarrow 0$ dans l'équation 1.2) nous montre que les fréquences LO et TO sont liées par la relation dite de Lyddane-Sachs-Teller [P. Y. Yu(1987)] :

$$\frac{\varepsilon_{\perp}(0)}{\varepsilon_{\perp}^{\infty}} = \frac{\omega_{E_1(LO)}^2}{\omega_{E_1(TO)}^2} \quad \frac{\varepsilon_{\parallel}(0)}{\varepsilon_{\parallel}^{\infty}} = \frac{\omega_{A_1(LO)}^2}{\omega_{A_1(TO)}^2} \quad (1.3)$$

La résolution de l'équation 1.1 montre que les pulsations dépendent de l'angle θ , et présentent donc une dispersion angulaire. Examinons les cas limites : pour $\theta = 0$, les modes extraordinaires ont la symétrie $A_1(LO)$ et $E_1(TO)$; pour $\theta = \pi/2$, les modes extraordinaires ont la symétrie $A_1(TO)$ et $E_1(LO)$. Dans le cas général où θ est quelconque, les modes extraordinaires ne présentent pas de symétrie A_1 ou E_1 clairement définie. Néanmoins, en raison de la prédominance des effets polaires dans ZnO, les ondes gardent un caractère LO ou TO que l'on qualifie de QLO ou QTO pour « quasi-LO » ou « quasi-TO ». La figure 1.8 illustre graphiquement la discussion sur la dispersion angulaire des modes polaires.

Il est important de noter que la dispersion angulaire des modes polaires optiques constitue un degré de liberté dans les expériences, en ce sens qu'il est possible de déduire de ces dernières des informations sur l'orientation des nanoparticules, ainsi que nous le verrons au chapitre 3.

2.2 Excitons dans ZnO

L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle du gap fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Ce faisant, il se crée un défaut d'électron dans la

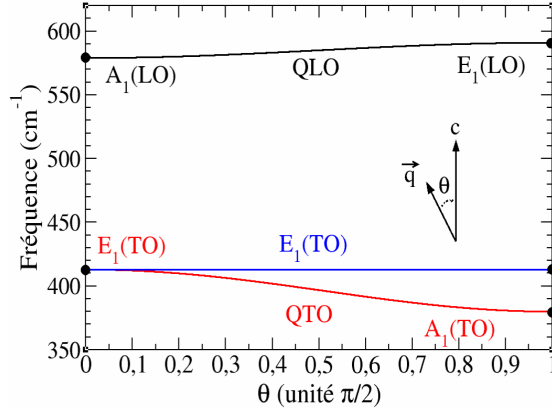


FIG. 1.8 – Dispersion angulaire des modes polaires optiques de ZnO. L'onde ordinaire de symétrie $E_1(TO)$ a été rajoutée (en bleu). L'angle entre le vecteur d'onde q et l'axe c de la structure wurtzite de ZnO est noté θ .

bande de valence, appelé trou, chargé positivement. L'électron photogénéré et le trou sont liés par interaction coulombienne et forment un complexe appelé exciton. L'exciton n'est donc pas très éloigné de l'atome d'hydrogène, à ceci près que la différence de masses effectives entre l'électron et le trou n'est pas aussi importante que dans l'atome d'hydrogène. Lorsque les électrons de la bande de valence écrantent l'interaction entre l'électron photogénéré et le trou comme c'est le cas dans la plupart des semi-conducteurs, on parle d'exciton de Wannier-Mott [P. Y. Yu(1987)].

La description classique d'un système à deux corps est applicable à l'exciton : étudier le mouvement de l'électron ($\vec{R}_e, m_e^*$) et du trou ($\vec{R}_h, m_h^*$) en interaction coulombienne revient à étudier le mouvement du centre de masse ($\vec{R}, M^*$) et d'une particule réduite ($\vec{r}, \mu$) [Cohen-Tannoudji(2007)] avec :

$$\vec{R} = \frac{1}{M^*} (m_e^* \vec{R}_e + m_h^* \vec{R}_h), \quad M^* = m_e^* + m_h^*, \quad \vec{r} = \vec{R}_e - \vec{R}_h, \quad \mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (1.4)$$

La fonction d'onde de l'exciton Ψ s'écrit de façon la plus générale comme une combinaison linéaire des fonctions de Bloch de l'électron et du trou [P. Y. Yu(1987)]. Dans la mesure où les fonctions de Bloch sont adéquates pour décrire des états délocalisés et que l'électron et le trou sont localisés au voisinage du centre de masse de l'exciton, il est commode d'introduire les fonctions de Wannier, transformées de Fourier des fonctions de Bloch, plus adaptées que ces dernières pour décrire des états localisés. On développe alors la fonction d'onde de l'exciton sur la base des fonctions de Wannier de l'électron $a_{\vec{R}_e}$ et du trou $a_{\vec{R}_h}$:

$$\Psi = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_e, \vec{R}_h} \Phi(\vec{R}_e, \vec{R}_h) a_{\vec{R}_e} a_{\vec{R}_h} \quad (1.5)$$

où N est la constante de normalisation et $\Phi(\vec{R}_e, \vec{R}_h)$ est la fonction d'onde enveloppe de l'exciton. La recherche des états propres de l'exciton, dans le formalisme décrit ci-dessus, est très analogue à celle du problème de l'atome d'hydrogène. Ainsi, les états propres sont indexés par trois entiers (n, l, m) correspondant respectivement aux nombres quantiques principal, azimutal et magnétique. La fonction

d'onde enveloppe pour l'état fondamental 1s s'écrit :

$$\Phi_{1s}(\vec{R}_e, \vec{R}_h) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{\|\vec{r}\|}{a_B}\right) \quad (1.6)$$

où a_B est le rayon de Bohr de l'exciton, qui s'exprime en fonction du rayon de Bohr $a_0 = 0.53$ nm de l'atome d'hydrogène, de la constante diélectrique du matériau ϵ_r et de la masse réduite effective μ^* : $a_B = a_0 \epsilon_r / \mu^*$. Les valeurs du rayon de Bohr de ZnO issues de la littérature sont assez diverses : 0.9 nm [Fonoberov(2004)], 1.4 nm [Thomas(1960)], 2.4 nm [Park(1965)-Phys. Rev.]. Les énergies propres de l'exciton en centre de zone sont données par :

$$E_n = E_g - \frac{E_B}{n^2}, \quad E_B = 13.6 \frac{\mu^*}{\epsilon_r^2} \text{ en eV} \quad (1.7)$$

E_B est l'énergie de liaison de l'exciton de ZnO. Sa valeur communément prise est de 60 meV. Notons qu'elle dépend de l'exciton considéré A, B, ou C. Pour une revue détaillée des énergies de liaison de ces excitons, voir [Jagadish(2006)]. L'exciton dans ZnO a une énergie de liaison supérieure à l'énergie d'agitation thermique à la température ambiante (25 meV), ce qui rend possible l'émission de lumière excitonique au-delà de la température ambiante.

Suite à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de bande interdite, la population de paires électrons/trous photocréée peut se recombiner de façon radiative comme nous l'avons supposé jusqu'à présent, mais il existe aussi des centres de recombinaison non-radiatifs, tels que les dislocations, fautes d'empilement. La recombinaison non radiative se fait alors par excitation des phonons. Si l'on appelle τ_R et τ_{nR} les temps caractéristiques des processus radiatifs et non-radiatifs, alors le temps caractéristique τ de décroissance de la population de paires électrons/trous est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{nR}} \quad (1.8)$$

Ce temps caractéristique est accessible par la technique de photoluminescence résolue en temps (voir la partie 2.5.3). Nous présenterons une bibliographie des excitons dans ZnO dans la partie 3.2, en discutant notamment de l'effet de la réduction de la dimensionnalité.

2.3 Propriétés mécaniques

Dans la mesure où les phonons acoustiques peuvent être décrits dans l'approximation continue par la théorie de l'élasticité, nous allons présenter dans cette partie les propriétés mécaniques de ZnO. Les propriétés purement élastiques seront tout d'abord détaillées, avant de développer les propriétés piézoélectriques.

Propriétés élastiques. Du point de vue purement élastique, *i. e.* en négligeant les effets piézoélectriques, l'anisotropie structurale de ZnO se retrouve dans la forme du tenseur des rigidités $\mathbf{C}$ liant le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ au tenseur des déformations $\bar{\epsilon}$, puisque cinq coefficients indépendants permettent de décrire les propriétés élastiques de ZnO. Nous rappelons que dans l'approximation isotrope, deux coefficients suffisent à décrire les propriétés élastiques du matériau : le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν . La réduction de 81 à 5 du nombre de coefficients du tenseur des rigidités est la conséquence d'arguments de symétrie du tenseur des contraintes, déformations, et cristallines [Mouis *et al.*(2006)]. La loi de Hooke dans le cas de ZnO s'écrit, en utilisant les notations de Voigt [Mouis *et*

	[Catti(2003)] (calculs <i>ab initio</i>)	[Jagadish(2006)] (exp.)	[Bateman(1962)] (exp.)
C_{11}	246	209	209,7
C_{12}	127	120	121,1
C_{13}	105	104	105,1
C_{33}	246	216	210,9
C_{44}	56	44	42,5
C_{66}			44,3

TAB. 1.4 – Valeurs des coefficients du tenseur des rigidités pour ZnO d'après diverses références. Toutes les valeurs sont en GPa.

al.(2006)]⁵ :

$$\bar{\sigma} = \mathbf{C}\bar{\epsilon}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

La loi de comportement ci-dessus faisant apparaître six coefficients non nuls dans le tenseur des rigidités, il nous faut donner la relation qui permet de retenir cinq coefficients indépendants : $C_{11} = C_{12} + 2C_{44}$. Les valeurs des coefficients du tenseur des rigidités sont données dans le tableau 1.4. L'anisotropie élastique de ZnO se manifeste par la différence de valeurs entre C_{11} et C_{33} , C_{12} et C_{13} , C_{44} et C_{66} . Dans les premier et dernier cas, l'écart constaté est relativement faible ; en revanche, l'écart entre C_{12} et C_{13} est important, ce qui a pour conséquence de rendre caduque dans le cas de ZnO l'approximation usuellement faite qui consiste à supposer la vitesse des ondes acoustiques indépendante de la direction de propagation de l'onde.

En ce qui concerne sa dureté, avec une valeur de 4,5 sur l'échelle des Mohs, ZnO est un matériau relativement mou, ce qui en réduit le champ d'application en mécanique.

Propriétés piézoélectriques. ZnO présente une polarisation spontanée, au même titre que les matériaux nitrures. Cette dernière peut être visualisée par l'observation de la figure 1.9 (partie de gauche), qui montre l'empilement de type AB des atomes de Zn (gris) et de O (rouge) : à l'échelle de la maille, les barycentres des charges positive et négative ne sont pas superposés, ce qui a pour effet de créer un dipôle élémentaire dirigé selon l'axe c . On qualifie cette direction de polaire, et les surfaces normales $[0001]$ et $[000\bar{1}]$, polaires elles aussi, constituent les surfaces vicinales préférentielles lors de la croissance de structures à base de ZnO [Jagadish(2006)] : nous y reviendrons dans le chapitre 2. La polarisation spontanée existe donc dans ZnO en l'absence de toute excitation externe. En outre, l'existence d'une déformation dans ZnO déplace les barycentres des charges positive et négative, donnant naissance à une polarisation piézoélectrique $\vec{P}_{piézo}$. La polarisation totale existant dans le matériau est alors $\vec{P} = \vec{P}_{spont} + \vec{P}_{piézo}$. Notons que la polarisation piézoélectrique n'est en général pas portée par l'axe

⁵L'axe c coïncide avec l'axe (Oz) du repère (Oxyz) implicitement défini lors de l'utilisation des notations de Voigt.

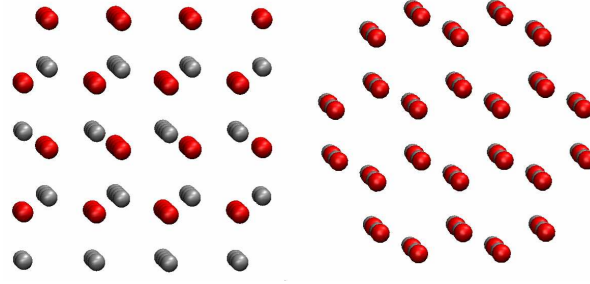


FIG. 1.9 – Vue dans la direction $[1000]$ (gauche), montrant l'empilement de type AB des atomes dans la structure wurtzite, vue de cette même structure selon la direction $[0001]$ (droite). Les atomes de Zn sont en gris, ceux de O en rouge. Les vues ont été légèrement décalées par rapport aux directions mentionnées afin de mettre les alignements des atomes en perspective.

	ZnO	GaN	AlN	InN
P_{spont}	-0.047 [Corso(1994)]	-0.034	-0.090	-0.042
e_{33}	0.96 [Jagadish(2006)]	0.73	1.46	0.97
e_{31}	-0.62 [Jagadish(2006)]	-0.049	-0.060	-0.057

TAB. 1.5 – Valeurs de polarisations spontanées théoriques et de coefficients piézoélectriques expérimentaux de ZnO [Lide(1992)] et de nitrures d'éléments III. Toutes les grandeurs sont en C/m^2 . Les valeurs concernant les nitrures d'éléments III sont issues de [Gleize(1999)] et des références contenues.

c , puisqu'elle est reliée aux éléments du tenseur des déformations par la relation générale :

$$P_{i,piézo} = \sum_{j,k} e_{ijk} \epsilon_{jk} \quad (1.10)$$

où e et ϵ sont respectivement les tenseurs piézoélectrique et de déformation du matériau. Dans le cas particulier d'une contrainte biaxiale dans le plan (0001), la polarisation piézoélectrique induite est portée par l'axe c [Bardoux(2007)]. Nous donnons dans le tableau 1.5 les polarisations spontanées et les valeurs des coefficients du tenseur piézoélectrique de ZnO comparées à celles des nitrures d'éléments III (X-N, X=Ga, Al, In). Les valeurs assez importantes de ces coefficients dans ZnO comparativement aux nitrures d'éléments III confirment le caractère fortement ionique de ZnO.

La piézoélectricité de ZnO est mise à profit dans la réalisation de nombreux dispositifs : accéléromètres [Motamedi(1987)], dynamomètres [Van Mullem(1991), Itoh(1993)], microphones [Kim(1987)]. Un autre grand champ d'applications est la génération d'ondes acoustiques de surface à partir de dispositifs qui sont des empilements formés d'une alternance de films de ZnO sur Si, quartz, saphir, diamant ou GaAs. Les structures ainsi formées sont élaborées de sorte à contrôler entre autres l'atténuation ou la vitesse de phase des ondes acoustiques de surface [Jagadish(2006)].

2.4 L'effet Raman. L'interaction électron-phonon

La notion de mode de vibration ayant été détaillée, en particulier dans ZnO, passons à la présentation de l'effet Raman. Nous ferons tout d'abord une approche classique, avant de donner une approche quantique afin de mettre en évidence le rôle joué par les électrons ainsi que l'interaction électron-phonon. Nous considérons un cristal parfait infini, le cas des systèmes de dimensionnalité réduite étant traité dans la partie 3.

Théorie classique de l'effet Raman. Considérons une onde électromagnétique plane décrite par son champ électrique écrit en notation complexe :

$$\vec{E}_{inc} = E_0 \cdot \cos(\vec{k}_{inc} \cdot \vec{r} - \omega_{inc}t) \vec{e}_{inc} \quad (1.11)$$

Lorsqu'elle pénètre dans un milieu matériel tel qu'un cristal, le champ électrique de l'onde agit sur les électrons et noyaux des atomes. En raison de leur inertie, nous négligeons l'action de $\vec{E}_{inc}$ sur les noyaux. La réponse du milieu met en jeu une polarisation électronique donnée par : $\vec{\Pi}_{el} = \varepsilon_0 \vec{\chi}_{el} \cdot \vec{E}_{inc}$ où $\vec{\chi}_{el}$ est la susceptibilité électronique du cristal. Si les noyaux ne sont pas mis en vibration par l'onde incidente, il n'empêche qu'ils possèdent un mouvement en raison de l'agitation thermique. Ce mouvement peut, pour de faibles amplitudes, être approximé comme la superposition de modes propres de vibration dans lesquels les atomes vibrent avec une pulsation Ω . Ainsi, à un mode propre de vibration est associé un champ de déplacement selon la direction i :

$$U_i = U_{0,i} \cdot \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega t) \quad (1.12)$$

$\vec{q}$ est le vecteur d'onde associé au mode propre de vibration. Ce déplacement des ions perturbe la réponse du milieu. On peut donc, en supposant de faibles déplacements des ions, traiter cette perturbation en faisant un développement limité de $\vec{\chi}_{el}$ à l'ordre un :

$$\vec{\chi}_{el} = \vec{\chi}_{el,0} + \frac{\partial \vec{\chi}_{el}}{\partial U_i} \cdot U_i + O(U_i^2) \quad (1.13)$$

où $\vec{\chi}_{el,0}$ est la susceptibilité électronique en l'absence de mode de vibration.

Si l'on réinjecte les deux équations précédentes dans l'expression de la polarisation électronique du matériau $\vec{\Pi}_{el}$, il vient après calculs :

$$\begin{aligned} \vec{\Pi}_{el} &= \varepsilon_0 \left[\vec{\chi}_{el,0} + \frac{\partial \vec{\chi}_{el}}{\partial U_i} \cdot (U_{0,i} \cdot \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega t)) \right] \cdot E_0 \cdot \cos(\vec{k}_{inc} \cdot \vec{r} - \omega_{inc}t) \vec{e}_{inc} \\ &= \underbrace{\varepsilon_0 \vec{\chi}_{el,0} \vec{E}_{inc}}_{\text{diffusion Rayleigh}} + \\ &\quad \frac{\varepsilon_0 U_{0,i} E_0}{2} \frac{\partial \vec{\chi}_{el}}{\partial U_i} \left[\underbrace{\cos((\vec{q} + \vec{k}_{inc}) \cdot \vec{r} - (\Omega + \omega_{inc})t)}_{\text{diffusion Raman Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos((\vec{q} - \vec{k}_{inc}) \cdot \vec{r} - (\Omega - \omega_{inc})t)}_{\text{diffusion Raman Stokes}} \right] \vec{e}_{inc} \end{aligned} \quad (1.14)$$

Ainsi la réponse du milieu se décompose en trois ondes électromagnétiques :

- une onde de pulsation égale à la pulsation de l'onde électromagnétique incidente. Cette onde correspond à la diffusion Rayleigh ;

- une onde de pulsation $\omega_{AS} = \Omega + \omega_{inc}$ et de vecteur d'onde $\vec{k}_{AS} = \vec{k}_{inc} + \vec{q}$. Ce processus de diffusion de l'onde incidente est appelée diffusion Raman Anti-Stokes. Il s'agit d'un phénomène non-linéaire, puisque partant de deux ondes il en apparaît une troisième de pulsation et vecteur d'onde somme des pulsation et vecteurs d'ondes des deux ondes de départ. On parle également de diffusion inélastique de la lumière⁶, en ce sens que le quantum d'énergie $\hbar\omega_{AS}$ associée à l'onde diffusée $(\omega_{AS}, \vec{k}_{AS})$ est différent de celui de l'onde incidente $(\omega_{inc}, \vec{k}_{inc})$;
- une onde de pulsation $\omega_S = \Omega - \omega_{inc}$ et de vecteur d'onde $\vec{k}_S = \vec{k}_{inc} - \vec{q}$, correspondant à la diffusion Raman Stokes. Les commentaires faits sur la diffusion anti-Stokes restent valables, en tenant cependant compte du changement de signe dans les relations donnant pulsation et vecteur d'onde de l'onde diffusée inélastiquement. Ces relations traduisent la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement respectivement.

Ainsi la diffusion Raman résulte de l'interaction entre les modes de vibration des noyaux et les électrons. L'interaction électron-phonon fera donc l'objet d'un paragraphe dédié dans cette partie. En outre, dans le processus Stokes il y a création d'un mode propre de vibration, alors qu'il y a destruction d'un phonon dans le cas anti-Stokes. Ces mécanismes étant différents, leurs contributions respectives dans la diffusion Raman sont *a priori* différentes. Or d'après l'expression 1.15 il n'en n'est rien : les termes des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes ont le même poids. C'est une lacune de l'approche classique de l'effet Raman, lacune qui sera comblée par la théorie quantique de l'effet Raman. Un autre manque de la théorie classique de l'effet Raman est l'occultation du phénomène de résonance, qui joue un rôle très important. L'approche classique que nous venons de détailler met en jeu un seul mode propre de diffusion dans la diffusion inélastique de la lumière incidente. On parle de diffusion Raman au premier ordre, ou bien de processus à un phonon. Si nous avons fait un développement limité à l'ordre deux de $\vec{\chi}_{el}$, l'interprétation de la réponse du milieu aurait mis en évidence des termes de diffusion faisant intervenir deux phonons, ainsi de suite avec l'incrémentement du développement limité de $\vec{\chi}_{el}$.

La décomposition à l'aide d'un spectromètre de la lumière diffusée par le cristal permet de séparer les diffusions Rayleigh et Raman. L'analyse des spectres Raman permet alors de mener des études physiques dans un éventail très large de domaines de la matière condensée.

Théorie quantique de l'effet Raman. L'interprétation quantique de l'effet Raman au premier ordre fait apparaître trois étapes [Loudon(1964)] :

- un photon incident d'énergie $\hbar\omega_{inc}$ excite un électron de l'état fondamental e_0 vers un état intermédiaire e_1 ;
- diffusion de l'électron excité par un phonon d'énergie $\hbar\Omega$ vers l'état e_2 ;
- retour à l'état fondamental de l'électron par émission de photon d'énergie $\hbar\omega_S$ pour un processus Stokes (création d'un phonon) et $\hbar\omega_{AS}$ pour un processus anti-Stokes (destruction d'un phonon).

La figure 1.10 illustre dans trois cas différents les étapes conduisant à un processus Raman Stokes (a), anti-Stokes (b) et Stokes en condition de résonance (c). La référence des énergies correspond au maximum de la bande de valence. Dans les cas (a) et (b), s'il y a bien conservation du vecteur d'onde au cours de chaque étape de la diffusion Raman, il n'y a pas nécessairement conservation de l'énergie : par exemple l'énergie de l'électron après absorption du photon incident est différente de celle de l'état e_1 . Il en est de même pour l'énergie de l'électron après diffusion par un phonon (état e_2). L'interprétation quantique de l'effet Raman fait donc intervenir deux états électroniques e_1 et e_2 qui sont virtuels dans le cas général. Lorsque l'état e_1 est réel, c'est-à-dire lorsque la transition $e_0 \rightarrow e_1$

⁶Par opposition à la diffusion Rayleigh, ou élastique.

est effectivement une transition entre deux niveaux électroniques du matériau⁷, la diffusion est dite résonante au photon incident. Ce cas est illustré sur la figure (c). Notons qu'il existe également la diffusion résonante au photon diffusé, dans ce cas c'est la transition $e_2 \rightarrow e_0$ qui est réelle. Les trois figures permettent de retrouver graphiquement les relations de conservation : $\hbar\omega_{inc} = \hbar\omega_S + \hbar\Omega$ pour l'énergie et $\vec{k}_{inc} = \vec{k}_S + \vec{q}$ pour le vecteur d'onde dans le cas d'un processus Stokes ; et de façon similaire $\hbar\omega_{inc} = \hbar\omega_S - \hbar\Omega$ et $\vec{k}_{inc} = \vec{k}_S - \vec{q}$ pour un processus anti Stokes. La pente des transitions $e_0 \rightarrow e_1$ et $e_2 \rightarrow e_0$ est respectivement $\pm\hbar c$, alors que la pente de la transition $e_1 \rightarrow e_2$ est $\hbar v_{ac}$ pour un mode acoustique : ainsi dans la réalité, les étapes d'absorption et d'émission de photon se font de façon directe. Dans toute la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux processus Stokes (création d'un phonon). La théorie des perturbations dépendant du temps, au troisième ordre⁸, permet de calculer la

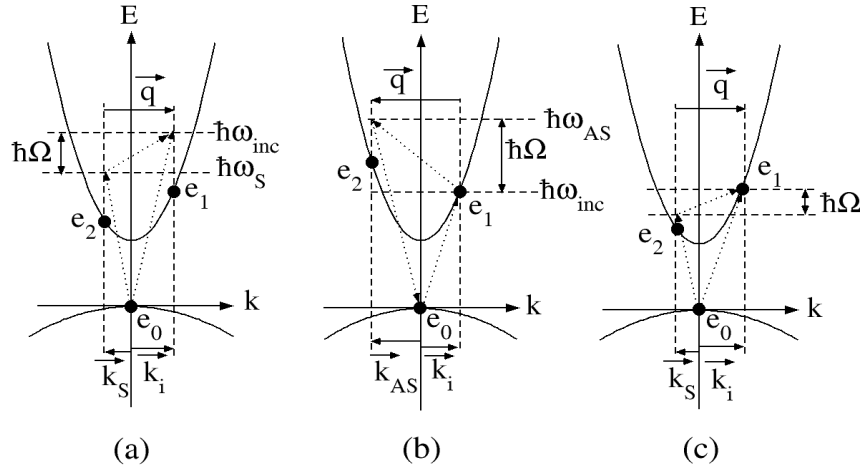


FIG. 1.10 – (a) Processus Raman Stokes à un phonon en condition non résonante ; (b) Processus Raman anti-Stokes à un phonon en condition non résonante ; (c) Processus Raman Stokes à un phonon en condition de résonance au photon incident.

probabilité du mécanisme décrit par la figure 1.10 par unité de temps et de volume [Loudon(1964)] :

$$\mathcal{P} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{e_0, e_1, e_2} \frac{\langle e_0 | H_{e-photon} | e_2 \rangle \langle e_2 | H_{e-phonon} | e_1 \rangle \langle e_1 | H_{e-photon} | e_0 \rangle}{[\hbar\omega_S - (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)] [\hbar\omega_{inc} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)]} \right|^2 \times \delta(\hbar\omega_S - \hbar\Omega - \hbar\omega_{inc}) \quad (1.15)$$

où ε_i , est l'énergie de l'état électronique e_i . La probabilité précédente montre une sommation cohérente sur tous les états électroniques, ce qui peut donner lieu au phénomène d'interférences Raman [Cazayous(2002)]. La probabilité de diffusion Raman présente une divergence lorsqu'un facteur du dénominateur de l'équation 1.15 s'annule, c'est-à-dire dans les conditions de résonance au photon diffusé ($\hbar\omega_S = \varepsilon_2 - \varepsilon_0$) ou au photon incident ($\hbar\omega_{inc} = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$). La somme sur tous les états électroniques se réduit alors à un seul terme dominant, les autres étant négligeables. En réalité, il faut prendre en compte des termes d'amortissements dans les transitions $e_0 \rightarrow e_1$ et $e_2 \rightarrow e_0$ de sorte que

⁷Cette condition peut être réalisée pour un photon incident d'énergie égale au gap du matériau, ou bien d'énergie égale à celle d'un niveau localisé dans le gap ; celui-ci pouvant être dû à un défaut.

⁸L'ordre zéro est la propagation d'une onde, l'ordre un l'absorption (création d'une paire électron-trou) ou l'émission (recombinaison d'une paire électron-trou), l'ordre deux la diffusion Rayleigh.

la probabilité ne diverge pas mais présente une exaltation.

Il apparaît d'après le numérateur de l'expression 1.15 que dans le processus de diffusion intervient l'hamiltonien d'interaction entre les électrons et les phonons. Nous allons présenter au paragraphe suivant les différentes interactions électron-phonon.

L'interaction électron-phonon. Dans les matériaux ioniques, l'interaction électron-phonon met en jeu principalement deux mécanismes différents [P. Y. Yu(1987)] :

- par une modification du diagramme de bande. Le potentiel périodique vu par les électrons est modifié au passage de l'onde mécanique, ce qui entraîne une modulation de l'énergie des électrons. Ce type d'interaction électron-phonon est appelé potentiel de déformation.
- le champ rayonné par les phonons LO interagit sur les électrons. Ce type de mécanisme, qui n'a pas son équivalent pour les matériaux non polaires, est appelé interaction Fröhlich.

Dans le mécanisme de type potentiel de déformation (figure 1.11), le déplacement des atomes de la maille se traduit par une déformation décrite par la théorie de l'élasticité sous la forme d'un tenseur de rang deux noté $\bar{\epsilon}$. Considérons un volume élémentaire du cristal. Les éléments diagonaux de $\bar{\epsilon}$ repré-

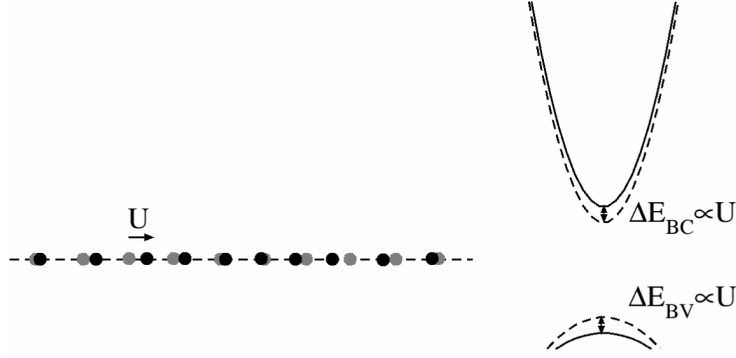


FIG. 1.11 – Illustration du mécanisme de type potentiel de déformation acoustique dans le cas unidimensionnel. Pour une déformation statique (atomes en noir, l'équilibre correspond aux atomes en gris), le décalage des énergies des bandes de valences ΔE_{BV} et de conduction ΔE_{BC} est linéarisé par rapport à la déformation. La généralisation au cas tridimensionnel fait intervenir la variation de volume de la maille.

sentent les variations de longueur selon les trois directions de l'espace et les éléments non diagonaux représentent les variations d'angle de ce volume. Le potentiel périodique est modulé si les distances interatomiques varient : l'interaction de type potentiel de déformation concerne principalement les modes longitudinaux faisant les termes diagonaux de $\bar{\epsilon}$. Plus précisément, il est possible de montrer que l'hamiltonien d'interaction est proportionnel à la variation relative de volume donnée par la trace de $\bar{\epsilon}$. Cette dernière étant égale à l'opérateur divergence appliqué au vecteur déplacement $\vec{U}$ associé au phonon, nous écrirons : $H_{e-phonon}^{pot.déf} = V_{e-phonon} div(\vec{U})$ [Stroscio(2001)]. Notons que cette dernière expression a été établie pour une déformation statique homogène [Pikus(1960)]. La constante $V_{e-phonon}$ est appelée potentiel de déformation de phonon acoustiques. Cette dernière précision vient de ce que nous avons considéré le cas d'un phonon acoustique dans la description ci-dessus. Un phonon optique module également la périodicité du réseau cristallin, ce qui se traduit par une interaction potentiel de déformation de phonon optique [P. Y. Yu(1987)].

L'interaction Fröhlich, est distincte notamment de l'interaction type potentiel de déformation de

par sa longue portée [P. Y. Yu(1987)]. Dans les matériaux fortement ioniques tels que les nitrures d'éléments III ou ZnO, on observe une exaltation du signal Raman des modes LO en résonance, ce qui traduit la prédominance du mécanisme de type Fröhlich dans ces conditions.

Notons qu'il existe d'autres types d'interaction électron-phonon, comme l'interaction piézoélectrique : pour un matériau non centro-symétrique, comme ZnO, le passage d'une onde acoustique entraîne un champ de déformation dans le cristal, une polarisation piézoélectrique apparaît dans ce dernier. Cette polarisation interagit alors avec les électrons. À titre d'analogie, l'interaction piézoélectrique est aux phonons acoustiques ce que l'interaction Fröhlich est aux phonons optiques : un couplage entre électrons et phonons *via* leur champ électrique associé.

Règles de sélection. D'après l'expression 1.15, si $\frac{\partial \vec{\chi}_{el}}{\partial U_i} = 0$, alors la réponse du milieu se réduit à la diffusion Rayleigh. Parmi les modes propres donnés par la théorie des groupes (voir 2.1), seuls présentent une activité Raman ceux qui modulent la susceptibilité des électrons. Cette condition nécessaire constitue une règle de sélection imposée par la structure cristalline. Par exemple, nous avons dit plus haut que les modes de symétrie B_1 sont Raman inactifs, car pour ces modes : $\frac{\partial \vec{\chi}_{el}}{\partial U_{i,B_1}} = 0$. La condition est nécessaire, mais non suffisante : il se peut que des modes Raman actifs ne contribuent pas à la diffusion Raman. Ce sont les règles de sélection basées sur la géométrie de l'expérience qui permettent de lever cette indétermination [Gleize(1999), Loudon(1964)]. Notons que les modes B_1 bien qu'inactifs en Raman peuvent néanmoins être observés lorsque la symétrie du réseau par toute translation dans l'espace est rompue : c'est par exemple le cas pour des échantillons dopés, intentionnellement ou non, suite à leur synthèse [Manjón(2005)].

Ordres de grandeurs. Conséquences. Après avoir présenté de façon formelle l'effet Raman et avant d'en donner les aspects instrumentaux, attachons-nous à donner quelques ordres de grandeurs et leurs conséquences.

L'ordre de grandeur du vecteur d'onde des phonons dans un cristal de dimension typique $L \simeq 1$ mm est donné par $q \sim \pi/L$. Le vecteur d'onde de bord de la première zone de Brillouin, par exemple dans la direction ΓA , est donné par $q_{ZB} = \pi/c$, avec c donné dans le tableau 1.1. Ainsi nous avons $q/q_{ZB} \simeq c/L \simeq 10^{-7}$: les modes propres sondés en spectrométrie Raman sont donc situés en centre de zone de Brillouin. Même pour un cristal nanométrique $L \simeq 5$ nm⁹, le rapport précédent vaut 0.02 : les modes restent très proches du point Γ .

Pour une lumière incidente située dans le domaine visible ($\lambda = 500$ nm) se propageant dans un milieu d'indice voisin de un, l'énergie associée est $E_i \simeq 2.48$ eV. Le quantum d'énergie associé à un mode LO, le plus haut en énergie, est de 72 meV. En outre, sur 10^9 photons incidents, un seul sera diffusé inélastiquement. L'observation de spectres Raman nécessite donc une instrumentation d'une haute résolution et d'une grande sensibilité : nous détaillerons ce point dans la partie 2.5.2.

2.5 Moyens expérimentaux d'investigation

2.5.1 Synthèse des nanoparticules

En raison du lien étroit entre morphologie et propriétés des nanoparticules, la connaissance de la synthèse des nanoparticules que nous étudions dans ce travail est de toute première importance. Avant

⁹qui est la taille typique des systèmes que nous étudions.

de décrire celle-ci, nous allons présenter quelques méthodes de synthèse de nanostructures de ZnO, ce qui nous permettra de mettre en avant les spécificités de la méthode d'élaboration de nanoparticules par chimie douce.

Les procédés de synthèse de nanostructures de ZnO reposent sur deux approches. La première d'entre elles, dite top-down, consiste à décomposer un matériau massif afin d'en former des objets de dimensions nanométriques. Citons les méthodes physiques d'ablation laser [Zeng(2005)], le sputtering [Duc(2001)] et l'électrodéposition [Garcia-Miquel(2003)]. Les approches de type top-down permettent de synthétiser des nanostructures de ZnO dont au moins une des tailles caractéristiques est de l'ordre de la centaine de nanomètres, voire quelques dizaines de nanomètres. De plus, l'appareillage utilisé dans les méthodes top-down est relativement lourd. La deuxième approche, dite bottom-up, consiste à faire croître des nanostructures à partir d'entités de départ, par exemple par réduction de sels métalliques [Leslie-Pelecky(1996)], ou la décomposition de précurseurs inorganiques [Park(2004)-Nat. Mat.]. L'approche bottom-up privilégie donc des méthodes chimiques, faciles à mettre en œuvre et permettant d'obtenir des objets de tailles ultimes (2-3 nm). Une caractéristique des méthodes chimiques est l'intervention, lors de l'élaboration des nanostructures, de molécules, ou ligands, jouant le rôle de stabilisants. Les objets ainsi synthétisés sont des systèmes hybrides constitué d'un cœur fait du matériau à l'état solide, et d'une coquille faite des ligands. La coordination des ligands sur la nanostructure met en jeu plusieurs types de mécanismes [Pagès(2007)].

Les méthodes d'élaboration permettent d'obtenir des nanostructures de ZnO de formes très variées : bâtonnets [Vayssières(2003)], tubes [H. Yu(2005)], peignes [Ga(2002)], hélices [Gao(2004)]. S'il est clair que les propriétés physiques des nanostructures dépendent de leur forme, l'originalité des systèmes hybrides décrits ci-dessus réside dans la présence des ligands sur la surface des nanostructures. Cet effet des ligands vient s'ajouter à l'effet de la surface, en raison d'une proportion majoritaire du nombre d'atomes de surface dans des objets de taille nanométrique.

La réaction de formation de nanostructures de ZnO étudiées dans ce travail est une hydrolyse contrôlée du précurseur organométallique, le dicyclohexylzinc de formule brute $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$, en présence de ligands. Les ligands sont des amines primaires et/ou des acides carboxyliques. Leur ajout dans la solution permet de contrôler les paramètres morphologiques des nanostructures [Monge(2003), Kahn-Adv. Func. Mat.(2005)]. Les objets obtenus sont typiquement ceux montrés par les images obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure 1.12. L'organisation bidimensionnelle des nanostructures est visible. Ces dernières présentent la particularité d'être facettées, ayant la forme de prismes droits à base hexagonale (voir le cliché en microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) de la figure 1.12). Deux longueurs interviennent donc pour caractériser les nanostructures : leur hauteur H et leur diamètre D . Lorsque $D=H$ (respectivement $D<H$ et $D>H$), nous parlerons de nanoparticules (respectivement nanobâtonnets et nanodisques). D'après le cliché METHR (figure 1.12), les nanostructures sont monocristallines. De plus, leurs clichés de diffraction des rayons X montrent les pics caractéristiques de la structure würtzite [Kahn-Adv. Func. Mat.(2005)]. L'axe c est perpendiculaire à la base des nanoparticules. Les tailles typiques obtenues varient entre 2.3 nm et 8.1 nm pour les nanoparticules, et vont jusqu'à 17.1 nm de long par 3.0 nm de diamètre pour des nanobâtonnets [Monge(2003), Kahn-Adv. Func. Mat.(2005)]. La dispersion en taille peut être estimée par l'écart-type relatif, rapport entre l'écart-type de la distribution en taille des nanoparticules et leur taille moyenne. Ce rapport est d'environ 0.3. Les diamètres, hauteurs et leurs écart-types respectifs ont été mesurés de la façon suivante [Pagès(2007)] : à partir d'une image obtenue par microscopie électronique en transmission des nanoparticules, on sélectionne un échantillon d'environ 200 nanoparticules dont on modélise la distribution en taille par une gaussienne de laquelle on extrait la valeur moyenne et l'écart-type. En ce qui concerne la mesure de la hauteur des nanoparticules, une microtomie est effec-

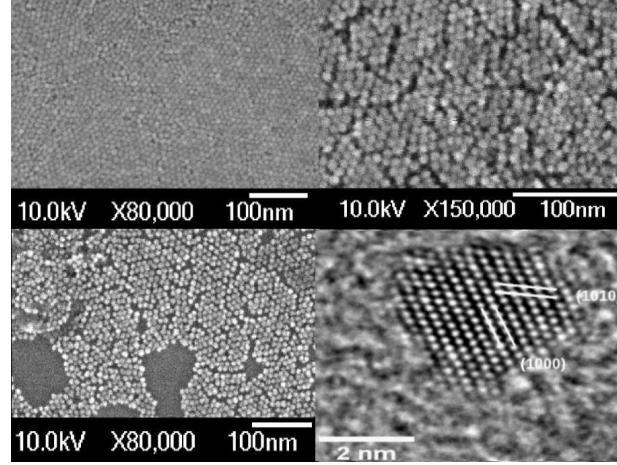


FIG. 1.12 – Images MEB des nanoparticules. En bas à droite : image METHR d'une nanoparticule de ZnO.

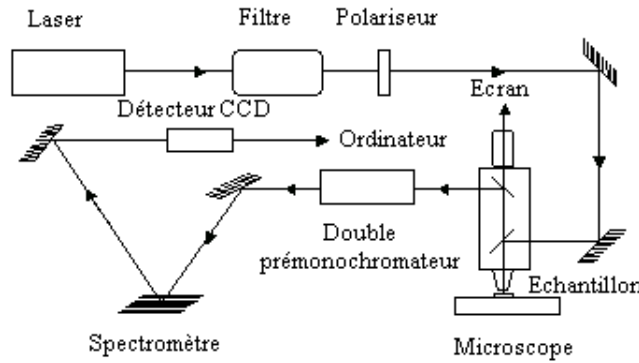
tuée afin d'obtenir une vue en coupe des nanoparticules par microscopie électronique en transmission.

Il a été montré par des études de résonance magnétique nucléaire [Pagès(2007)] ainsi que par spectroscopie de photoluminescence [Kahn(2006)] que les ligands sont préférentiellement coordonnés sur les surfaces latérales non polaires de la nanoparticule. Ils modifient donc les propriétés de surface, de vibration et d'émission des nanoparticules. Nous discuterons de ces points dans les chapitres consacrés respectivement aux modes optiques et aux excitons dans les nanoparticules.

2.5.2 Spectroscopie Raman

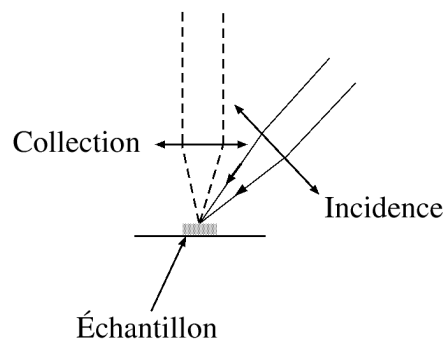
La figure 1.13 montre l'appareillage typique permettant l'acquisition de spectres Raman. La lumière incidente est issue d'un laser puis filtrée par un monochromateur à prismes afin d'éliminer les raies plasma. Après alignement optique, la lumière est focalisée par un objectif de microscope sur l'échantillon. La lumière diffusée suit le même trajet que la lumière incidente, au moins au niveau de l'ensemble échantillon+objectif, on parle de configuration de rétrodiffusion : $\vec{k}_{inc}$ et $\vec{k}_d$ sont antiparallèles.

La lumière diffusée est dirigée vers un système de dispersion constitué de deux prémonochromateurs à réseau, et d'un spectromètre à réseau. Il y a donc trois étages de dispersion, ce qui permet la séparation des raies relatives aux diffusions Rayleigh et Raman. Afin d'augmenter la réjection de l'appareil (sa capacité à éliminer la diffusion Rayleigh), il est possible d'utiliser parfois cinq étages de dispersion [Courty(2005)]. La détection du signal Raman s'effectue à l'aide d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. La résolution typique d'un spectromètre Raman est $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$, ce qui est plusieurs fois inférieur à la résolution donnée par l'autre technique de mesure de fréquences de phonons, la diffusion inélastique de neutrons [Dove(1993)]. Cette dernière présente l'avantage de sonder les branches de dispersion dans la zone de Brillouin, contrairement à la diffusion Raman qui est limitée aux modes de centre de zone. Cette limitation intrinsèque ne constitue pas un obstacle majeur dans le cas où, comme pour ZnO, le matériau étudié présente des courbes de dispersion assez plates. D'autres éléments de comparaison entre les deux techniques peuvent être trouvés dans la référence [Dove(1993)]. Signalons que la spectrométrie Raman permet d'étudier des systèmes très divers (poudres, liquides, couches ...) et en un temps d'acquisition très faible (quelques secondes à quelques minutes en détection multica-

FIG. 1.13 – *Dispositif expérimental typique de spectroscopie Raman en configuration micro.*

nal). C'est une technique non invasive, rapide, et qui ne nécessite pas de préparation préalable des échantillons.

En sus du dispositif expérimental d'un spectromètre Raman décrit par la figure 1.13, nous disposons d'un appareillage permettant d'éclairer les échantillons sous incidence oblique ($\simeq 30^\circ$), comme le schématise la figure 1.14. Cet appareillage équipe le spectromètre Raman T64000 de Horiba-Jobin-Yvon, destiné à étudier les basses fréquences. Un miroir escamotable permet de passer de la configuration de rétrodiffusion à la configuration en incidence oblique. L'avantage de cette dernière est que la réflexion du faisceau incident sur l'échantillon, supposé globalement plan, n'est pas collectée par l'objectif de microscope. Cela a pour effet d'augmenter la réjection de l'appareil et donc de visualiser des spectres démarrant à très basse fréquence. La mise en œuvre de l'incidence oblique est par contre un peu plus alourdie par rapport à la rétrodiffusion. En effet, il faut ajuster séparément la mise au point sur l'échantillon et celle de l'objectif de microscope réalisant la collection de la lumière diffusée. Les deux images à superposer faisant de l'ordre de $10 \mu\text{m}^2$, ce réglage est relativement fin à effectuer.

FIG. 1.14 – *Configuration en incidence oblique. L'angle entre faisceau incident (trait plein) et faisceau diffusé (tirets) fait environ 30° .*

2.5.3 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

La figure 1.15 illustre une expérience de photoluminescence résolue en temps (PLRT). Un laser continu (puissance utilisée 6.5 W, longueur d'onde 532 nm) pompe optiquement l'oscillateur titane-saphir Ti : Sa. Le milieu amplificateur est un cristal de saphir dopé aux ions Titane Ti^{3+} . Ce cristal possède une large bande d'absorption centrée à 500 nm et une bande de fluorescence centrée à 880 nm.

La réalisation d'impulsions nécessite d'une part la superposition des différents modes de la cavité

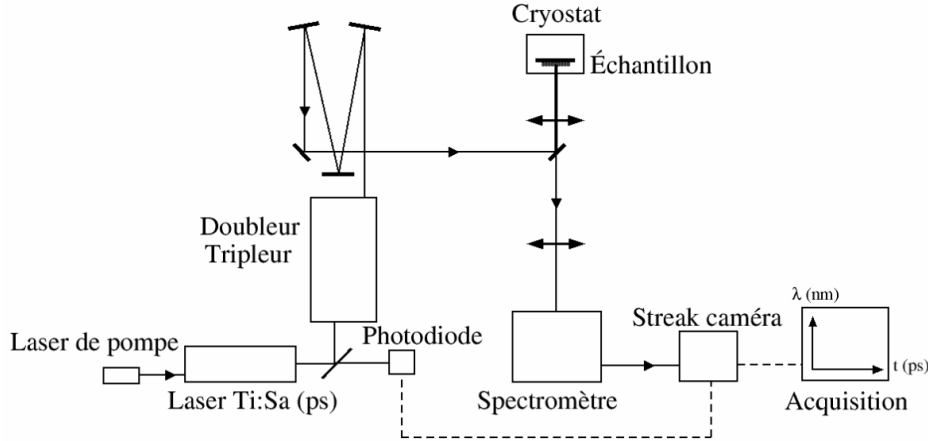


FIG. 1.15 – Schéma de l'expérience de photoluminescence résolue en temps. Les pointillés indiquent une connexion électronique entre blocs. Les traits pleins représentent la marche des rayons lumineux.

de l'oscillateur Ti : Sa, ce qui est optimal, compte-tenu de leur gain important, autour du maximum de la bande de fluorescence du cristal de saphir. Il faut d'autre part une relation de phase entre ces différents modes. Le blocage de mode se fait par effet Kerr optique qui utilise la variation non linéaire de l'indice optique du cristal pour synchroniser les modes de la cavité [Didier(2004)]. L'oscillateur peut fonctionner suivant deux régimes : picoseconde ou femtoseconde. Nous avons utilisé le premier régime, dans lequel les impulsions font 2 ps de large avec un taux de répétition de 80 MHz. Les impulsions d'une puissance de $\simeq 1$ W, sont accordables entre 680 nm et 1000 nm grâce à un filtre interférentiel de Lyot.

Afin d'accéder aux transitions optiques de ZnO situées dans le proche UV (~ 350 nm), les impulsions sont doublées puis triplées en fréquence. Le doublage de fréquence utilise la susceptibilité d'ordre deux d'un cristal de triborate de lithium (LBO). À partir d'une onde de pulsation ω , une onde de pulsation 2ω est générée. Afin d'obtenir une intensité du faisceau doublé non nulle, il est nécessaire d'utiliser un cristal biréfringent pour satisfaire la condition d'accord en phase des vecteurs d'onde [Didier(2004)] : $\vec{k}_{2\omega} = \vec{k}_{\omega}$. Le triplage de fréquence est réalisé à l'aide d'un cristal de β -borate de baryum : à partir des ondes ω et 2ω , une onde de pulsation somme 3ω est générée. Il faut là aussi satisfaire une condition d'accord en phase. Il faut en outre superposer temporellement et spatialement les ondes ω et 2ω . La superposition temporelle est réalisée au moyen d'une ligne à retard (non représentée).

Le faisceau triplé est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de focale 95 mm. La taille du spot est de $30 \mu\text{m}$. L'échantillon est collé sur le doigt froid d'un cryostat refroidi à l'hélium gazeux et dans lequel règne une pression d'environ 10^{-6} bar. L'hélium gazeux permet d'atteindre des températures de 10 K. Afin d'accéder à des température inférieures, il faudrait refroidir à l'hélium liquide.

La luminescence de l'échantillon est collectée puis ses composantes spectrales sont séparées par un spectromètre dont le réseau comporte 600 traits/mm. Elles sont ensuite envoyées à l'entrée d'une caméra à balayage de fente (ou streak caméra). Lorsqu'une impulsion entre dans la streak caméra, elle est focalisée sur une photocathode qui va générer un flux d'électrons proportionnel au flux de photons reçu en fonction du temps. Ces électrons vont être accélérés puis déviés horizontalement par des plaques défectrices. La déviation des électrons se fait périodiquement à la même fréquence que celle du laser Ti : Sa ; la synchronisation entre ce dernier et la streak caméra est réalisée par une photodiode rapide. Les électrons ainsi déviés frappent un écran de phosphore qui luminesce et dont le signal est détecté par une caméra CCD. Au final, une impulsion donne une trace horizontale sur le CCD représentant l'évolution en fonction du temps de l'intensité de l'impulsion. L'axe vertical du CCD est utilisé afin de permettre l'enregistrement des traces de chacune des impulsions composant le spectre de la lumière émise par l'échantillon. On obtient donc au final une image 3D comprenant le temps en abscisse, la longueur d'onde en ordonnée et l'intensité reçue par le CCD codée en couleurs. La calibration temporelle de la streak caméra est de 2.5 ps/px. La calibration spectrale du spectromètre est réalisée à l'aide des raies d'une lampe à vapeur de mercure.

3 La réduction de la dimensionnalité : du cristal massif aux nanoparticules

3.1 Confinement des phonons

Aspects théoriques. Nous avons déjà commencé à parler de l'effet de la réduction de la dimensionnalité sur les phonons dans la partie 2.4 dans le paragraphe *ordres de grandeur*. Le vecteur d'onde sondé est donné par $q \sim \frac{\pi}{L}$ dans une direction caractérisée par sa longueur L. Pour un cristal parfait, $L \rightarrow +\infty$ de sorte que l'on retrouve le fait que seuls sont observables les modes de centre de zone ($\vec{q} = \vec{0}$). La réduction de la dimensionnalité, au moins dans une direction, impose que L est fini. Par conséquent, les modes hors du centre de zone de Brillouin sont activés : on sonde les branches du diagramme de dispersion. Il faut alors distinguer les effets sur les modes optiques et sur les modes acoustiques. Pour les modes optiques les courbes de dispersion étant plates sur une large partie de la zone de Brillouin (voir figure 1.7), il n'y a pas de modification notable du comportement des modes, au moins en terme de fréquence. Ceci est vrai pour les modes confinés, *i. e.* ceux présentés jusqu'à présent. Nous verrons au chapitre 3 qu'il existe d'autres types de modes, dits de surface, présentant une dispersion importante vis-à-vis de la taille des nanoparticules. Concernant les modes acoustiques, ces derniers ayant une fréquence nulle au centre de zone de Brillouin, ils sont inobservables en théorie en spectrométrie Raman dans le cas d'un cristal massif. Dans la pratique, cette affirmation doit être nuancée : par la loi conservation du vecteur d'onde, le vecteur d'onde activé peut être non nul pour une configuration expérimentale donnée, ce qui permet l'observation des modes acoustiques dans des matériaux massifs, notamment par la technique de spectrométrie Brillouin. L'activation de vecteurs d'onde non nuls dans un objet de dimensionnalité réduite va donc rendre possible leur observation. La relation entre la fréquence des modes acoustiques, ω_{ac} , et q étant linéaire sur une grande partie de la zone de Brillouin (voir figure 1.7), nous avons $\omega_{ac} = v_{ac}q = v_{ac}\frac{\pi}{L}$, où v_{ac} désigne la vitesse de l'onde acoustique. Ainsi, ω_{ac} est proportionnelle à $1/L$ ce qui constitue un résultat que nous aurons l'occasion de commenter au chapitre 3.

Ainsi la réduction de la dimensionnalité affecte les modes propres de vibration en permettant d'explorer la première zone de Brillouin. Néanmoins, gardons toujours à l'esprit les ordres de grandeur que

nous avons donnés précédemment : même si l'on active des modes de vecteur d'onde non nul, ceux-ci restent tout de même très proches du centre de zone Γ .

Contexte bibliographique : modes optiques... Du point de vue de la littérature, le confinement des phonons a été étudié et les résultats sont sujets à débat. D'un côté, M. Rajalakshmi *et al.* ont trouvé que le mode $A_1(LO)$ voit sa fréquence diminuer de 4 cm^{-1} lorsque la taille des nanoparticules passe de 8.5 nm à 4 nm [Rajalakshmi(2000)]. D'un autre côté, S. L. Zhang *et al.* ont montré dans une étude portant sur des nanoparticules de ZnO de tailles comprises entre 5.7 nm et 400 nm que ni la fréquence du mode $A_1(LO)$, ni celle du mode E_2 ne présentent un décalage en fonction de la taille des nanoparticules [Zhang(2006)]. K. A. Alim *et al.* a étudié l'origine du possible décalage des modes optiques lorsque l'on fait varier la taille des nanoparticules. Les raisons invoquées sont [Alim(2005)] :

- le confinement des phonons ;
- l'échauffement des nanoparticules par absorption de la lumière incidente. Ceci vaut pour des expériences Raman en conditions de résonance ;
- la localisation des phonons par des défauts, d'autant plus que des matériaux à l'échelle nanométrique présentent davantage de défauts qu'à l'état massif.

Ces travaux montrent qu'hors résonance (longueur d'onde incidente 488 nm), la température des échantillons varie peu quelle que soit la puissance reçue par l'échantillon. En revanche, lorsque le matériau absorbe les photons incidents, il se produit un échauffement important des nanoparticules qui entraîne une diminution de la fréquence du mode $A_1(LO)$. Pour une taille de spot du faisceau incident proche de celle que nous utilisons (de l'ordre de $1.6 \mu\text{m}^2$), la fréquence du mode $A_1(LO)$ s'abaisse de 14 cm^{-1} lorsque la puissance reçue par les nanoparticules varie de 0.2 à 10 mW. Cet effet colossal est dû au conditionnement des nanoparticules : lorsque celles-ci se présentent à l'état de poudres de grains micro-métriques, une fine épaisseur d'air entoure chaque grain, ce qui constitue autant d'isolants thermiques et empêchent l'évacuation de la chaleur¹⁰. Suite au travail expérimental de K. A. Alim *et al.*, il est intéressant de remarquer que les expériences pour lesquelles un décalage observé a été attribué à l'effet du confinement [Rajalakshmi(2000)] ont été effectuées en résonance (longueur d'onde incidente 363.8 nm), alors que celles pour lesquelles il n'y a pas de décalage observé [Zhang(2006)] ont été réalisées hors résonance (longueur d'onde incidente 515 nm ou 633 nm). Nous avons cherché à savoir si les effets de puissance mis en évidence par K. A. Alim *et al.* étaient quantitativement reproduits à partir de nos échantillons : ceci a été confirmé en ce qui concerne des poudres. En revanche, les mêmes études menées sur des nanoparticules déposées sur un substrat de silicium fonctionnalisé (voir la partie 2.2.1. du chapitre 2), ont mis en évidence un abaissement faible de 1 cm^{-1} pour une puissance allant de 0.1 mW à 10 mW. Lorsque les nanoparticules sont déposées sur un substrat fonctionnalisé, nous observons une bien meilleure organisation qu'à l'état de poudres, permettant ainsi une bonne relaxation thermique. Dans la mesure où nous cherchons à mettre en évidence des décalages faibles sur des modes de vibration, il est important de s'affranchir des effets de la puissance afin de ne pas fausser nos interprétations. Par conséquent, nous avons soit opté pour des conditions expérimentales hors résonance, soit en résonance mais en travaillant à une puissance suffisamment faible pour s'affranchir des effets d'échauffement¹¹.

Une autre conséquence importante de la réduction de la dimensionnalité est la possibilité d'observer des phonons optiques localisés à la surface des nanoparticules. Ces modes présentent d'une part un caractère évanescent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, et d'autre part ils ont un caractère propagatif dans la direction parallèle à la surface. Les fréquences permises pour ces modes se

¹⁰C'est finalement le principe du double vitrage reproduit à l'échelle nanométrique, avec bien plus que deux épaisseurs, faisant penser à un mille feuilles thermique.

¹¹après une étude préalable afin de déterminer le seuil d'échauffement des nanoparticules

situent dans la région entre la séparation des modes TO et LO, soit entre 413 cm^{-1} et 575 cm^{-1} pour ZnO. Rappelons que dans le cas d'une interface entre deux matériaux, le caractère propagatif, quasi-confiné ou bien d'interface du mode, dépend du signe du produit des fonctions diélectriques de chacun des matériaux, ainsi que de leur recouvrement [Gleize(1999)]. Une approche théorique des modes d'interface ou de surface dans des structures würtzite repose sur la généralisation du modèle développé par R. Loudon (partie 2.1). Le principe général de cette approche consiste à résoudre les équations de Maxwell avec comme conditions aux limites la continuité de la composante parallèle à l'interface du champ électrique et de la composante normale du déplacement électrique [Stroscio(2001)]. Le chapitre 3 de ce manuscrit propose l'application du modèle du continuum diélectrique aux nanoparticules de ZnO, en situant l'intérêt d'une telle étude dans le contexte bibliographique.

...et modes acoustiques. En ce qui concerne les modes acoustiques dans des nanoparticules, H. Lamb a calculé les modes propres de sphères faites d'un matériau homogène et isotrope, les conditions aux limites étant celles de sphère libre [Lamb(1882)]. La fréquence des modes propres est inversement proportionnelle à la taille de la sphère. Cette loi est très bien vérifiée expérimentalement, dans le cas de sphères micrométriques [Kuok(2003)], nanométriques [Verma(1999)] libre ou en matrice [Saviot(1998)]. Dans ce dernier cas, les conditions aux limites imposent un déplacement nul à la surface. Concernant le matériau ZnO, seuls H. K. Yadav *et al.* [Yadav(2006)] ont étudié le confinement des phonons acoustiques dans des nanoparticules de ZnO. Dans la mesure où nous ferons une analyse quantitative des résultats présentés dans ce papier, nous renvoyons le lecteur à la partie 2.1.1.4. du chapitre 2 de ce manuscrit.

3.2 Confinement des excitons

Luminescence UV de ZnO. La luminescence du matériau ZnO massif est principalement observée dans deux domaines : l'UV et le vert. D'autres bandes de luminescence sont parfois observées, comme par exemple dans le bleu [Fang(2004)] (2.88 eV - 430 nm) ou dans le jaune (2.2 eV - 564 nm) [Jagdish(2006)], attribuées respectivement à un niveau de zinc interstitiel et à niveau de lithium venant du dopage p de ZnO. La partie UV du spectre de luminescence ($\sim 3.36 \text{ eV}$ - 369 nm) correspond à l'exciton ; tandis que la luminescence verte (2.5 eV - 496 nm) est attribuée à des défauts tels que des oxygène ou zinc vacants.

La luminescence excitonique est *a priori* riche, si l'on considère l'ensemble des transitions optiques possibles : exciton libre, lié à un donneur/accepteur neutre/ionisé, ou autre. Les spectres de luminescence font donc souvent apparaître dans la région de l'exciton des bandes larges reflétant ces transitions diverses. Dans ce contexte, l'évolution du spectre de luminescence en fonction de la température apporte des informations précieuses. La variation de l'énergie $E(T)$ d'une transition en fonction de la température suit la loi de Varshni [Varshni(1967)] :

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{\theta_D + T} \quad (1.16)$$

où θ_D est la température de Debye du matériau, et α un coefficient. Il est possible d'observer un écart à la loi de Varshni à basse température, en raison de la localisation de l'exciton sur une impureté : l'énergie de recombinaison est alors abaissée. Lorsque la température augmente et atteint $\sim 80 \text{ K}$, l'énergie d'agitation thermique est suffisante pour libérer l'exciton : les transitions observées ont une énergie plus élevée, cependant que l'intensité de la bande associée à l'exciton lié diminue au profit de celle de l'exciton libre. Lorsque la température augmente, l'énergie de recombinaison suit la loi de

Varshni et le pic de luminescence correspond à celui de l'exciton libre [Fu(2007), Fonoberov(2006)]. Un tel comportement mène à un graphe $E(T)$ en forme de S, d'où le nom de « S-shape ».

Pour des tailles de l'ordre de 2 à 4 fois le rayon de Bohr de l'exciton, *i. e.* pour des nanoparticules de taille inférieure à 8 nm de diamètre, les effets de confinement quantique sont susceptibles d'être observés. Le confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace se traduit par un accroissement des niveaux d'énergie de l'exciton d'une quantité proportionnelle à $1/\bar{R}^2$, où $\bar{R}$ est le rayon moyen de la nanoparticule [Fu(2007)]. Si la spectroscopie de photoluminescence permet l'observation du confinement quantique, la spectroscopie d'absorption n'en demeure pas moins la technique la plus adaptée. Ainsi, J. G. Lu *et al.*, dans une étude expérimentale combinant les deux techniques, ont mis en évidence une augmentation de l'énergie de recombinaison de l'exciton libre lorsque la taille des nanoparticules de ZnO diminue [Lu(2006)]. En plus de cette étude, le confinement de l'exciton a été mis en évidence par photoluminescence pour des nanoparticules de tailles comprises entre 5.7 nm et 27.4 nm [Fu(2007)] ; de même qu'entre 3.5 nm et 12 nm [Cheng(2006)]. Dans ce dernier cas, le spectre Raman résonant des nanoparticules montre une exaltation du phonon $A_1(LO)$ lorsque la taille des nanoparticules diminue. Le gap de ZnO augmente en raison du confinement quantique, de sorte qu'il se produit une résonance au photon diffusé dans le processus Raman (paragraphe 2.4). Du point de vue théorique, V. A. Fonoberov *et al.* ont étudié le confinement de l'exciton libre (FX), lié à une impureté ionisée donneuse (D^+ , X) ou acceptrice (A^- , X) pour des nanoparticules de 2 à 6 nm de diamètre [Fonoberov(2004)]. Le résultat intéressant de ce travail concerne l'émission du complexe (A^- , X) : elle se situe 100 à 200 meV en dessous de celle du FX, contre 20 à 60 meV pour le complexe (D^+ , X). De plus, le temps de vie radiatif du complexe (A^- , X) est un à deux ordres de grandeur supérieur à celui associé au FX ou au complexe (D^+ , X). Ces résultats donnent donc une méthode simple de reconnaissance de luminescence due à un défaut accepteur, d'une part grâce à l'énergie de recombinaison, d'autre part grâce au temps de vie radiatif, auquel on peut remonter grâce à des expériences résolues en temps. Afin de savoir si ces calculs sont vérifiés expérimentalement, ces mêmes auteurs ont étudié la photoluminescence de deux nanoparticules faisant 20 nm et 4 nm de diamètre [Fonoberov(2006)]. Les énergies de recombinaison des complexes (A^- , X) et (D^+ , X) sont en bon accord avec les calculs, même si pour la nanoparticule de 4 nm les spectres ne montrent pas d'effet de confinement. De plus, la photoluminescence observée à basse température (10 K) est majoritairement due au complexe (A^- , X). Notons qu'en plus du confinement quantique, la déformation de la maille cristalline décale les énergies de recombinaison : cet effet a été observé sur des nanoparticules cœur-coquille de ZnO-(Zn, Mg)O où l'épaisseur de la coquille permet de faire varier la contrainte dans les nanoparticules de ZnO [Mézy(2006)].

Les études TRPL montrent une décroissance bi-exponentielle de l'intensité de photoluminescence en fonction du temps [Hirai(2005), Xiong(2007)]. La composante longue (~ 400 ps) est attribuée à la recombinaison de l'exciton libre. La composante courte (< 100 ps) est attribuée à l'exciton lié à un donneur, avec une contribution plus ou moins importante des processus non-radiatifs, ce qui abaisse encore la durée de vie de l'exciton. La durée de vie plus courte s'explique par l'augmentation des chemins de recombinaison non radiatifs pour un exciton lié. Cette observation est étayée par la diminution du temps de vie de l'exciton lié avec la taille des nanoparticules [Hirai(2005)].

Luminescence visible. L'origine de la luminescence visible de ZnO a été controversée. D'abord attribuée à des impuretés de cuivre [Jagadish(2006)], il semble que cette émission soit liée à un processus suivant lequel le trou photocréé est capturé par un défaut de surface puis « tunnel » vers un niveau situé dans le gap de ZnO et résultant d'une vacance d'oxygène [Van Dijken(2000)]. Lorsque la taille des nanoparticules diminue, la proportion de défauts de surface augmente, ce qui rend le processus de piégeage du trou plus efficace et conduit à une augmentation de l'intensité de la luminescence visible.

Cependant, une telle évolution n'a pas été observée par V. A. Fonoberov *et al.*, en effet une diminution de l'intensité de photoluminescence visible a été mesurée lorsque l'on passe du cristal massif de ZnO à des nanoparticules de 4 nm de diamètre [Fonoberov(2006)].

3.3 Les effets de surface

Aspects théoriques. Le concept de cristal tridimensionnel infini permet d'introduire les notions importantes que nous avons présentées jusqu'à présent. Néanmoins en pratique, un cristal, aussi grand soit-il, possède toujours des surfaces. Celles-ci sont implicitement présentes dans l'explication de l'effet Raman que nous avons exposée. En effet dans ce cas, nous avons étudié la réponse d'un cristal à une onde électromagnétique extérieure : il est nécessaire que celle-ci ait traversé la surface du cristal pour exciter les électrons du cristal ! Le concept de cristal infini trouve sa légitimité en raison de l'extraordinaire proportion du nombre d'atomes de volume par rapport au nombre d'atomes de surface. Cependant, cette proportion s'inverse notablement à l'échelle nanométrique. On comprend donc qu'il faille introduire un certain nombre de nouvelles notions afin de décrire les propriétés de systèmes nanométriques. La première de ces propriétés est l'état d'équilibre des nanoparticules : c'est alors que nous devons discuter de thermodynamique des surfaces.

Afin d'accéder à la configuration d'équilibre des nanoparticules, il faut considérer le potentiel thermodynamique qui leur est associé : l'énergie libre F d'une particule de volume (V) et délimitée par sa surface (A). Au cours d'une transformation infinitésimale modifiant l'état de déformation de la nanoparticule à entropie et nombre d'atomes constant, et pour une surface (A) libre, l'énergie libre varie consécutivement à l'existence de trois travaux :

- le travail des forces élastiques en volume, en général bien connu par sa formule dans le cas d'un gaz : $-PdV$ ¹² ;
- le travail de déformation de la surface à nombre d'atomes de surface constant, donc en excluant le cas de déformations plastiques ;
- le travail de création de surface à déformation constante. Ce travail intervient lors du clivage d'un cristal par exemple ; ou bien lors du mouillage d'une goutte d'eau sur un substrat. Dans ce cas, les molécules d'eau situées dans le volume de la goutte se déplacent jusqu'à la surface afin d'agrandir l'aire de celle-ci, ce qui permet à la goutte d'atteindre sa configuration d'équilibre.

Ainsi nous écrirons¹³ :

$$dF = \iiint_V \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} dV + \iint_A \tilde{s}_{\alpha\beta} d\epsilon_{\alpha\beta} dS_{déformation} + \gamma dS_{création} \quad (1.17)$$

Dans l'équation ci-dessus, $\bar{\sigma}$ et $\bar{\epsilon}$ sont respectivement les tenseurs des contraintes et des déformations. Le premier terme de dF représente le travail emmagasiné dans le volume suite à une modification infinitésimale de l'état de déformation de $d\epsilon_{ij}$, le second terme est le travail de déformation de la surface dû à la contrainte de surface, à nombre d'atomes de surface constant. Le troisième terme représente le travail de création de surface, à déformation de surface constante. La notation $\tilde{s}_{\alpha\beta}$ définit le tenseur des contraintes de surface. La présence des deuxième et troisième termes dans 1.17 vient de ce que la variation d'aire de la surface d'un solide cristallisé peut se faire de deux manières différentes : soit en déplaçant les atomes de la surface (figure 1.16 (a)), soit en clivant la surface à déformation constante (figure 1.16 (b)). Dans le premier cas, les atomes de surface se déplacent sous l'action de la contrainte

¹² P désigne la pression du gaz.

¹³ la notation d désigne un élément différentiel, les variables d'intégration étant notées d .

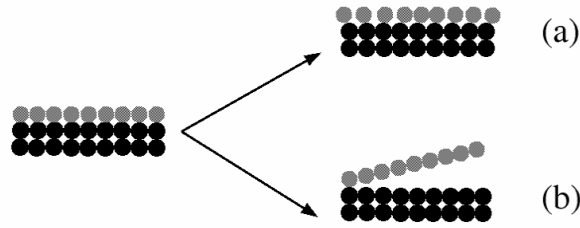


FIG. 1.16 – Deux façons de faire varier l'aire de la surface d'un solide : (a) contrainte de surface : les atomes situés en surface sont déplacés ; (b) tension de surface : rupture des liaisons mettant en jeu des atomes de surface (clivage). Les atomes de volumes sont en noir et les atomes de surface en gris.

de surface, et leur nombre demeure constant au cours de la transformation. Dans le second cas, il apparaît une zone de clivage car il a fallu fournir de l'énergie pour casser les liaisons entre atomes de surface et leurs voisins : le nombre d'atomes de surface a varié. L'énergie nécessaire à cette rupture des liaisons n'est autre que la tension de surface ¹⁴. Dans la mesure où le nombre d'atomes de surface dans les nanoparticules est constant, il n'y a pas de création de surface et le troisième terme de dF est nul.

L'état d'équilibre est atteint lorsque $dF = 0$. Dans le cas d'objets qui présentent un nombre d'atomes de volume très grand devant le nombre d'atomes de surface, l'expression de dF est réduite au seul terme de volume et l'état d'équilibre correspond à une déformation nulle dans tout le matériau. Dans le cas de nanoparticules, la déformation interne est non nulle à l'équilibre, ce qui se traduit par une contraction de la maille cristalline à l'équilibre. Les effets de la contrainte de surface dépendent de l'interaction entre atomes, donc du type de cristal : métallique, ionique, covalent, iono-covalent. Pour des métaux nobles comme Au et Ag, la contraction de la maille devient significative sur des nanoparticules d'environ 3-4 nm [Jiang(2001)].

Contexte bibliographique. Au delà de la configuration d'équilibre, il est intéressant de regarder les effets de la contrainte de surface sur des propriétés physiques. L'attention s'est tournée récemment sur la dépendance en taille du module d'Young de ZnO. Ce matériau étant piézoélectrique, il est utilisé dans les microsystèmes électro-mécaniques (MEMs), et son utilisation sous forme de nanobâtonnets dans des MEMs nécessite une bonne connaissance du module d'Young. C. Q. Chen *et al.* ont mesuré le module d'Young de nanobâtonnets de ZnO de différents diamètres par la méthode de résonance induite par un champ électrique [Chen(2006)]. Pour des bâtonnets de 500 nm de diamètre, le module d'Young est égal à celui du cristal massif (140 GPa). Lorsque le diamètre diminue, le module d'Young augmente et dépasse la valeur du cristal massif de 10 % pour un diamètre de 150 nm. Pour un diamètre de 20 nm, sa valeur passe à 220 GPa. Menant des expériences similaires, R. Agrawal *et al.* ont mesuré un accroissement du module d'Young de 10% par rapport à la valeur du cristal massif (de 140 GPa) pour un diamètre de ~ 55 nm [Agrawal(2008)] : ces résultats sont étayés par des calculs atomistiques utilisant des potentiels semi-empiriques. À contre sens des résultats des deux études précédentes, une étude expérimentale menée par microscopie à force atomique (AFM) a montré que des nanobâtonnets de ZnO de diamètres compris entre 18 nm et 304 nm possèdent un module d'Young constant et égal à celui du cristal massif [Wen(2008)]. Une seconde étude expérimentale, toujours menée par AFM, met en évidence un module d'Young de 29 ± 8 GPa, sur des nanobâtonnets de 45 nm de diamètre et de lon-

¹⁴il est d'usage d'utiliser le terme de tension de surface pour des liquides, et énergie de surface pour des solides [Müller(2004)]. Néanmoins, nous gardons le terme tension de surface même pour les solides.

guez comprises entre 168 et 683 nm [Song(2005)]. Cette valeur reste nettement inférieure à la valeur communément prise pour le cristal massif. Lorsque la longueur des nanobâtonnets augmente et varie entre $4.77\text{ }\mu\text{m}$ et $11.40\text{ }\mu\text{m}$, Y. Huang *et al.* trouvent un module d'Young de 58 GPa [Huang(2006)].

Il apparaît clairement que les résultats concernant la dépendance en taille du module d'Young de ZnO ne tendent pas vers un consensus. Les résultats montrant une dépendance [Chen(2006), Agrawal(2008)] concluent que les effets de surface interviennent pour des diamètres de 55 nm et même 150 nm, sachant que la longueur des bâtonnets est de l'ordre du micron ! Il paraît difficile à croire que des effets de surface puissent intervenir pour de telles tailles. En effet la proportion d'atomes de surface devient importante pour des tailles bien plus petites : pour ZnO, une nanoparticule de 3 nm possède un atome sur deux en surface¹⁵. Les études expérimentales précédentes soulignent la difficulté de mesurer notamment les dimensions des nanobâtonnets [Song(2005)], de même que la technique de mesure du module d'Young constitue également un point critique de ces expériences. Il paraît clair qu'une étude approfondie, à la fois expérimentale et théorique, est nécessaire afin de s'approcher d'une vision claire des effets de surface dans ZnO.

Concernant les matériaux métalliques et covalents, L. H. Hsiang *et al.* ont montré, à l'aide d'un modèle thermodynamique phénoménologique comparé à des calculs atomistiques, que le module d'Young de films minces de Cu et Ag dépasse de 10% la valeur du cristal massif pour des films d'environ 1 nm d'épaisseur [Liang(2002)]. En outre, R. E. Miller *et al.* ont analysé les effets de la contrainte de surface sur des nanopoutres et nanofilms de Al et Si sollicités en traction/compression ou en flexion [Miller(2000)]. Globalement, les effets de la contrainte de surface apparaissent au deçà de 3-4 nm. Ces résultats contrastent avec ceux sur les matériaux iono-covalents comme ZnO. Plus précisément, il est surprenant de trouver une différence de un à deux ordres de grandeur sur la taille critique en-deçà de laquelle des effets de surface deviennent importants, même si une légère différence reflète la diversité des interactions assurant la cohésion d'un matériau à l'autre. En particulier, la liaison ionique ayant la plus grande portée, on s'attend à ce que les effets de surface se fassent sentir de façon plus importante dans ce type de matériau. Signalons enfin que les effets de surface peuvent se manifester de façon spectaculaire : des nanoparticules d'or de 3 nm de diamètre fondent à température ambiante par le phénomène d'abaissement du point de fusion [Buffat(1976)].

Pour ce qui est de notre travail, nous allons nous focaliser sur d'une part les propriétés à l'équilibre des nanoparticules, et d'autre part sur leurs propriétés vibrationnelles. L'idée sous-jacente consiste toujours à mettre en évidence les effets de la contrainte de surface.

4 Motivations et objectifs de ce travail

La principale motivation de ce travail vient de la synthèse des nanoparticules de ZnO. En effet les degrés de liberté dont nous disposons sont multiples :

- la taille des nanoparticules, en particulier l'approche par chimie douce permet d'étudier des objets de tailles inférieures à 3 nm donc très petites ;
- les ligands qui constituent la spécificité des nanoparticules. L'étude de ces dernières ne relève plus seulement de la physique du solide, mais également de la chimie ;
- leur rapport d'aspect, variable qui n'a révélée son importance qu'au fur et à mesure de ce travail de thèse.

Ces degrés de liberté variés nous ouvrent la porte de nombreuses études intéressantes. Un premier objectif de l'étude, eu égard à la petitesse des nanoparticules, est de quantifier les effets de surface dans

¹⁵Un atome de surface est un atome qui n'a pas le même nombre de voisins qu'un atome situé dans un cristal massif.

ZnO, et de répondre à la question suivante : quelle est la limite inférieure en taille à l'élasticité linéaire ? Donner une réponse à cette question s'avère d'autant plus important que le contexte bibliographique concernant les effets de surface dans ZnO est incertain (voir la partie précédente).

Un autre objectif majeur de cette thèse est l'étude de l'influence des ligands sur les propriétés des nanoparticules. Le lecteur l'aura compris, l'idée de surface est centrale dans ce travail, et il ne saurait donc en être question en éludant totalement l'effet des ligands.

Enfin, même si cela constitue une partie de notre travail qui a été moins développée que les autres, nous présentons les résultats d'une étude de TRPL sur les nanoparticules de ZnO, avec pour objectif modeste d'effectuer une première approche concernant les excitons dans ces nanoparticules de taille voisine du rayon de Bohr de l'exciton. Cette étude a été effectuée dans le cadre d'une mobilité de deux mois au Laboratoire d'Opto-Électronique Quantique à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne en Suisse, sous la direction de Jean-Daniel Ganière.

Nos moyens physiques d'études au cours de ce travail de thèse sont les excitations élémentaires de la matière, les phonons et les excitons. Une première méthode d'étude sont les expériences. Compte-tenu que les objectifs recherchés font appel à des effets fins à déceler, il s'est avéré que l'interprétation des expériences était difficile et partielle, sans corrélation avec des calculs. Assez rapidement nous avons donc systématiquement développé un modèle théorique, parfois deux, afin d'interpréter une série d'expériences. Le degré de raffinement des calculs se doit d'être au moins celui des effets que l'on cherche à mettre en évidence. Le lecteur pourra s'en rendre compte dès l'introduction du chapitre suivant.

Références du chapitre 1

- [Agrawal(2008)] R. Agrawal, B. Peng, E. E. Gdoutos, and H. D. Espinosa, *Nanoletters* **8**, 11 (2008).
- [Alim(2005)] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, and A. Balandin, *J. of Appl. Phys.* **97**, 124313 (2005).
- [Arguello(1969)] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **181**, 1351-63 (1969).
- [Bardoux(2007)] R. Bardoux, *Spectroscopie de boîtes quantiques individuelle GaN/AlN en phase hexagonale*, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (2007).
- [Bateman(1962)] T. B. Bateman, *J. Appl. Phys.* **33**, 3309 (1962).
- [Bonnard(2002)] N. Bonnard, M. T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, J. C. Protois, O. Schneider, and P. Serre, *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail* **187**, Fiche Toxicologique N°75 (2002).
- [Born(1954)] M. Born, and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford (1954).
- [Buffat(1976)] J. Buffat, and Y. J. Borel, *Phys. Rev. A* **96**, 2287-98 (1976).
- [Calleja(1977)] J. M. Calleja, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **16**, 3753-61 (1977).
- [Catti(2003)] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 2183 (2003).
- [Cazayous(2002)] M. Cazayous, *Interférences Raman et nanostructures*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III (2002).
- [Chen(2006)] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 075505 (2006).
- [Cheng(2006)] H. M. Cheng, K. F. Lin, H. C. Hsu, and W. F. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 261909 (2006).
- [Cohen-Tannoudji(2007)] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique I*, Hermann (2007).
- [Corso(1994)] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **50**, 10715 (1994).
- [Courty(2005)] A. Courty, A. Mermet, P. A. Albouy, E. Duval, and M. P. Pileni, *Nat. Mater.* **4**, 395-08 (2005).
- [Didier(2004)] P. Didier, *Propriétés optiques de marqueurs fluorescents d'intérêt biologique en interaction avec leur environnement : étude par spectroscopie femtoseconde*, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I (2004).
- [Dove(1993)] M. T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, Cambridge University Press (1993).
- [Duc(2001)] N. H. Duc, T. M. Danh, N. A. Tuan, and J. Teillet, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3648 (2001).
- [Fang(2004)] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, *Opt. Mat.* **26**, 239-42 (2004).

- [Fonoberov(2004)-APL] V. A. Fonoberov, and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5971-73 (2004).
- [Fonoberov(2004)-PRB] V. A. Fonoberov, and A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **70**, 195410 (2004).
- [Fonoberov(2006)] V. A. Fonoberov, K. A. Alim, A. A. Balandin, F. Xiu, and J. Liu, *Phys. Rev. B* **73**, 165317 (2006).
- [Fu(2007)] Z. D. Fu, Y. S. Cui, S. Y. Zhang, J. Chen, D. P. Yu, S. L. Zhang, L. Niu, and J. Z. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 263113 (2007).
- [Ga(2002)] P. Ga, and Z. L. Wang, *J. of Phys. Chem.*, **106**, 12653 (2002).
- [Gao(2004)] P. X. Gao, and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2883 (2004).
- [Garcia-Miquel(2003)] H. Garcia-Miquel, S. M. Bhagat, S. E. Lofland, G. V. Kurlandskaya, and A. V. Svalov, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1868 (2003).
- [Gerward(1995)] L. Gerward, and J. S. Olsen, *J. Synchrotron Radiat.* **2**, 233 (1995).
- [Glaria(2008)] A. Glaria, M. L. Kahn, T. Cardinal, F. Senocq, and B. Chaudret, *N. J. Chem.* **32**, 662-69 (2008).
- [Gleize(2001)] J. Gleize, *Dynamique de réseau de nanostructures à base de nitrures d'éléments III à grande bande interdite : effets de l'anisotropie de la structure würtzite*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III (2001).
- [He(2008)] J. He, and C. M. Lilley, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 263108 (2008).
- [Hirai(2005)] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, T. Itoh, and N. Ohno, *J. of Lum.* **112**, 197-99 (2005).
- [Huang(2006)] Y. Huang, X. Bai, and Y. Zhang, *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, 179-84 (2006).
- [Itoh(1993)] T. Itoh, and T. Suga, *Nanotechnology* **4**, 218 (1993).
- [Jagadish(2006)] C. Jagadish, and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier (2006).
- [Jiang(2001)] G. Jiang, L. H. Liang, and D. S. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **105**, 27 (2001).
- [Kahn-Adv. Func. Mat.(2005)] M. L. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Adv. Func. Mat.* **15**, 458-68 (2005).
- [Kahn-Small(2005)] M. L. Kahn, M. Monge, E. Snoeck, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Small* **1**, 221-24 (2005).
- [Kahn-Chem. Phys. Chem.(2006)] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, and B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 2362-97 (2006).
- [Kim(1987)] E. S. Kim, and R. S. Muller, *IEEE Electron Device Lett.* **8**, 467 (1987).
- [Kuok(2003)] M. H. Kuok, H. S. Lim, S. C. Ng, N. N. Liu, and Z. K. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 255502 (2003).
- [Lamb(1882)] H. Lamb, *Proc. London Math. Soc.* **13**, 187 (1882).
- [Lambrecht(2002)] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer, *Phys. Rev. B* **65**, 075207 (2002).
- [Landau(1967)] L. Landau, and E. Lifchitz, *Théorie de l'élasticité*, Éditions Mir, Tome **VII** (1967).
- [Lawaetz(1972)] P. Lawaetz, *Phys. Rev. B* **5**, 4039 (1972).
- [Leslie-Pelecky(1996)] D. L. Leslie-Pelecky, and R. D. Rieke, *Chem. Matter.*, **8**, 1770 (1996).
- [Liang(2002)] L. H. Liang, J. C. Li, and Q. Jiang, *Solid State Comm.* **121**, 453-55 (2002).

- [Lide(1992)] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press, New York (1992).
- [Lin(2005)] K. F. Lin, H. M. Cheng, H. C. Hsu, L. J. Lin, and W. F. Hsieh, *Chem. Phys. Lett.* **409**, 208-11 (2005).
- [Loudon(1964)] R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964).
- [Lu(2006)] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. Z. Zhang, Q. L. Liang, Sz. Fujita, and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 023122 (2006).
- [Manjón(2005)] F. J. Manjón, B. Marí, J. Serrano, and A. H. Romero, *J. Appl. Phys.*, **97**, 053516 (2005).
- [Mézy(2006)] A. Mézy, S. Anceau, T. Bretagnon, P. Lefèbvre, T. Taliercio, G. C. Yi, and J. Yoo, *Superlattices and Microstructures* **39**, 358-65 (2006).
- [Miller(2000)] R. E. Miller, and V. B. Shenoy, *Nanotech.* **11**, 139-47 (2000).
- [Monge(2003)] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5321-24 (2003).
- [Motamedi(1987)] M. E. Motamedi, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **34**, 237 (1987).
- [Mouis *et al.*(2006)] M. Mouis, *Contraintes mécaniques en micro, nano et optoélectronique*, Chapitre 2, 35-75, Hermès Sciences (2006).
- [Müller(2004)] P. Müller, and A. Saúl, *Surf. Sci. Reports* **54**, 157-258 (2004).
- [Nelet(2004)] A. Nelet, A. Crut, A. Arbouet, N. Del Fatti, F. Vallée, H. Portalès, L. Saviot, and E. Duval, *Appl. Surf. Sci.* **226**, 209-15 (2004).
- [Ozgür(2005)] Ü. Ozgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. of Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [Pagès(2007)] C. Pagès, *Étude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude en milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III (2007).
- [Park(2004)-Nat. Mat.] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. H. Hyeon, *Nat. Mater.* **3**, 891 (2004).
- [Park(1965)-Phys. Rev.] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, *Phys. Rev.* **143**, 512 (1965).
- [Pikus(1960)] G. E. Pikus, and G. L. Bir, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 1502-17 (1960).
- [Rajalakshmi(2000)] M. Rajalakshmi, A. K. Arora, B. S. Bendre, and S. Mahamuni, *J. Appl. Phys.* **87**, 2445-48 (2000).
- [Saviot(2004)] L. Saviot, D. B. Murray, and M. del Carmen Marco de Lucas, *Phys. Rev. B* **69**, 113402 (2004).
- [Song(2005)] J. Song, X. Wang, E. Riedo, and Z. L. Wang, *Nanoletters* **5**, 10 (2005).
- [Stroscio(2001)] M. A. Stroscio, and M. Dutta *Phonons in Nanostructures*, Cambridge (2001).
- [Thomas(1960)] D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 86 (1960).
- [Varshni(1967)] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149-54 (1967).
- [Van Dijken(2000)] A. Van Dijken, E. A. Meulenlamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, *J. of Lum.* **87-89**, 454-56 (2000).

- [Van Mullem(1991)] C. J. Van Mullen, F. R. Blom, J. H. J. Fluitman, and M. Elwenspoek, *Sens. Actuators A* **25–A27**, 379 (1991).
- [Vayssières(2003)] L. Vayssières, *Adv. Mat.*, **15**, 464 (2003).
- [Verma(1999)] P. Verma, W. Cordts, G. Irmer, and J. Monecke, *Phys. Rev. B* **60**, 5778 (1999).
- [Wen(2008)] B. Wen, J. E. Sader, and J. J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 175502 (2008).
- [Xiong(2007)] G. Xiong, U. Pal, and J. G. Serrano, *J. of Appl. Phys.* **101**, 024317 (2007).
- [Yadav(2006)] H. K. Yadav, V. Gupta, K. Sreenivas, S. P. Singh, B. Sundarakannan, and R. S. Katiyar, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 085502 (pages 4) (2006).
- [H. Yu(2005)] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, and F. Zhu, *J. of the Am. Chem. Soc.*, **127**, 2378 (2005).
- [P. Y. Yu(1987)] P. Y. Yu, and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer-Verlag (1996).
- [Zeng(2005)] H. Zeng, W. Cai, Y. Li, J. Hu, and P. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18260 (2005).
- [Zhang(2006)] S. L. Zhang, Y. Zhang, Z. Fu, S. N. Wu, M. Gao, M. Liu, J. Chen, L. Niu, J. Z. Jiang, Y. Ling, Q. Wang, and H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243108 (2006).

Chapitre 2

Phonons acoustiques

L'objet de ce chapitre est d'étudier les vibrations aux basses fréquences des nanoparticules de ZnO. Pour ce faire, il vient immédiatement à l'esprit de mener cette étude en appliquant le modèle de Lamb permettant de prédire les vibrations d'une sphère libre, homogène et isotrope dans le cadre de l'élasticité linéaire [Lamb(1882)]. Comme il n'aura pas échappé au lecteur de ce manuscrit, les nanoparticules étudiées ne sont pas de forme sphérique, et ZnO n'est pas du point de vue élastique un matériau isotrope. Certains objecteront que l'approximation en sphère isotrope est suffisante pour connaître les fréquences des modes propres de vibration, car seul compte le volume en première approximation¹. Le but de ce chapitre est justement d'expliquer ce qu'il se passe au degré d'approximation supérieur, lorsque la forme et l'anisotropie des nanoparticules est prise en compte de façon explicite dans la théorie de l'élasticité : la partie 1.1 de ce chapitre pose alors un cadre qui nous servira tout au long de l'étude. Ce raffinement a un coût : la résolution analytique des équations de l'élasticité est très difficile, voire impossible, aussi avons-nous choisi une résolution numérique basée sur une approche originale et décrite dans la partie 1.2 de ce chapitre.

Une autre façon de procéder à la détermination des modes propres de vibration des nanoparticules de ZnO est la simulation à l'aide de modèles atomistiques : ce sera l'objet de la partie 1.3. La forme et l'anisotropie élastique des nanoparticules est alors prise en compte implicitement. Si la mise en œuvre est encore alourdie par rapport à l'élasticité, les informations obtenues sont de toute première importance pour la compréhension des effets de surface : l'élasticité linéaire ne permet pas de traiter les effets de surface alors que ceux-ci sont pris en compte dans les simulations atomistiques². La comparaison entre les deux modèles, élasticité et atomistique, sera effectuée dans la partie 1.3.5. Enfin, nous présentons en fin de chapitre une comparaison entre les résultats théoriques que nous aurons formulés et la campagne expérimentale visant à les confirmer (partie 2).

1 Étude théorique

1.1 Modes propres d'une nanoparticule

Dans cette partie, nous nous plaçons dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire. Nous rappelons brièvement les résultats de la recherche des modes propres de vibration d'une sphère libre faite d'un matériau homogène et isotrope. Nous détaillons ensuite comment ces résultats sont modifiés lorsque la sphère devient un ellipsoïde (paragraphe 1.1.2), et lorsqu'interviennent des discontinuités de surface

¹En particulier, lorsque l'on considère des nanoparticules de grande taille.

²Nous justifierons ce point dans la partie 1.3.4 de ce chapitre.

comme dans un cylindre et un prisme (paragraphe 1.1.3). Un autre cas d'intérêt est la prise en compte ou non de l'anisotropie du tenseur des rigidités du matériau (paragraphe 1.1.4).

1.1.1 Cas d'école : la sphère isotrope en théorie de l'élasticité linéaire

H. Lamb a été le premier à s'intéresser aux vibrations d'une sphère libre homogène et isotrope [Lamb(1882)]. Le vecteur déplacement $\vec{U}$ associé à un mode propre de pulsation ω est solution de l'équation de Navier³ :

$$\frac{\partial^2 \vec{U}}{\partial t^2} = (v_l^2 - v_t^2) \nabla(\nabla \cdot \vec{U}) + v_t^2 \nabla^2 \vec{U} \quad (2.1)$$

Dans cette équation, v_l et v_t désignent respectivement les vitesses longitudinales et transverses des ondes élastiques. En géométrie sphérique, les solutions sont de deux type [Verma(1999)]. Il y a d'une part les modes sphéroïdaux dont le déplacement s'écrit $\vec{U}_S = \nabla f + \nabla \times \nabla \times \vec{A}$, où f et $\vec{A}$ sont des potentiels scalaire et vecteur respectivement. D'autre part, il y a les modes torsionnels : leur déplacement est donné par : $\vec{U}_T = k \nabla \times \vec{A}$, où $k = \frac{\omega}{v_t}$. Les expressions des potentiels sont les suivantes :

$$f = \frac{1}{h} z_l(hr) Y_{lm}(\theta, \phi) \exp(-i\omega t) \quad \vec{A} = \frac{1}{k} z_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) \exp(-i\omega t) \vec{u}_r, \quad (2.2)$$

où z_l et Y_{lm} sont les fonctions de Bessel sphériques et fonctions de Legendre respectivement, $h = \frac{\omega}{v_l}$, $\vec{u}_r$ le vecteur unitaire radial de la base sphérique et (r, θ, ϕ) les coordonnées sphériques.

Chaque mode propre est caractérisé par un couple d'entiers $(l; m)$ avec $l \geq 0$ ⁴ et $-l \leq m \leq l$. Il a été établi que les modes sphéroïdaux pour lesquels l est égal à 0 ou 2 présentent une activité Raman ; alors que les modes torsionnels sont inactifs [Duval(1992)]. Nous ne nous intéresserons donc pas à ces derniers dans la suite de ce travail. Concernant les modes sphéroïdaux, le mode $l = 0$ est appelé mode de respiration, car le déplacement associé est une succession de contractions/dilatations isotropes de la sphère. Le mode $l = 2$ est cinq fois dégénéré et s'appelle mode quadrupolaire. Attachons à la sphère un repère cartésien $(Ox_1x_2x_3)$ d'origine le centre de la sphère. Le mode quadrupolaire $m = 0$ consiste en une contraction selon la direction (Ox_3) cependant qu'il y a une dilatation isotrope de la sphère dans le plan (x_1Ox_2) , et *vice versa*. Pour les modes $m = \pm 1$, le schéma est le même que pour le mode $m = 0$ à ceci près que l'on procède à une rotation des axes autour de l'origine. Enfin, pour les modes $m = \pm 2$, la dimension selon (Ox_3) est inchangée, et l'on observe une contraction suivant une direction en même temps qu'une contraction suivant sa direction perpendiculaire, ces directions étant toutes deux perpendiculaires à (Ox_3) .

Les fréquences des modes propres de vibration sont déterminées à partir des conditions aux limites imposées à la sphère, une contrainte nulle à la surface d'une sphère libre par exemple. Si l'on considère le mode de respiration, qui a sa seule composante radiale non nulle, on aboutit à l'équation [Verma(1999)] :

$$\frac{\omega}{v_l} R J_0 \left(\frac{\omega}{v_l} R \right) = 4 \left(\frac{v_t}{v_l} \right)^2 J_1 \left(\frac{\omega}{v_l} R \right), \quad (2.3)$$

où R est le rayon de la sphère, J_0 et J_1 les fonctions de Bessel de première espèce d'ordre 0 et 1 respectivement. Dans l'équation précédente, la fréquence propre est contenue dans la grandeur adimensionnée $\frac{\omega}{v_l} R$: elle est donc proportionnelle à l'inverse de la taille de la sphère. Ce résultat, valable également pour les autres modes sphéroïdaux, constitue la loi d'échelle des fréquences des modes propres.

³Cette partie ainsi que la suivante pose comme pré-requis le cadre général de l'élasticité linéaire. Nous ne ferons donc pas de rappels sur celui-ci, le lecteur intéressé pouvant se reporter à la référence [Landau(1967)].

⁴pour les modes sphéroïdaux seulement. Pour les modes torsionnels, nous avons $l > 0$ car $l = 0$ n'existe pas.

1.1.2 Anisotropie de forme : l'ellipsoïde

Partons de la sphère étudiée précédemment, et étirons-la selon un axe, par exemple l'axe (Ox_3) , de sorte à en faire un ellipsoïde de révolution. Comment sont affectés les modes de respiration et quadrupolaire ? Nous apportons ici quelques éléments de réponse.

Validité de la loi d'échelle $\omega \propto R^{-1}$. Partons de l'équation de l'élasticité linéaire vérifiée par la composante u_i ⁵ du déplacement associé à un mode propre de vibration :

$$\rho\omega^2 u_i + \sum_{jkl} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} = 0, \quad (2.4)$$

ρ et C_{ijkl} désignent respectivement la masse volumique et les coefficients du tenseur des rigidités. Soient χ_l et χ_j les dimensions caractéristiques de l'ellipsoïde dans les directions (Ox_l) et (Ox_j) . En posant $x'_l = \frac{x_l}{\chi_l}$ et $x'_j = \frac{x_j}{\chi_j}$, on peut écrire l'équation 2.4 de la façon suivante :

$$\rho\omega^2 u_i + \sum_{jkl} \frac{C_{ijkl}}{\chi_l \chi_j} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x'_l \partial x'_j} = 0 \quad (2.5)$$

Si l'on prend le cas d'une sphère de rayon R , alors toutes les dimensions caractéristiques sont égales et peuvent être prises proportionnelles au rayon de la sphère : $\chi_l = \chi_j = R$ ⁶. L'équation 2.5 se met ainsi sous la forme :

$$\rho(R\omega)^2 u_i + \sum_{jkl} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x'_l \partial x'_j} = 0 \quad (2.6)$$

Dans cette dernière écriture, très semblable à l'équation 2.4, les fréquences propres sont remplacées par le produit $R\omega$ et le problème peut être résolu en ne considérant que cette inconnue : nous retrouvons par cette méthode la loi d'échelle montrée au paragraphe précédent et généralisée à tous les modes de vibration : ω est proportionnel à R^{-1} pour une sphère. Revenons au cas de l'ellipsoïde : si l'axe de révolution est (Ox_3) , nous avons du fait de l'anisotropie de forme : $\chi_1 = \chi_2$ mais $\chi_{1,2} \neq \chi_3$, ainsi il n'est plus possible de faire apparaître le produit de la fréquence propre par une longueur comme dans l'équation 2.6. Nous pouvons alors énoncer le résultat suivant : pour un ellipsoïde, la fréquence propre des modes sphéroïdaux ne varie plus comme l'inverse d'une des deux dimensions caractéristiques, l'autre dimension étant maintenue constante. Ce résultat est aussi valable dans le cas d'un cylindre, ou d'un prisme droit à base hexagonale : deux longueurs caractéristiques interviennent dans ces géométries. Supposons que l'on se fixe maintenant une relation entre les deux longueurs caractéristiques de l'ellipsoïde : le rapport d'aspect est constant. Dès lors qu'une seule longueur caractéristique intervient dans le problème, l'équation de l'élasticité peut-être écrite sous la forme 2.6 : la loi d'échelle est valable.

Levée de dégénérescence des modes quadrupolaires. La présence d'une direction privilégiée dans l'ellipsoïde va être à l'origine d'une levée de dégénérescence des modes quadrupolaires. Ceux-ci éclatent en trois paquets : un singulet ($m = 0$) et deux doublets ($m = \pm 1$ et $m = \pm 2$). Cette levée

⁵Les indices i, j, k et l vont de 1 à 3.

⁶Nous posons la constante de proportionnalité égale à un, ce qui ne nuit pas à la validité de notre démonstration et en allège un peu les notations.

de dégénérescence a été discutée dans le cas de nanocolonnes d'argent [Margueritat(2006)]. Notons que dans le cas d'un ellipsoïde de faible excentricité, Tamura *et al.* ont calculé la fréquence des modes sphéroïdaux $\omega_{l,m}(R_1, R_2)$ dans un ellipsoïde de rayons principaux R_1 et $R_2 \simeq R_1$ à partir de la fréquence de ces modes dans une sphère parfaite $\omega_{l,m}^{sphère}$ [Tamura(1982)] :

$$\omega_{l,m}(R_1, R_2) = \omega_{l,m}^{sphère} \left[1 + \frac{\frac{R_1}{R_2} - 1}{\frac{R_1}{R_2} + 1} \left(\frac{4m^2 - 1}{(2l - 1)(2l + 3)} - \frac{1}{3} \right) \right] \quad (2.7)$$

Remarquons que cette expression de $\omega_{l,m}(R_1, R_2)$ illustre notre discussion sur la validité de la loi d'échelle. Pour le montrer, considérons le rapport d'aspect $\frac{R_1}{R_2}$. Si R_1 varie et que R_2 est fixé⁷, alors la fonction $\omega_{l,m}(R_1, R_2)$ n'est clairement pas linéaire en R_1^{-1} : la loi d'échelle n'est pas vérifiée. En revanche, si R_1 et R_2 varient dans la même proportion, le rapport d'aspect est constant : il est clair que comme $\omega_{l,m}^{sphère}$ vérifie la loi d'échelle ; alors il en est de même pour $\omega_{l,m}(R_1, R_2)$ qui lui est simplement proportionnelle.

L'ellipsoïde a ceci de commun avec le cylindre qu'il existe deux longueurs caractéristiques. Aussi préférons nous discuter de la levée de dégénérescence des mode quadrupolaires dans le cas du cylindre, celui-ci étant d'une morphologie plus proche des nanoparticules de ZnO que l'ellipsoïde. Néanmoins, nous reviendrons brièvement au cas de l'ellipsoïde dans la partie 2.2 de ce chapitre.

1.1.3 Discontinuité de surface : le cylindre et le prisme

Dans cette section nous analysons de façon qualitative les modes de vibration d'objets tels que le cylindre et le prisme droit à base hexagonale, appelé prisme par commodité. Cette dernière forme a un intérêt tout trouvé : il s'agit de la forme des nanoparticules que nous étudions expérimentalement. Le cylindre constitue un bon intermédiaire afin de passer des modes de vibration de la sphère à ceux du prisme. Considérons donc dans un premier temps une forme cylindrique de rapport d'aspect un.

Le mode de respiration est présenté sur la figure 2.1. L'allure de ce mode est très différente de celle de la sphère : il ne s'agit plus d'une succession de contractions/dilatations isotropes. Son allure est également différente de celle de la respiration d'un cylindre infiniment long, laquelle consiste en une respiration purement radiale et isotrope d'une section droite du cylindre [Hu(2003)]. Ces différences sont dues à l'effet du rapport d'aspect : pour un cylindre infiniment long, il est possible de résoudre l'équation de Navier en séparant les variables r et z . Une des solutions trouvées est alors le mode de respiration. Dès que l'on diminue le rapport d'aspect du cylindre et que la hauteur de celui-ci devient comparable à son diamètre, la séparation des variables n'est plus possible ce qui rend la résolution de l'équation de Navier beaucoup plus difficile analytiquement. Néanmoins, lorsque l'on allonge le cylindre à diamètre constant, le mode présenté sur la figure 2.1 s'identifie bien à la respiration d'un cylindre infiniment long en terme de déplacements et de fréquence.

Les modes présentés sur les figures 2.2, 2.3 et 2.4 pourraient être qualifiés de modes issus du mode quadrupolaire de la sphère : ils consistent tous en une contraction suivant une direction cependant que le plan perpendiculaire à cette direction s'étire, et inversement. Si la direction privilégiée est selon l'axe (Oz) du cylindre, ou une droite contenue dans le plan (xOy) , ou bien encore une bissectrice de l'angle $\widehat{xOz}$ nous appelons le mode respectivement le mode extensionnel (figure 2.2), le mode peanut (figure 2.3) et le mode S (figure 2.4). Remarquons que les modes peanut et S sont chacun deux fois dégénérés, à cause de l'isotropie dans le plan (xOy) . Le mode extensionnel a déjà été reporté dans

⁷et *vice-versa*.

la littérature pour des nanoparticules métalliques d'or [Hu(2003)] et argent [Margueritat(2006), Burgin(2008)] qui ont toutes un rapport d'aspect élevé ($\simeq 2.5$).

L'allure des modes de respiration, extensionnel, peanut et S est très peu changée lorsque l'on

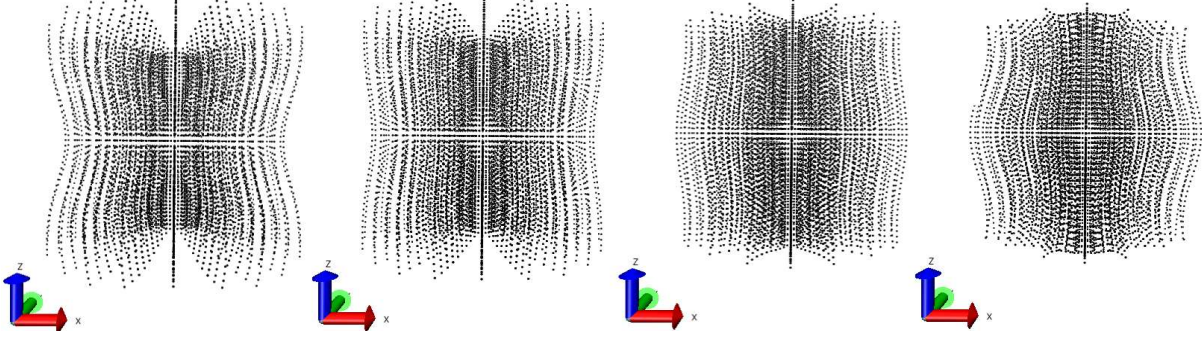


FIG. 2.1 – Évolution du mode de respiration d'un cylindre de rapport d'aspect un. Les amplitudes des déplacements sont arbitraires.

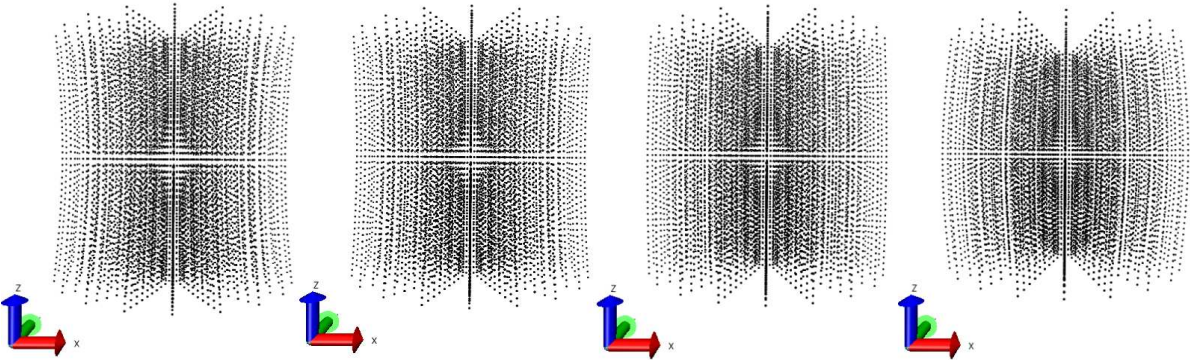


FIG. 2.2 – Évolution du mode extensionnel d'un cylindre de rapport d'aspect un.

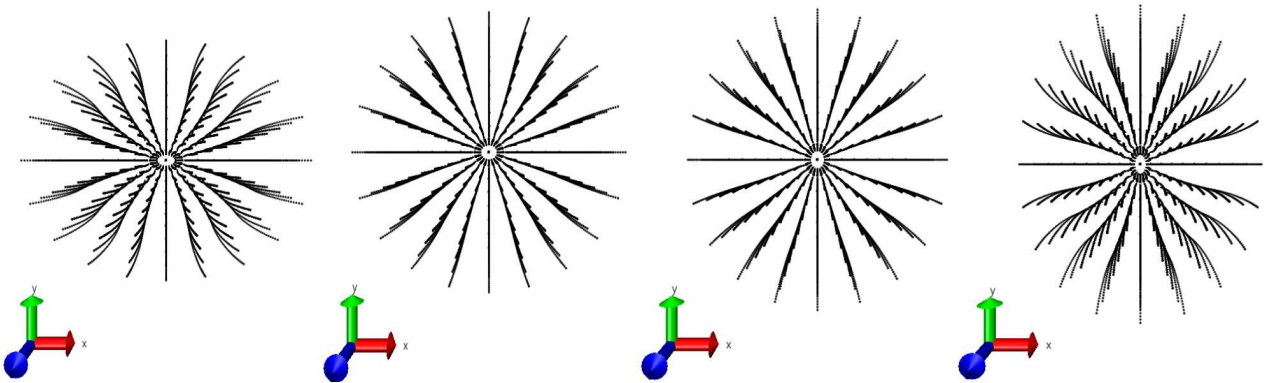


FIG. 2.3 – Évolution du mode peanut d'un cylindre de rapport d'aspect un. Noter le changement d'angle de vue pour ce mode.

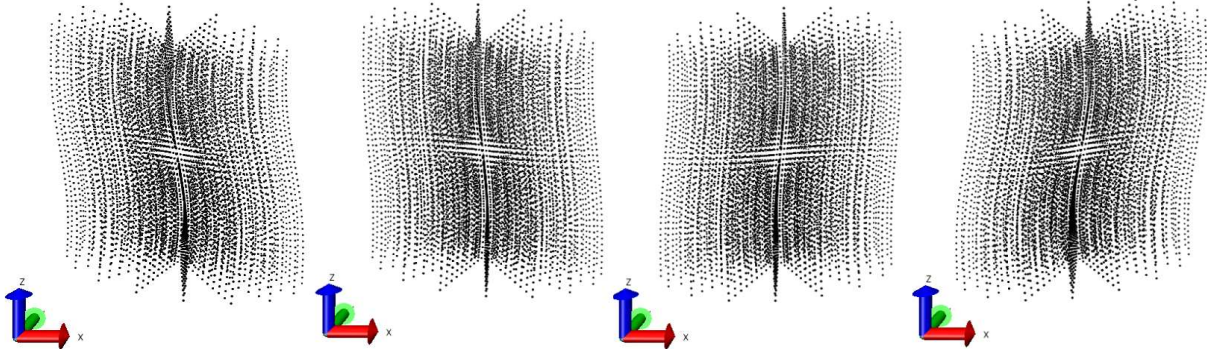


FIG. 2.4 – Évolution du mode S d'un cylindre de rapport d'aspect un.

Mode	Extensionnel	Peanut	S
Fréquence (cm^{-1})	14.99	15.34	14.30

TAB. 2.1 – Comparaison entre les fréquences des modes extensionnel, peanut et S pour un prisme de hauteur et diamètre égaux à 5 nm.

considère le cas d'un prisme. Le tableau 2.1 illustre que pour un prisme de rapport d'aspect un et de taille 5 nm, les modes extensionnel, peanut et S ont des fréquences très voisines. Dans les spectres expérimentaux que nous présenterons plus loin et qui portent tous sur des nanoparticules de rapport d'aspect un, nous verrons que les pics correspondant aux modes propres de nanoparticules ont des largeurs à mi-hauteur pouvant atteindre 10 cm^{-1} . Par conséquent, nous ne ferons pas de distinction entre les modes extensionnel, peanut et S dans la suite de ce travail. Plus précisément, nous faisons le choix de nous intéresser uniquement au mode extensionnel, parce qu'il a déjà été observé expérimentalement [Hu(2003), Burgin(2008), Margueritat(2006)]. D'autre part, l'intensité Raman d'un mode acoustique va dépendre de la divergence de ce mode (voir chapitre 1 partie 1.2.4), laquelle est vraisemblablement plus importante dans le cas du mode extensionnel que pour les modes peanut et S, même si nous n'avons pas cherché à vérifier cette intuition.

Nous présentons à titre illustratif comment évoluent les fréquences des modes extensionnel et peanut en fonction du rapport d'aspect dans le cas d'un cylindre. Le résultat, présenté sur la figure 2.5, montre que les fréquences des modes extensionnel et peanut s'écartent notablement l'une de l'autre dès lors que le rapport d'aspect devient différent de un, rendant possible une observation expérimentale simultanée de ces modes.

Remarque : La figure 2.5 illustre notre discussion du paragraphe 1.1 sur la loi d'échelle « $\omega \propto R^{-1}$ ». Le rapport d'aspect étant égal à H/D , dès lors que H est fixé, la partie droite de la figure représente le tracé des fréquences en fonction de l'inverse de D . Nous voyons clairement que la fréquence du mode extensionnel ne varie pas linéairement avec $1/D$. Mais de façon inattendue la fréquence du mode peanut varie linéairement avec $1/D$. Ceci s'explique par le fait que les déplacements associés au mode peanut sont purement radiaux : dès lors seul le diamètre impose les fréquences propres de vibration. Puisqu'il n'y a qu'une dimension caractéristique pour ce mode, celui-ci a une fréquence qui suit la loi d'échelle. La partie gauche de la figure 2.5 illustre bien que la fréquence du mode peanut ne dépend pas de la hauteur de la nanoparticule. Notons que dans le cas d'objets de formes différentes d'une

sphère, l'identification des modes acoustiques, notamment le mode que nous appelons extensionnel, est une tâche délicate dans la mesure où des anticroisements de modes interviennent lorsque le rapport d'aspect varie. En ce sens, nous invitons le lecteur à relire la figure 2.5 à la lumière de la discussion concluant ce chapitre et qui porte sur l'effet du rapport d'aspect.

En plus des modes fondamentaux de respiration et extensionnel, il va être également question dans

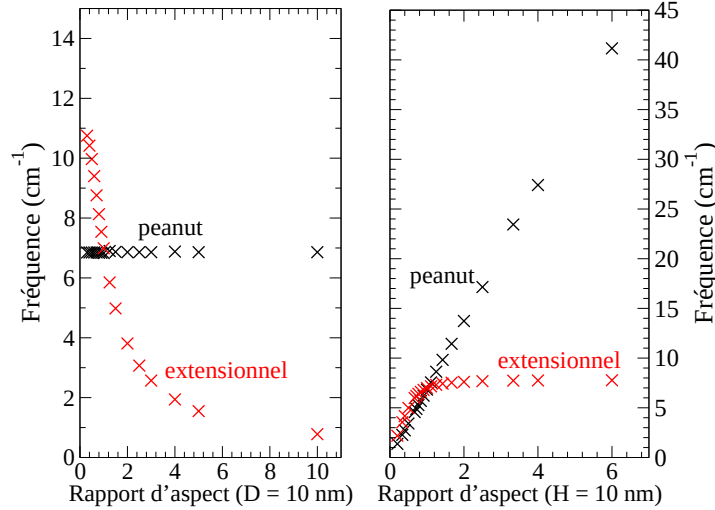


FIG. 2.5 – Influence du rapport d'aspect (H/D) pour les modes extensionnel (rouge) et peanut (noir). À gauche (resp. droite), le diamètre D (resp. la hauteur H) est fixé à 10 nm. La nanoparticule est un cylindre de ZnO.

ce chapitre de la première harmonique du mode extensionnel. La figure 2.6 présente l'allure de ce mode. Dans la partie 1.2.2, nous montrerons que sa fréquence et les déplacements associés (non montrés) à ce mode sont conformes à leur expression analytique donnée par l'équation (3) de [Hu(2003)] dans le cas d'un cylindre infiniment long. Cette observation a été le point de départ de l'identification du mode. Dans un second temps, nous avons « suivi » le mode en diminuant progressivement le rapport d'aspect jusqu'à un. À notre connaissance, l'observation de ce mode n'a jamais été reportée dans la littérature, que ce soit par spectrométrie Raman ou pompe-sonde.

1.1.4 Anisotropie élastique

Lorsque l'on considère une sphère isotrope, nous avons vu que les modes quadrupolaires cinq fois dégénérés possèdent une direction privilégiée en terme de déplacement associé au mode propre. Or dans certains matériaux comme ZnO les propriétés élastiques peuvent varier en fonction de la direction considérée. Dès lors il paraît assez naturel que dans de tels matériaux les fréquences propres des modes quadrupolaires vont dépendre de l'orientation relative de l'axe privilégié du mode quadrupolaire avec la ou les direction(s) d'anisotropie : il y a une levée de dégénérescence de ces modes. Nous répondons alors à la question suivante : quelle est l'erreur commise lorsque l'on néglige l'anisotropie élastique de ZnO dans la détermination des fréquences propres de vibration ?

Afin d'y répondre, nous considérons deux situations : l'une qui porte sur les nanoparticules que nous étudions dans ce travail, l'autre sur une étude de H. K. Yadav *et al.* [Yadav(2006)].

Intéressons-nous donc dans un premier temps à un prisme de ZnO de rapport d'aspect un, et

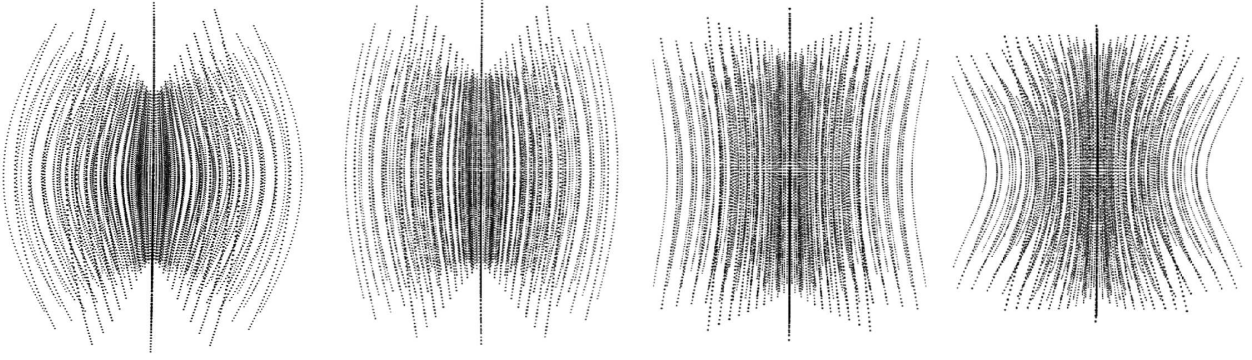


FIG. 2.6 – Évolution de la première harmonique du mode extensionnel d'un cylindre de rapport d'aspect un .

nous comparons les dépendances en l'inverse de la taille du cylindre pour les modes de respiration et extensionnel selon que l'on inclut ou non l'anisotropie de ZnO. Le résultat est présenté sur la figure 2.7. Il montre que l'anisotropie affecte les fréquences propres : une taille typique des nanoparticules que nous étudions est 4 nm (voir la partie 2), ce qui d'après la figure 2.7 conduit à sous-estimer la fréquence du mode de respiration ou extensionnel de 2 cm^{-1} si l'on néglige l'anisotropie de ZnO. Nous considérons que cette valeur est suffisamment importante pour que l'anisotropie de ZnO doive être prise en compte dans les calculs des modes propres de vibration.

H. K. Yadav *et al.* [Yadav(2006)] ont étudié le confinement des phonons acoustiques dans des nanoparticules de ZnO de forme sphérique dont les tailles sont 5.7 ; 6.7 ; 7.1 et 10.1 nm. Ils ont corrélés leurs résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie Raman avec le modèle de Lamb d'une sphère libre homogène et isotrope. Il est intéressant de constater que sur la figure 4 de ce papier, les points expérimentaux des nanoparticules de taille 5.7 nm et 7.1 nm se placent parfaitement sur la droite de l'élasticité notée « SPHL2 » faisant référence au mode quadrupolaire, alors que les points des deux autres nanoparticules s'en écartent notablement. Afin de tenter d'éclaircir ce point, nous recalculons les fréquences propres du mode de vibration quadrupolaire en tenant compte de l'anisotropie élastique de ZnO. Ce mode cinq fois dégénéré éclate alors en trois paquets : deux doublets puis un singulet, par ordre de fréquences croissantes. Le tableau 2.2 résume les résultats obtenus. Nous voyons que la fréquence du premier doublet est très proche de celle du mode unique prédit par le modèle de Lamb. Dans les nanoparticules de 5.7 nm et 7.1 nm, cette fréquence est bien celle qui est en meilleur accord avec la fréquence expérimentale. En revanche, pour les nanoparticules de tailles 6.7 nm et 10.1 nm, l'accord avec les expériences est optimal avec le mode unique situé à plus haute fréquence, lequel présente un écart d'environ 2 cm^{-1} avec celui prédit par le modèle de Lamb. Au vu de ces résultats, nous pouvons raisonnablement supposer qu'en dépit des incertitudes expérimentales, H. K. Yadav *et al.* ont observé la levée de dégénérescence due à l'anisotropie de ZnO sur le mode quadrupolaire. Il reste une question en suspens : pourquoi dans certaines nanoparticules le mode observé est celui du doublet alors qu'il est celui du singulet dans d'autres ? Les intensités de ces modes vont dépendre de l'orientation des nanoparticules par rapport aux directions des lumières incidente et réfléchie. En supposant une orientation aléatoire des nanoparticules, dans certains cas cette orientation favorisera l'apparition d'un mode quadrupolaire appartenant au premier doublet⁸, alors que dans d'autres cas ce

⁸ou au second : l'écart entre les deux doublets est tellement faible par rapport à la largeur à mi-hauteur des pics observés qu'une séparation expérimentale entre les deux doublets est très difficile.

Diamètre nanoparticule (nm)	$\omega_{exp} (cm^{-1})$ d'après [Yadav(2006)]	$\omega_{théo,iso}(cm^{-1})$ d'après [Yadav(2006)]	$\omega_{théo,aniso}(cm^{-1})$		
			<u>doublet</u>	<u>doublet</u>	<u>singlet</u>
5.7	12.46	13.44	<u>13.61</u>	13.88	15.38
6.7	14.60	11.43	11.58	11.81	<u>13.08</u>
7.1	10.83	10.79	<u>10.93</u>	11.15	12.34
10.1	9.25	7.58	7.68	7.84	<u>8.68</u>

TAB. 2.2 – Comparaison entre d'une part les fréquences des modes quadrupolaires expérimentales ω_{exp} et théoriques $\omega_{théo,iso}$ (voir [Yadav(2006)]) et d'autre part les fréquences incluant l'anisotropie de ZnO $\omega_{théo,aniso}$: les valeurs soulignées sont celles qui s'approchent au mieux des expériences.

sera le mode singlet.

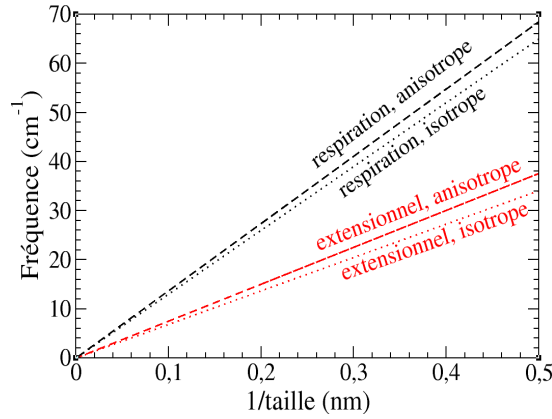


FIG. 2.7 – Évolution des fréquences des modes de respiration et extensionnel pour un prisme de rapport d'aspect un ; avec ou sans prise en compte de l'anisotropie élastique de ZnO.

1.1.5 Conclusion de cette étude : le cadre est posé

À l'issue de cette partie 1.1, nous avons mis en évidence un certain nombre de résultats qui vont nous être utiles dans la suite de ce chapitre. Rappelons les objectifs de ce dernier : étudier les vibrations à basse fréquence de nanoparticules avec un degré d'approximation qui dépasse l'effet du volume. Tout d'abord, nous avons discuté de l'effet de la forme des nanoparticules : en particulier nous avons présenté et commenté les évolutions de trois modes qui seront centraux dans la suite de ce chapitre : le mode de respiration du prisme, le mode extensionnel et sa première harmonique. Ces modes sont observables en spectrométrie Raman et pompe-sonde : ils ont déjà été reportés dans la littérature, hormis l'harmonique du mode extensionnel. Ensuite, nous avons montré que l'anisotropie élastique de ZnO doit être prise en compte : la négliger revient à commettre une erreur systématique sur les fréquences des modes précités, ce qui rend délicate l'interprétation de spectres expérimentaux comme nous l'avons montré à partir

d'un exemple récent s'inscrivant pleinement dans notre thématique [Yadav(2006)]. Enfin, nous avons mis en évidence l'importance du rapport d'aspect des nanoparticules : comme intrinsèquement il y a deux dimensions caractéristiques qui interviennent dans les prismes que nous étudions, il est nécessaire de se fixer un rapport d'aspect des nanoparticules afin de pouvoir utiliser la loi d'échelle $\omega \propto R^{-1}$ où R est la seule longueur caractéristique des nanoparticules. Aussi, nous prendrons un rapport d'aspect toujours égal à un, parce que cette condition est remplie expérimentalement.

1.2 Calculs en théorie de l'élasticité linéaire

Dans cette partie nous décrivons la méthode de recherche des modes propres de vibrations des nanoparticules prismatiques de ZnO würtzite. Compte-tenu de ce qui a été vu dans la partie précédente, nous devons inclure l'anisotropie géométrique (prisme droit à base hexagonale) et élastique de ZnO. La résolution analytique de l'équation de Navier dans un tel cas s'avère délicate, nous avons opté pour une résolution numérique. Cette méthode est celle exposée dans l'article écrit par W. M. Visscher *et al.* [Visscher(1991)], à partir duquel nous avons développé un code en langage C⁹. Dans la première partie nous décrivons la méthode ainsi que quelques éléments important quant à sa mise en œuvre et sa validation.

1.2.1 Description de la méthode : un peu d'algèbre

Le système d'étude est un volume V délimité par une surface S et constitué d'un matériau caractérisé d'un point de vue élastique par sa masse volumique ρ et ses coefficients du tenseur des rigidités C_{ijkl} . Envisageons la propagation d'une onde sinusoïdale de pulsation ω dans ce système. Le Lagrangien $\mathcal{L}$ de ce dernier s'écrit :

$$\mathcal{L} = \int_V \left(\frac{1}{2} \rho \omega^2 u_i u_i - \frac{1}{2} C_{ijkl} u_{i,j} u_{k,l} \right) dV \quad (2.8)$$

Dans cette expression, les indices répétés sont sommés conformément aux notations d'Einstein ; u_i est la i -ième¹⁰ composante du déplacement associé à l'onde¹¹, et $u_{i,j}$ en est la dérivée par rapport à la j -ième coordonnée.

Supposons que le déplacement u_i varie alors d'une certaine quantité δu_i , petite devant u_i : $u_i \leftarrow u_i + \delta u_i$. Alors le Lagrangien varie de $\mathcal{L}$ à $\mathcal{L} + \delta \mathcal{L}$ avec au premier ordre en δu_i :

$$\delta \mathcal{L} = \left[\int_V \left(\rho \omega^2 u_i + C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} \right) dV + \int_S n_j C_{ijkl} u_{k,l} dS \right] \delta u_i \quad (2.9)$$

où n_j est la j -ième composante de la normale unitaire à la surface S délimitant V .

Dans cette expression, le deuxième terme, qui représente la traction de la surface selon la direction i , est nul car nous considérons des nanoparticules libres. D'après l'équation 2.9, il apparaît que si l'onde sinusoïdale est un mode propre de vibration, alors elle satisfait l'équation d'onde déjà vue au 2.4, donc la première intégrale de l'équation 2.9 est nulle et le Lagrangien du système est stationnaire car $\delta \mathcal{L} = 0$. L'idée de la suite de la méthode est alors la suivante : dans un premier temps nous allons écrire le Lagrangien sous une autre forme que celle de l'équation 2.9, puis le rendre stationnaire afin d'obtenir les modes propres de vibration.

⁹Notons qu'une résolution de notre problème aurait pu se faire avec un logiciel utilisant la méthode des éléments finis.

¹⁰Dans cette partie, les indices i, j, k et l sont compris entre 1 et 3.

¹¹en un point courant M de V repéré par ses coordonnées cartésiennes x_1, x_2, x_3 . Les dépendances ne sont pas explicitement écrites dans les expressions afin de ne pas alourdir ces dernières.

Dans la suite, nous faisons l'hypothèse que les déplacements associés à un mode propre de vibration peuvent être projetés sur une base de fonctions puissance des coordonnées cartésiennes $(x_1; x_2; x_3)$, soit :

$$u_i = \sum_{\alpha} a_{i\alpha} \underbrace{x_1^l x_2^m x_3^n}_{\text{noté } \Phi_{\alpha}} \quad (2.10)$$

avec $a_{i\alpha}$ réels. Par cette expression, nous définissons implicitement une fonction qui associe un indice entier α à chaque triplet $(l; m; n)$ d'entiers naturels vérifiant l'inégalité $l + m + n \leq \max$ où $\max$ est le degré maximal du polynôme sur lequel on projette le déplacement. Par exemple, pour $\max = 2$, le déplacement u_i est projeté sur la base suivante $(1; x; y; z; xy; xz; yz; x^2; y^2; z^2)$; et chacun des vecteurs de cette base se voit affecté un indice entier α allant de 1 à 10, puisqu'il y a 10 vecteurs de base. Dans le cas général, α va de 1 à $r = \frac{1}{6}(\max + 1)(\max + 2)(\max + 3)$. L'écriture de u_i selon l'équation 2.10 permet d'écrire le Lagrangien sous la forme très compacte :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \mathbf{a}^T \mathbf{K} \mathbf{a} - \frac{1}{2} \mathbf{a}^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{a} \quad (2.11)$$

où $\mathbf{a}$ est le vecteur colonne de terme général $a_{i\alpha}$ et de taille¹² $\mathcal{R} = 3r$, et $\mathbf{a}^T$ son transposé. Les matrices $\mathbf{K}$ et $\mathbf{\Gamma}$, de taille $\mathcal{R}$, contiennent respectivement les contributions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle au Lagrangien :

$$K_{\alpha i \alpha' i'} = \delta_{ii'} \int_V \Phi_{\alpha} \rho \Phi_{\alpha'} dV \quad \Gamma_{\alpha i \alpha' i'} = \int_V C_{ij i' j'} \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial x_j} \frac{\partial \Phi_{\alpha'}}{\partial x_{j'}} dV \quad (2.12)$$

Comme nous l'avons vu, les modes propres de vibration rendent le Lagrangien stationnaire. D'après la forme compacte que nous venons d'établir pour ce dernier, il apparaît que les modes propres sont solutions du problème aux valeurs propres suivant :

$$\omega^2 \mathbf{a} = \mathbf{K}^{-1} \mathbf{\Gamma} \mathbf{a} \quad (2.13)$$

où $\mathbf{K}^{-1}$ désigne la matrice inverse de $\mathbf{K}$.

Ainsi il nous reste à construire les matrices $\mathbf{K}$ et $\mathbf{\Gamma}$, inverser $\mathbf{K}$, puis résoudre le problème aux valeurs propres ci-dessus en diagonalisant $\mathbf{K}^{-1} \mathbf{\Gamma}$. Avant de présenter la réalisation technique de la méthode dans la partie suivante, nous souhaitons revenir sur l'originalité de la méthode présentée : elle permet de traiter un très grand nombre de cas¹³, que ce soit par les coefficients du tenseur des rigidités ou par la forme de l'objet considéré. Les intégrales à calculer dans les matrices $\mathbf{K}$ et $\mathbf{\Gamma}$ portent sur des fonctions polynômes, ce qui est calculable analytiquement et relativement facilement dans un grand nombre de cas. En particulier, pour la forme de prisme droit à base hexagonale qui nous intéresse, nous donnons le résultat des calculs dans l'annexe intitulée calculs des intégrales. Notons que les matériaux ne sont pas nécessairement homogènes : les C_{ijkl} et masse volumique peuvent dépendre de l'espace.

L'hypothèse de projeter des déplacements de modes propres suivant une base de fonctions polynôme mérite quelques commentaires. Lorsque l'on considère une sphère, les fonctions propres solutions de l'équation de Navier sont les harmoniques sphériques. Pour un cylindre, ce sont les fonctions de Bessel ; pour un cube, les fonctions trigonométriques usuelles : à chaque géométrie son jeu de fonctions propres. La méthode développée par W. M. Visscher *et al.* pose une fois pour toute des polynômes comme

¹²Le 3 venant de ce qu'il faut prendre en compte les trois coordonnées de l'espace.

¹³Nous espérons l'avoir illustré dans la mesure où tous les résultats de la partie 1.1 et ceux de la partie 1.3.5 de la suite de ce manuscrit ont été obtenus par cette méthode.

approximation des déplacements associés à un mode propre, ce qui simplifie les choses. En contrepartie, il faut pousser l'ordre d'approximation suffisamment haut pour approcher les fonctions précédemment citées non pas localement mais sur tout le volume, et ce d'autant plus que la longueur d'onde du mode auquel on s'intéresse est courte : ce point est à considérer dans l'étude des harmoniques d'un mode donné par exemple. Vu que la taille des matrices à traiter croît comme le degré d'approximation au cube, une telle méthode peut vite s'avérer difficile à mettre en pratique.

1.2.2 Validation de la méthode : convergence des fréquences propres vers les valeurs théoriques

Dans cette partie nous donnons les détails de la recherche des modes propres de selon la méthode précédemment décrite. Nous expliquons également comment nous l'avons validée. La mise en œuvre de la méthode de Visscher *et al.* a nécessité l'écriture d'un code en langage C, et qui peut être résumé en différentes étapes :

1. définition des dimensions, masse volumique et coefficients du tenseur des rigidités de la nanoparticule étudiée ;
2. construction des matrices $\mathbf{K}$ et $\mathbf{\Gamma}$ (après calcul analytique des intégrales de l'équation 2.12) ;
3. inversion de $\mathbf{K}$, produit de $\mathbf{K}^{-1}$ par $\mathbf{\Gamma}$, diagonalisation de $\mathbf{K}^{-1}\mathbf{\Gamma}$;
4. récupération des vecteurs propres $\mathbf{a}$ (après classement par valeurs propres croissantes), calculs des fonctions u_i à l'aide de 2.10 ;
5. construction d'une nanoparticule que l'on visualisera à l'aide du logiciel Visual Molecular Dynamics [VMD] ;
6. visualisation graphique des modes propres de vibration dans la nanoparticule précédemment définie à l'aide de ce même logiciel.

Les modes auxquels nous nous intéressons sont des modes de grande longueur d'onde, ils sont donc à chercher dans ceux qui ont une fréquence la plus basse parmi les $\mathcal{R}$ modes obtenus. Comme nous ne nous intéressons pas aux modes à plus haute fréquence, le degré d'approximation des polynômes peut être choisi relativement bas. Néanmoins, il doit être pris suffisamment haut afin que la fréquence du mode soit convergée (vers une valeur fixe). À titre d'exemple, nous allons montrer la convergence des fréquences des deux premiers modes extensionnels, $\omega_{ext}^{(n)}$ pour $n = 0$ et $n = 1$, ainsi que la fréquence du mode de respiration $\omega_{br}^{(n)}$ dans le cas d'un cylindre isotrope infiniment long. Le choix de cette situation se justifie par le fait que des formules analytiques donnant les fréquences de ces modes existent [Hu(2003)]. Si H et D désignent respectivement la hauteur et le diamètre du cylindre, nous avons sous l'hypothèse que $H \gg D$:

$$\omega_{ext}^{(n)} = (2n + 1) \frac{\pi}{H} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \omega_{br}^{(n)} = \frac{2\tau_n}{D} \sqrt{\frac{E(1 - \nu)}{\rho(1 + \nu)(1 - 2\nu)}} \quad (2.14)$$

où E , ν et ρ sont respectivement le module d'Young, coefficient de Poisson et masse volumique du matériau. τ_n est la n -ième racine de l'équation : $(1 - \nu)\tau J_0(\tau) = (1 - 2\nu)J_1(\tau)$ [Hu(2003)]. Nous prenons comme valeurs numériques : $E = 140.99 \text{ GPa}$, $\nu = 0.333$, $\rho = 5605 \text{ kg/m}^3$ [Bateman(1962)], $\tau_0 = 2.165$, et enfin $H = 10 \times D = 20 \text{ nm}$; ce qui mène à $\omega_{ext}^{(0)} = 4.17 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{ext}^{(1)} = 12.54 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{br}^{(0)} = 70.50 \text{ cm}^{-1}$. Remarquons que d'après 2.14 la première harmonique du mode extensionnel se situe à une fréquence triple de la fondamentale. La figure 2.8 montre que lorsque l'ordre du polynôme *max*

augmente, la fréquence de chacun des modes de respiration et extensionnel fondamental et première harmonique converge vers une valeur, laquelle est très proche de celle donnée par les formules 2.14. Ainsi nous pouvons conclure que dans le cas d'un cylindre la valeur $max = 7$ est convenable pour l'ordre du polynôme : elle est suffisamment élevée car les fréquences sont convergées, et suffisamment basse pour permettre un temps de calcul raisonnable¹⁴. Par ailleurs, le fait que les valeurs convergées des fréquences soient quasiment celles données par calcul analytique est une preuve forte de la validité de la méthode que nous employons¹⁵. Une étude analogue menée dans le cas du prisme montre que la valeur de max nécessaire et suffisante est 11 : les fréquences des modes sont inchangées pour un exposant supérieur à 11. L'obtention des modes propres prend alors une dizaine de minutes, ce qui est très satisfaisant. Nous présenterons les résultats de cette méthode concernant le prisme de rapport d'aspect un dans la partie 1.3.5, en même temps que les résultats des simulations atomistiques ; dont nous allons maintenant décrire le principe.

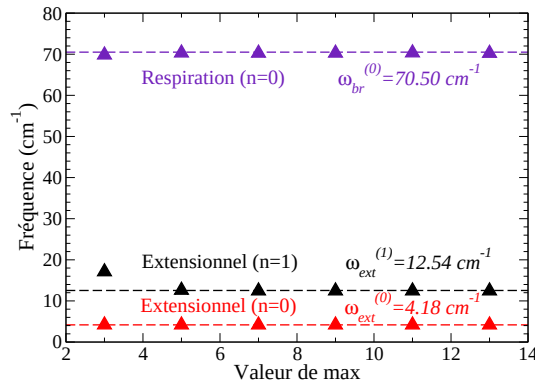


FIG. 2.8 – Fréquences (triangles) des modes de respiration, extensionnel (fondamental et première harmonique) en fonction du degré d'approximation max . La nanoparticule est un cylindre isotrope de rapport d'aspect 10 ($H = 20$ nm, $D = 2$ nm). Les droites horizontales représentent les fréquences calculées d'après les formules 2.14 et dont les valeurs sont données sur la figure. La parité des déplacements associés aux modes permet de faire progresser la valeur de max par pas de deux.

1.3 Calculs atomistiques. Potentiels semi-empiriques

1.3.1 Choix du modèle : le shell-model

Afin d'accéder aux propriétés physiques des nanoparticules, notamment les propriétés structurales et vibrationnelles qui nous intéressent, plusieurs méthodes sont possibles :

- Les méthodes de type *ab initio*. Ces méthodes prennent explicitement en compte la nature des atomes et leurs électrons. Elles sont limitées à quelques centaines d'atomes. Étant donné que les nanoparticules étudiées dans ce travail comportent typiquement de l'ordre du millier d'atomes, de telles méthodes ne peuvent pas être mises en œuvre dans notre cas.
- Les simulations utilisant des potentiels semi-empiriques, dans lesquelles l'effet des électrons est modélisé par des interactions effectives. Leur emploi permet de traiter des systèmes de taille

¹⁴ de quelques minutes typiquement, sur ordinateur de bureau.

¹⁵ L'erreur relative maximale est de 0.7% (sur l'harmonique du mode extensionnel). Ces écarts très faibles peuvent venir de ce que les formules 2.14 sont vraies pour un cylindre infini, alors que dans notre démonstration le cylindre est fini de rapport d'aspect 10.

comparable à ceux que nous étudions. Nous avons donc choisi de travailler avec ce type de simulations. Par ailleurs, plusieurs modèles utilisant des potentiels semi-empiriques existent : parmi eux citons le modèle de champs de force de valence et le shell-model. Seules les positions

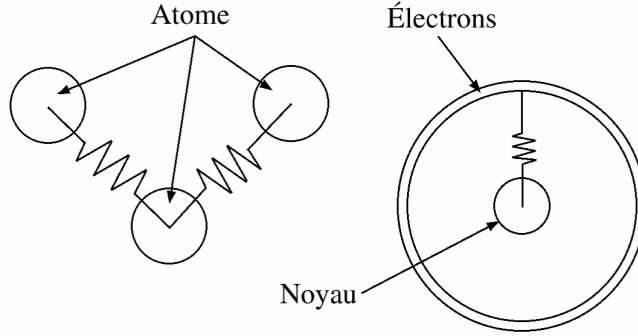


FIG. 2.9 – *Modèle de champ de force de valence (à gauche) et shell-model (à droite).*

des atomes sont décrites dans le modèle de champ de force de valence (en terme de longueurs et d'angles de liaisons) ; alors que le shell-model permet de prendre en compte la caractère ionique de la liaison ainsi que la polarisabilité des atomes, qui jouent un rôle important dans la dynamique de vibration des nanoparticules de ZnO.

Nous avons donc opté pour le shell-model. Dans ce modèle, il faut considérer trois entités : les cations Zn^{2+} , les noyaux d'oxygène O^{2-} ¹⁶ et les électrons périphériques des noyaux d'oxygène. Les interactions ion-ion ($Zn^{2+} - Zn^{2+}$, $Zn^{2+} - O^{2-}$ et $O^{2-} - O^{2-}$) et O^{2-} -électrons¹⁷ sont de type coulombienne, donc à longue portée. Les interactions Zn^{2+} -électrons et électrons-électrons comportent une partie coulombienne et une partie à courte portée comprenant deux termes : l'un répulsif en $A_{ij}e^{-r_{ij}/\rho_{ij}}$ et l'autre attractif en $-\frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}$; r_{ij} étant la distance entre deux entités i et j ; A_{ij} , B_{ij} et ρ_{ij} sont des constantes. Enfin, l'interaction entre un noyau O^{2-} et ses électrons est modélisée par un ressort harmonique (voir la figure 2.9 à droite). Le fait d'ajuster les constantes intervenant dans le modèle de sorte à ce que celui-ci rende compte du mieux possible des propriétés expérimentales du matériau (énergie de cohésion, propriétés élastiques, vibrationnelles) justifie l'appellation de modèle atomistique utilisant des potentiels semi-empiriques.

1.3.2 Réduction canonique du problème, matrice dynamique : encore de l'algèbre

Le paragraphe précédent nous a permis de choisir un modèle atomistique adapté à l'étude que nous souhaitons mener. Nous allons maintenant décrire les outils du formalisme dans lequel ce modèle atomistique sera utilisé.

Dans l'approximation harmonique, les modes propres de vibration recherchés sont les oscillations collectives d'atomes au voisinage de leur position d'équilibre. La première étape consiste donc à rechercher cette dernière, donc à minimiser l'énergie totale de la nanoparticule afin d'en trouver la configuration d'équilibre. Ensuite, la recherche des modes propres de vibration passe par la diagonalisation de la matrice dynamique.

¹⁶Il s'agit en fait du noyau auquel on adjoint les électrons de cœur.

¹⁷de deux atomes différents dans ce cas.

Afin de comprendre le concept de matrice dynamique, nous considérons le système Ω de N particules qui sont les $N/3$ noyaux de Zn^{2+} , de O^{2-} ; et les $N/3$ électrons périphériques de l'oxygène dans le cadre du shell-model précédemment décrit :

$$\Omega = \left\{ \frac{N}{3} \text{ noyaux de } Zn^{2+}; \frac{N}{3} \text{ noyaux de } O^{2-}; \frac{N}{3} \text{ électrons périphériques} \right\} \quad (2.15)$$

Classiquement, le système est décrit par les $3N$ positions $(q_i)_{1 \leq i \leq 3N}$ et $3N$ impulsions $(p_i)_{1 \leq i \leq 3N}$. Les $(q_i)_{1 \leq i \leq 3N}$ sont les déplacements par rapport aux positions d'équilibre notées $(R_i)_{1 \leq i \leq 3N}$ ¹⁸. Nous recherchons les modes propres de vibration du système dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H_\Omega = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i,j} V_{ij} \quad (2.16)$$

où V_{ij} désigne le potentiel d'interaction entre deux entités i et j . Sa forme générique a été décrite dans le paragraphe précédent. Nous développons le potentiel à l'ordre deux autour de sa valeur à l'équilibre V_{ij}^{eq} :

$$V_{ij} = V_{ij}^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial R_i \partial R_j} q_j \quad (2.17)$$

Nous avons directement omis le terme d'ordre un, qui fait intervenir la résultante des forces internes au système, laquelle est nulle à l'équilibre. Dans la suite, comme nous nous intéressons aux propriétés dynamiques du système, nous omettons de reporter le terme d'ordre zéro dans l'expression de V_{ij} ¹⁹. Introduisons les vecteurs $\mathbf{q}'$ et $\mathbf{p}'$ de termes généraux respectifs $(q'_i = \sqrt{m_i} q_i)_{1 \leq i \leq 3N}$ et $p'_i = \left(\frac{p_i}{\sqrt{m_i}} \right)_{1 \leq i \leq 3N}$;

ainsi que la matrice $\mathbf{U}$ de terme général $\left(U_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial R_i \partial R_j} \right)_{1 \leq i, j \leq 3N}$. Nous avons ainsi de façon contractée :

$$H_\Omega = \frac{1}{2} (\mathbf{p}'^T \mathbf{p}' + \mathbf{q}'^T \mathbf{U} \mathbf{q}') \quad (2.18)$$

L'obtention des modes propres du système passe par la diagonalisation de l'hamiltonien ci-dessus. Pour ce faire, nous allons changer de base.

Il est clair que la matrice $\mathbf{U}$ est réelle, symétrique et définie positive, elle est donc diagonalisable dans une base orthonormée et nous introduisons les matrices $\mathbf{P}$ et $\mathbf{B}$ respectivement orthogonales et diagonales de sorte que : $\mathbf{U} = \mathbf{P} \mathbf{B} \mathbf{P}^T$. Procédons ensuite au changement de coordonnées de la base canonique vers la base des vecteurs propres de la matrice $\mathbf{U}$ en définissant les vecteurs $\mathbf{Q}$ et $\mathbf{\Pi}$ par :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{P}^T \mathbf{q}' \text{ et } \mathbf{\Pi} = \mathbf{P}^T \mathbf{p}' \quad (2.19)$$

À partir de l'expression de l'hamiltonien dans la base canonique, il vient dans la nouvelle base :

$$H_\Omega = \frac{1}{2} (\mathbf{\Pi}^T \mathbf{\Pi} + \mathbf{Q}^T \mathbf{B} \mathbf{Q}) \quad (2.20)$$

Les équations de Hamilton-Jacobi mènent alors à :

$$\frac{d^2 Q_i}{dt^2} + b_i Q_i = 0 \quad (2.21)$$

¹⁸ Les $(R_i)_{1 \leq i \leq 3N}$ coïncident avec les noeuds du réseau de Bravais pour un cristal parfait.

¹⁹ En revanche, si l'on s'intéresse à une grandeur comme l'énergie de cohésion de la nanoparticule, il faut traiter ce terme.

	Modèle	Expériences
a (Å)	3.29	3.242
c (Å)	5.09	5.188
Volume de la maille (Å ³)	47.35	47.77
Masse volumique (g.cm ⁻³)	5.71	5.6
C_{11}	233.66	209.7
C_{12}	110.42	121.1
C_{13}	103.51	105.1
C_{33}	185.90	210.9
C_{44}	72.84	42.5
C_{66}	61.61	44.3

TAB. 2.3 – Valeurs des paramètres de maille, masse volumique, volume de la maille et coefficients du tenseur des rigidités de ZnO massif. Les valeurs sont celles issues des simulations atomistiques, comparées à des expériences [Bateman(1962)]. Les coefficients élastiques sont exprimés en GPa.

pour $1 \leq i \leq 3N$. Les coefficients $(b_i)_{1 \leq i \leq N}$ sont les valeurs propres de la matrice $\mathbf{U}$. Comme ils sont positifs ou nuls, le système d'équations ci-dessus montre que nous avons découplé dans la nouvelle base le mouvement des entités du système en $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants. Les pulsations propres du système sont les $(\omega_i = \sqrt{b_i})_{1 \leq i \leq 3N}$. La résolution de notre problème passe donc par la diagonalisation de la matrice $\mathbf{U}$, appelée matrice dynamique.

Remarque : Nous nous sommes donnés comme système d'étude N particules du shell-model : $N/3$ noyaux de Zn^{2+} et O^{2-} ; et $N/3$ électrons périphériques de l'oxygène. Or les modes propres qui nous intéressent sont ceux des noyaux de zinc et d'oxygène. Les $N/3$ modes propres des électrons périphériques de l'oxygène sont à exclure. C'est là qu'intervient l'approximation adiabatique, qui suppose que ces électrons ont une masse nulle et suivent instantanément le mouvement des noyaux. Cette approximation permet de ne garder que les modes propres des noyaux, c'est-à-dire les phonons recherchés.

1.3.3 Mise en œuvre, validation et résultats : propriétés du cristal massif

Nous avons établi que l'obtention des modes propres de vibration des nanoparticules se fait grâce à la diagonalisation de la matrice dynamique. Dans le terme général de celle-ci apparaît le potentiel d'interaction entre atomes constituant la nanoparticule. Ce dernier a été décrit dans la partie 1.3.1 décrivant le shell-model. Les paramètres des potentiels semi-empiriques sont issus de [Lewis(1985)].

Avant de présenter les résultats obtenus sur les nanoparticules de ZnO, nous avons tout d'abord cherché à tester la solidité de ces simulations atomistiques en calculant un certain nombre de grandeurs connues dans le cas du cristal massif. Pour ce faire, nous avons calculé les paramètres de maille et coefficients élastiques de ZnO massif. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.3.

Les propriétés structurales du cristal massif sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Les coefficients élastiques issus du modèle atomistiques reproduisent assez inégalement les valeurs expérimentales : si l'accord est bon pour la plupart des coefficients, il reste très moyen pour certains d'entre eux (C_{44} et C_{66}). Nous avons également calculé le diagramme de dispersion du cristal massif

grâce au logiciel GULP (non montré). Il apparaît que le modèle reproduit mieux la partie acoustique du diagramme que la partie optique. Ceci nous montre les limites du modèle atomistique : la polarisabilité des atomes d'oxygène n'est pas correctement prise en compte. Ceci n'a pas de conséquences lors de l'application du shell-model en vue d'étudier les propriétés vibrationnelles à basse fréquence des nanoparticules. En revanche, cette limitation est une des raisons pour lesquelles nous avons développé une approche différente de la modélisation des modes polaires optiques (voir le chapitre 3).

1.3.4 Nanoparticules à l'équilibre : contrainte de surface

Dans cette section, nous appliquons le shell-model aux nanoparticules de ZnO. Nous allons voir comment la présence de surfaces affecte l'état d'équilibre des nanoparticules, en montrant l'effet de la contrainte de surface. Pour cela, nous rappelons l'expression de la différentielle de l'énergie libre donnée au chapitre 1 :

$$dF = \iiint_V \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} dV + \iint_A \tilde{s}_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} dS_{déformation} + \gamma dS_{création} \quad (2.22)$$

Comme nous l'avons dit (partie 1.3.3. du chapitre I), pour de grands systèmes, l'état d'équilibre est caractérisé par un champ de déformation nul. Il est possible d'étudier de tels objets dans le cadre de l'élasticité linéaire afin de déterminer les fréquences propres de vibration par exemple. Dans l'approche basée sur l'élasticité linéaire, nous ne tenons pas compte des effets de surface. En revanche, l'approche atomistique que nous avons présentée prend en compte implicitement ces effets. Une comparaison directe entre les deux approches permet donc de quantifier les effets de la contrainte de surface dans les objets nanométriques sur une de leur propriété physique, à savoir les modes propres de vibration. Ceci sera fait au paragraphe 1.3.5.

Discussion qualitative. Avant de conduire cette comparaison, nous allons décrire la configuration d'équilibre des nanoparticules grâce aux calculs atomistiques. Nous partons d'un prisme droit à base hexagonale dont les atomes sont disposés selon la maille würtzite d'un cristal massif de ZnO, le potentiel d'interaction entre les atomes étant celui qui a été décrit dans la partie 1.3.1. Ceci est représenté sur la partie gauche de la figure 2.10, pour laquelle la nanoparticule comporte 1950 atomes, soit une taille d'environ 3 nm. Ainsi que nous l'avons dit au chapitre 1, il existe une polarisation spontanée $\vec{P}_{spont}$ portée par l'axe c de ZnO ; et qui doit être annulée afin de stabiliser la nanoparticule. Nous modifions donc les charges portées par les ions des plans terminaux de Zn^{2+} (surface (0001) sur la figure 2.10) et O^{2-} (surface (000 $\bar{1}$) sur la figure 2.10) de sorte à créer une polarisation opposée $\vec{P}_{opp} = -\vec{P}_{spont}$ à la polarisation spontanée.

La recherche du minimum d'énergie par la méthode du gradient conjugué conduit à une disposition des atomes selon la partie droite de la figure 2.10. La nanoparticule a été comprimée latéralement et s'est détendue selon l'axe vertical. Afin de quantifier les déplacements des atomes par rapport à la situation initiale, nous présentons sur la figure 2.11 l'évolution des déplacements radiaux $u_r(r, z)$ et axiaux $u_z(r, z)$ en fonction des coordonnées r et z d'un atome dans la nanoparticule²⁰. Nous définissons les dimensions de la nanoparticule de la façon suivante : la hauteur H (diamètre D) est la plus grande distance entre deux atomes situés le long de l'axe $z = 0$ (dans le plan $z = \pm H/2$), pour une nanoparticule relaxée²¹. Plaçons-nous sur le bord $r = D/2$ de la nanoparticule sur le graphe $u_r(r = D/2, z)$

²⁰Nous employons les coordonnées cylindriques par commodité.

²¹et non le prisme de départ, car nous choisissons de donner une définition compatible avec une mesure expérimentale de H et D .

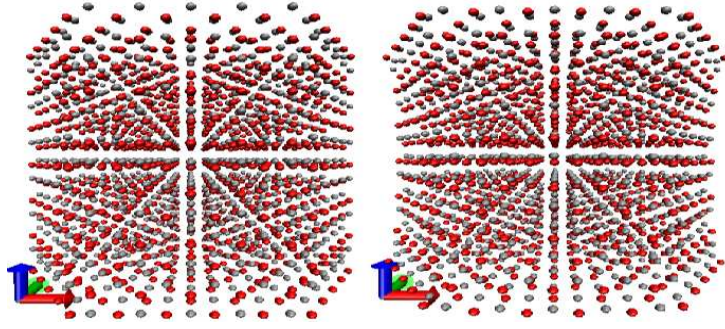


FIG. 2.10 – Disposition des atomes avant (à gauche) et après (à droite) relaxation de l'énergie de la nanoparticule. Les atomes de zinc sont en gris, ceux d'oxygène en rouge. L'axe vertical (Oz) bleu coïncide avec l'axe c de la maille wurtzite de ZnO .

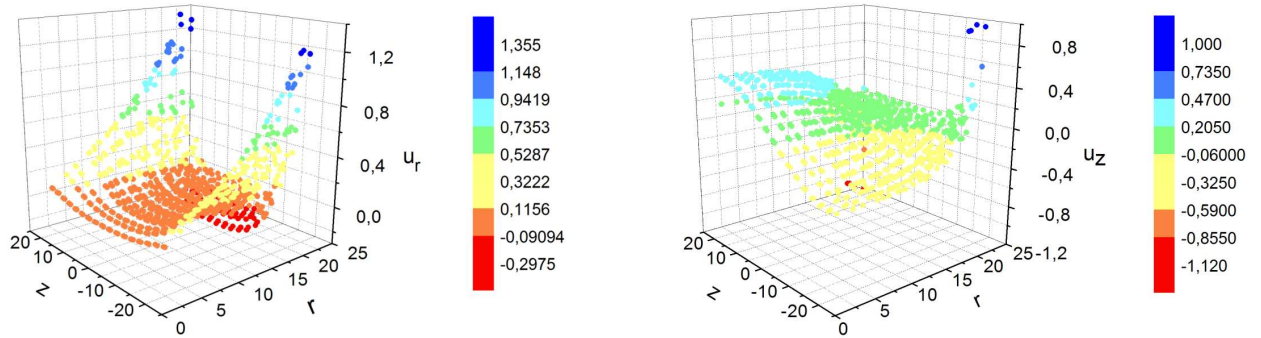


FIG. 2.11 – Cartographie des déplacements $u_r(r, z)$ (gauche) et $u_z(r, z)$ (droite) des atomes faisant suite à la relaxation de la nanoparticule. Toutes les échelles sont en Å.

(figure 2.11 de gauche). Au milieu de la nanoparticule ($z \simeq 0$), le déplacement des atomes est négatif, ce qui signifie que ceux-ci se sont rapprochés du centre de la nanoparticule. Le déplacement des atomes non centraux devient positif, indiquant un éloignement des atomes par rapport au centre de la nanoparticule. Schématiquement, la nanoparticule a été « comprimée » latéralement en son centre.

Plaçons-nous maintenant le long de l'axe de symétrie de la nanoparticule, en $r = 0$, et examinons cette fois le déplacement axial des atomes $u_z(r = 0, z)$ (fig. 2.11 de droite). Nous voyons que les atomes du bas ($z \leq 0$) se sont éloignés vers le bas (déplacement négatif), et les atomes du haut ($z \geq 0$) se sont déplacés vers la haut (déplacement positif). Par conséquent, la compression latérale s'accompagne d'une dilatation verticale de la nanoparticule. Schématiquement, la nanoparticule relaxée à la forme indiquée par la figure 2.12.

À l'issue de la relaxation, les atomes se sont déplacés par rapport à leur position initiale, il s'est donc créé une polarisation $\vec{P}_{piézo}$ par effet piézoélectrique inverse. La polarisation $\vec{P}_{relax}$ dans la nanoparticule est alors : $\vec{P}_{relax} = \vec{P}_{piézo} + \vec{P}_{spont} + \vec{P}_{opp} = \vec{P}_{piézo}$ qui est non nulle *a priori*. Nous la négligerons néanmoins dans la toute la suite. Il y a plusieurs éléments qui rendent ce choix raisonnable, à défaut de le justifier totalement. Premièrement, il est possible d'invoquer un mécanisme de transfert de charge vers les atomes des surfaces polaires pour stabiliser la nanoparticule après relaxation. Cette

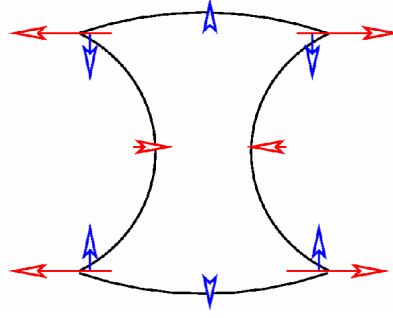


FIG. 2.12 –

Vue schématique de la nanoparticule relaxée. En rouge les déplacements radiaux, en bleu les déplacements axiaux. La longueur des flèches tient compte de la valeur des déplacements.

hypothèse nécessite des calculs de type *ab initio* afin d'être vérifiée. Deuxièmement, négliger les effets piézoélectriques dans ZnO revient finalement à considérer la réponse purement élastique du matériau, ce qui peut être satisfaisant dans une première approche visant à étudier les effets de surface. Enfin, J. Gleize *et al.* ont étudié la répercussion de l'effet des polarisations spontanées et piézoélectriques sur les fréquences des modes optiques dans des super réseaux à base de nitrures d'éléments III [Gleize(1999)]. Il est montré que les fréquences de ces modes sont affectées de 2 cm^{-1} pour les phonons polaires optiques de GaN et de 6 cm^{-1} pour ceux de AlN. De plus, toujours dans ce travail, la prise en compte d'effets piézoélectriques dans la théorie de l'élasticité amène à considérer des termes dont l'importance relative par rapport aux termes élastiques est donnée par le ratio²² : $\frac{e_{33}^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}^{\infty} C_{33}}$. Dans cette expression,

e_{33} est un élément du tenseur piézoélectrique, et $\varepsilon_{\parallel}^{\infty}$ est la permittivité diélectrique relative à haute fréquence le long de l'axe c . Prenant comme valeur $e_{33}=0.96 \text{ C.m}^{-2}$, $\varepsilon_{\parallel}^{\infty} = 3.7$ [Jagadish(2006)] et $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$, le ratio précédent vaut 0.133. Cela montre que les effets piézoélectriques ne sont pas prépondérants, mais ils ne sont pas pour autant négligeables. Une approche plus fine passe donc par la prise en compte de ces effets.

Discussion quantitative. Nous pourrions analyser plus en détail les cartes de déplacements de la figure 2.11, mais ce serait privilégier une description un peu lourde au détriment du message que nous souhaitons faire passer : aussi complexe soit la forme de la nanoparticule relaxée, il est très important de noter que même les atomes situés au centre de la nanoparticule se sont déplacés sous l'effet de la contrainte de surface. Ceci illustre la présence des forces à longue portée dans ZnO : même situés à plusieurs mailles de la surface, les atomes de cœur ressentent la présence de celle-ci.

Nous allons à présent analyser quantitativement les effets de la contrainte de surface, et montrer qu'elle entraîne une déformation en volume importante et une relaxation de surface. Pour ce faire, nous montrons dans la figure 2.13 les déplacements $u_r(r, 0)$ (gauche) et $u_z(0, z)$ (droite). Sur chacun de ces graphes, il apparaît deux zones :

- proche du centre de la nanoparticule, nous observons un déplacement linéaire des atomes en fonction de leur position dans la nanoparticule ;
- dans la deuxième zone, délimitée par les barres en pointillés sur les graphes de la figure 2.13,

²²Dans le cas d'une onde quasi-LA se propageant le long de l'axe c d'un cristal de structure würtzite.

le déplacement des atomes situés à une distance inférieure à $\lambda_{r,z}$ de la surface s'écarte de la loi linéaire précédente.

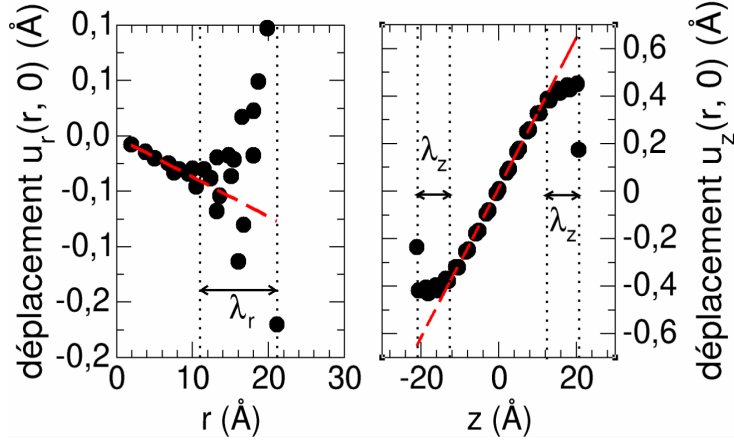


FIG. 2.13 – Déplacements $u_r(r, 0)$ (à gauche) et $u_z(0, z)$ (à droite) des atomes suite à la relaxation de la nanoparticule (figure 2.10.).

Dans la première zone, il est possible de déduire la déformation des nanoparticules à partir du graphe, il s'agit de la pente de la droite en rouge. Ainsi nous mesurons des déformations $\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} = -0.3\%$ et $\varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} = 3.0\%$ ²³. La déformation ε_{zz} est importante, et est supérieure à la limite communément admise de l'approximation des petites déformations et qui délimite le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire; ce qui signifie qu'une telle déformation peut se manifester par des effets anharmoniques. Lorsque les atomes sont situés à moins d'une distance $\lambda_{r,z}$ de la surface, leur déplacement ne suit plus la loi linéaire précédente : il s'agit là du phénomène de relaxation de surface caractérisée par la longueur $\lambda_{r,z}$ [Müller(2004)]. Nous mesurons à partir de la figure 2.13 : $\lambda_r \simeq \lambda_z \simeq 1$ nm. Cette longueur, de l'ordre de trois mailles atomiques, est importante. La relaxation de surface possède dans le cas général une contribution non nulle à l'expression de la différentielle de l'énergie libre [Müller(2004)]. Si nous avons négligé ce terme dans l'expression de $\mathbf{dF}$ dans l'équation 2.22, c'est parce que la surface de la nanoparticule est libre. Autrement dit, il existe une relaxation de surface, mais celle-ci ne travaille pas, donc elle ne contribue pas à l'expression de l'énergie $\mathbf{dF}$.

La contrainte de surface des nanoparticules entraîne donc d'une part une déformation en volume des nanoparticules et d'autre part une relaxation de surface sur 1nm. Intuitivement, lorsque la taille des nanoparticules excède largement la longueur de relaxation, on s'attend à ce que les effets de contrainte de surface se résument à la déformation en volume, laquelle est quasiment nulle car seul domine le terme de volume dans l'expression de $\mathbf{dF}$ comme nous avons dit précédemment. En revanche, lorsque la taille des nanoparticules devient comparable voire inférieure à la longueur de relaxation, les effets de surface vont affecter les propriétés physiques des nanoparticules, notamment les modes propres de vibration. Parmi les effets de surface, la déformation en volume peut être traitée dans le cadre de l'élasticité linéaire, en considérant non plus une nanoparticule libre, mais au contraire des conditions aux limites imposant une contrainte non nulle à la surface de la nanoparticule. Les conditions aux limites doivent

²³La déformation ε_{rz} a été calculée : elle est au plus du même ordre de grandeur que ε_{rr} , quelle que soit la taille de la nanoparticule. Nous la négligerons donc dans la suite.

alors être choisies de sorte à générer une déformation dans la nanoparticule identique à celle des calculs atomistiques. Mais cette approche revient à ramener tous les effets de contrainte de surface à la surface proprement dite, donc à annuler la longueur de relaxation²⁴. Par conséquent, l'effet de la relaxation de surface ne peut pas être pris en compte dans le cadre de l'élasticité linéaire, contrairement aux calculs atomistiques. De plus, la comparaison directe entre calculs atomistiques et calculs menée dans le cadre de l'élasticité linéaire fournit une illustration des effets de la longueur de relaxation. Nous allons mettre en œuvre cette démarche en l'appliquant aux modes propres de vibration des nanoparticules.

1.3.5 Vibrations des nanoparticules

Dans la suite, ce qui va permettre la comparaison entre approches atomistique élastique *via* les modes propres de vibration des nanoparticules est la loi d'échelle $\omega \propto \text{taille}^{-1}$, où *taille* est la seule dimension caractéristique des nanoparticules. En effet, cette loi est valable quelle que soit la taille dans le cadre de l'élasticité. En outre, dans l'approche atomistique, il semble de façon intuitive que les effets de surface vont commencer à être importants pour des tailles de nanoparticules de l'ordre de la longueur de relaxation de surface ; donc pour $\text{taille} \geq 2\lambda_{r,z} \sim 2 \text{ nm}$, le facteur 2 venant de la présence de deux surfaces selon une direction de la nanoparticule. Pour des tailles supérieures à 2 nm, notre intuition nous amène à penser que les effets de surface soient négligeables et que donc approches élastiques et atomistiques donnent les mêmes résultats. Comme nous en avons déjà discuté, il est nécessaire de se fixer un rapport d'aspect pour prétendre satisfaire la loi d'échelle, et nous rappelons que les conditions expérimentales nous amènent à choisir un rapport d'aspect de un dans les calculs atomistiques et élastiques. Dans ce dernier cas, on peut choisir librement dans le code de calcul les hauteurs/diamètres de nanoparticules. En revanche, pour les calculs atomistiques, les dimensions des nanoparticules sont discrètes et imposées par la stabilité des surfaces latérales des nanoparticules. En effet, pour certains paramètres d'entrée du code, les surfaces latérales des nanoparticules correspondantes se sont avérées instables et ont conduit à des reconstructions de surface à l'issue de la relaxation de l'énergie. Tous les résultats présentés dans ce travail concernent des nanoparticules stables et avec un moment dipolaire total nul. Les dimensions des nanoparticules étudiées dans le modèle atomistique sont celles qui d'une part ne conduisent pas à une reconstruction de surface des nanoparticules et d'autre part mène à un rapport d'aspect proche de un. Ces nanoparticules sont présentées dans la tableau 2.4, et nous définissons leur taille caractéristique par $\text{taille} = (HD^2)^{1/3}$. La plus grosse nanoparticule étudiée mesure 5.18 nm, soit 8064 atomes. Dans ce cas, la relaxation de l'énergie prend 400 heures et la diagonalisation de la matrice dynamique prend 1000 heures, soit deux mois de temps de calcul au total sur une machine de 15.68 GB de RAM et équipée d'un processeur 2.6 GHz.

Parmi les quelques milliers de mode de vibration existants, nous choisissons les modes que nous avons présentés dans la partie 1.1 : le mode de respiration et le mode extensionnel fondamental ainsi que sa première harmonique. Les résultats sont présentés par la figure 2.14. Rappelons que dans les calculs utilisant l'élasticité, nous avons pris soin d'utiliser les coefficients élastiques et densité de ZnO donnés par les calculs atomistiques (voir le tableau 2.3).

Il apparaît tout d'abord que les fréquences des modes propres issus des calculs atomistiques sont proches de celles de l'élasticité, ce qui constitue un élément de validation des calculs utilisant des potentiels semi-empiriques. Ensuite, l'examen de la figure 2.14 appelle un certain nombre de commentaires. Concernant le mode de respiration et la première harmonique du mode extensionnel, nous constatons que les fréquences issues des calculs atomistiques suivent la loi d'échelle pour les plus grosses nano-

²⁴Dans ce cas, les atomes à l'équilibre se déplacent linéairement par rapport à leur position initiale du centre jusqu'à la surface de la nanoparticule, non plus jusqu'à $\lambda_{r,z}$ de la surface.

H(nm)	D (nm)	taille (nm)	Rapport d'aspect	Nombre d'atomes	% Atomes de surface
1.54	1.76	1.68	0.875	567	73.0 %
2.06	2.45	2.31	0.92	864	59.7 %
2.58	2.45	2.49	1.15	1056	56.8 %
3.09	3.15	3.13	0.93	1950	48.0 %
3.61	3.83	3.76	1.00	3240	41.5 %
4.12	4.50	4.37	1.06	4998	36.5 %
4.63	4.50	4.54	1.03	5586	35.4 %
4.68	5.17	5.00	0.91	7296	32.6 %
5.19	5.17	5.18	1.00	8064	31.7 %

TAB. 2.4 – *Caractéristiques des nanoparticules étudiées dans les calculs atomistiques. Par définition, taille = $(HD^2)^{1/3}$.*

particules. Lorsque la taille des nanoparticules décroît, un écart à la loi linéaire est constaté. De plus, nous observons que pour la plus petite nanoparticule étudiée, qui fait 1.68 nm, il y a une différence de $\simeq 10 \text{ cm}^{-1}$ entre fréquences atomistiques et élastique. Cela implique que si l'on utilise l'élasticité linéaire afin de prédire les fréquences de modes propres de vibration, on commet dans ce cas une erreur relative de $\simeq 10\%$ sur la fréquence cherchée, ce qui est non négligeable. Enfin, nous constatons que les fréquences atomistiques s'écartent de la loi linéaire pour une taille de nanoparticules de $\simeq 2.5 \text{ nm}$. Cette valeur est en assez bon accord avec celle que nous attendons, à savoir $2\lambda_{r,z} = 2 \text{ nm}^{25}$. Ces observations sont finalement en bonne adéquation avec ce à quoi on s'attend intuitivement. En revanche, le comportement du mode extensionnel fondamental peut surprendre : l'accord entre fréquences atomistiques et élastiques est meilleur pour les petites tailles que pour les grandes tailles. Si *a priori* chaque mode subit différemment les effets de la contrainte de surface, on ne s'attend cependant pas à ce que ceux-ci affectent davantage les grandes tailles de nanoparticules plutôt que les petites, ce quel que soit le mode considéré. Néanmoins, pour les trois modes, l'évolution ω en fonction de l'inverse de la taille est clairement non linéaire. Cette violation de la loi d'échelle constitue un élément fort qui montre la limite de l'élasticité linéaire.

La déformation en volume induite par la contrainte de surface peut-être incluse dans la théorie de l'élasticité, ce qui mène à une loi d'échelle pour les modes de vibration²⁶. Donc la déformation en volume ne permet pas d'expliquer l'écart à la loi d'échelle que nous avons montré dans la figure 2.13, et c'est bien la relaxation de surface qui en est à l'origine.

2 Étude expérimentale

L'étude précédente a nécessité de faire un certain nombre de choix. Que ce soit dans les calculs atomistiques ou élastiques, les choix de formes, tailles, rapport d'aspect, propriétés élastiques de nanoparticules ont été dictés par la perspective de soumettre *in fine* les résultats de l'étude théorique

²⁵Le 2 venant de ce qu'il y a deux surfaces à considérer pour chaque dimension.

²⁶avec cependant une pente de la droite ω vs. $1/\text{taille}$ différente de celle dans le cas de la nanoparticule non déformée.

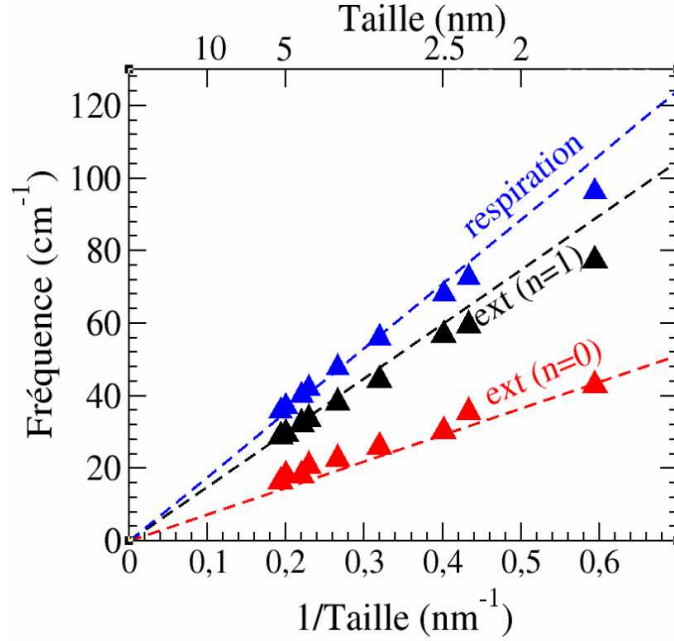


FIG. 2.14 – Comparaison des fréquences entre approche atomistique (triangles) et élastiques (droites tiretées) pour trois modes de vibration : extensionnel fondamental (rouge), première harmonique (noir) et respiration (bleu). La nanoparticule, qui présente un rapport d'aspect de un, est un prisme droit à base hexagonale. Les paramètres élastiques dans le cas de l'élasticité sont ceux issus du calcul atomistique.

au jugement des expériences. Ce dernier point est précisément l'objet de cette partie. Dans un premier temps, nous décrivons les nanoparticules étudiées. Dans un second temps, nous interprétons les résultats obtenus par spectrométrie Raman aux basses fréquences à l'aide des résultats de la partie théorique de ce chapitre.

2.1 Description des nanoparticules étudiées et du dispositif expérimental

Les nanoparticules ont été synthétisées suivant la méthode décrite au chapitre 1. Les principales caractéristiques des nanoparticules sont résumées dans le tableau 2.5. Remarquons que parmi les nanoparticules étudiées, toutes sauf une ont une taille supérieure à 2.5 nm, limite au delà de laquelle les calculs nous prédisent qu'il faut tenir compte des effets de la longueur de relaxation. Du point de vue expérimental, les nanoparticules n'étaient pas sous forme de poudre, mais déposées sur un film de SiO_2 de 100 nm d'épaisseur lui-même sur un substrat de silicium. À la surface du film de silice se trouvent greffées des têtes polaires hydroxyle $-\text{OH}$. Ces têtes polaires interagissent avec les surfaces polaires $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ des nanoparticules, ce qui conduit à un dépôt d'une couche de nanoparticules orientées perpendiculairement à leur substrat. Plusieurs couches de nanoparticules sont ainsi déposées. Cependant, l'interaction entre les têtes polaires et les groupements hydroxyles s'amenuisant au fur et à mesure que l'on s'éloigne du substrat, l'organisation des nanoparticules éloignées de ce dernier n'est pas aussi bonne que celle des premières couches déposées. Nous évaluons l'épaisseur de la couche totale du dépôt de nanoparticules à ~ 500 nm.

Le dépôt de nanoparticules est illuminé par la raie à 413 nm (3.00 eV) du laser Krypton. L'excita-

Taille (nm) $\pm$ dév. std. (nm)	1/taille (nm^{-1})	Ligand	Solvant
2.3 ± 0.5	0.435	DDA/Acide laurique	Ether
2.9 ± 0.4	0.345	HDA/Acide laurique	Ether
3.6 ± 0.6	0.278	HDA/Acide octanoïque	Ether
4.0 ± 0.9	0.250	OA/Acide octanoïque	Ether
4.8 ± 0.6	0.208	OA/Acide laurique	Pentane
5.6 ± 1.2	0.179	DDA	Tétrahydrofurane
6.6 ± 1.2	0.152	OA	Tétrahydrofurane

TAB. 2.5 – *Caractéristiques des nanoparticules pour l'étude des phonons acoustiques. DDA = Dodécylamine, HDA = Hexadécylamine, OA = Octylamine.*

tion est donc non-résonante, ce qui nous permet de nous affranchir de l'effet de l'excitation sélective en taille des nanoparticules [Saviot(1998)]. Cet effet montre que dans des conditions résonantes, les modes acoustiques observés sont les réponses des nanoparticules dont la transition principale, imposée par la taille des nanoparticules *via* l'effet de confinement quantique, est en résonance avec la raie excitatrice. Le lien entre transition fondamentale des nanoparticules et leur taille est réalisé par le spectre d'absorption. Sachant que les nanoparticules de ZnO étudiées ont une distribution en taille et que nous ne disposons pas de façon systématique des spectres d'absorption des nanoparticules, nous avons jugé préférable de travailler hors résonance. Les domaines d'excitation restants sont alors le violet et le rouge, le vert étant exclu à cause de la luminescence importante des défauts dans ce domaine spectral (voir chapitre 1). Nous avons choisi la gamme d'excitation dans le violet, car la diffusion est plus efficace aux courtes longueurs d'onde²⁷. L'autre avantage appréciable de travailler hors résonance est que l'on s'affranchit du risque d'échauffement des nanoparticules par absorption. Ainsi, les fréquences observées ne sont pas modifiées par l'effet d'échauffement des nanoparticules.

La lumière incidente arrive sur l'échantillon avec une incidence d'environ 30° (voir chapitre 1, partie 2.5.2). La lumière diffusée inélastiquement est collectée perpendiculairement au plan du dépôt par un objectif $\times 40$ (ouverture numérique 0.4). Un tel dispositif permet d'éliminer une grande partie de la diffusion Rayleigh. La puissance reçue par les nanoparticules a été mesurée à ~ 4 mW.

2.2 Résultats et confrontation avec l'étude théorique

Méthode expérimentale. Les nanoparticules décrites dans le tableau 2.5 ont fait l'objet d'une campagne d'expériences de spectrométrie Raman menées sur le spectromètre T64000 de Horiba-Jobin-Yvon. Nous montrons sur la figure 2.15 les spectres de nanoparticules de taille 2.3, 4.0 et 4.8 nm. Sur chaque spectre, le signal brut acquis par le détecteur CCD se trouve entre les barres en tirets noirs. Ces dernières délimitent la fenêtre spectrale, ajustée pour chaque acquisition en raison de la diffusion élastique de la lumière très variable d'un échantillon à l'autre. De plus, il s'est avéré utile pour un même échantillon de faire plusieurs acquisitions en fonction de l'intervalle spectral désiré, lui-même dicté par la fréquence des modes propres attendus. Il fallait donc connaître *a priori* l'ordre de grandeur de ces

²⁷Des expériences menées « par curiosité » dans le rouge (647.1 nm-1.92 eV) ont effectivement confirmé ce point : le signal Raman obtenu était trop faible. De plus, les optiques du spectromètre utilisé ne sont pas optimisées pour le rouge.

dernières et donc avoir préalablement effectué les calculs de la partie 1. En effet le mode extensionnel fondamental, qui est à la fréquence la plus basse parmi ceux étudiés nécessite de travailler à très basse fréquence²⁸, ce qui dans notre cas limite le temps de pose à environ 20 à 60 secondes, sous peine de saturer le détecteur CCD²⁹. Pendant cette durée de pose, les modes à plus haute fréquence n'étaient pas forcément visibles sur le spectre, d'où une deuxième acquisition, avec une fenêtre spectrale éloignée de la raie Rayleigh et un temps de pause plus long (environ 60 secondes). La figure 2.16 illustre très bien ce point : nous montrons le spectre de la nanoparticule de 4.8 nm sur une première fenêtre à basse fréquence (en rouge) et sur une deuxième fenêtre à plus haute fréquence (en noir). Les droites en tirets délimitent ces fenêtres spectrales. Le spectre à basse fréquence, qui démarre à $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, montre un pic pointé par la flèche bleue à une fréquence de $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$. À partir de cette seule observation, on occulte le pic à plus haute fréquence pointé par la flèche verte à $\sim 27 \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre à plus haute fréquence. Notons que sur ce spectre, le pic à $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$ se situe à la limite de la fenêtre spectrale : ainsi la structure observée à $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre noir est due à la coupure de la montée de la raie élastique par le bord de la fenêtre spectrale, et ne constitue donc pas un pic Raman en tant que tel. C'est bien le spectre pris à plus basse fréquence (en rouge) qui permet de mettre en évidence un pic Raman centré à $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$.

Résultats. Les flèches en noir sur la figure 2.15 montrent l'existence de deux à trois pics relatifs aux

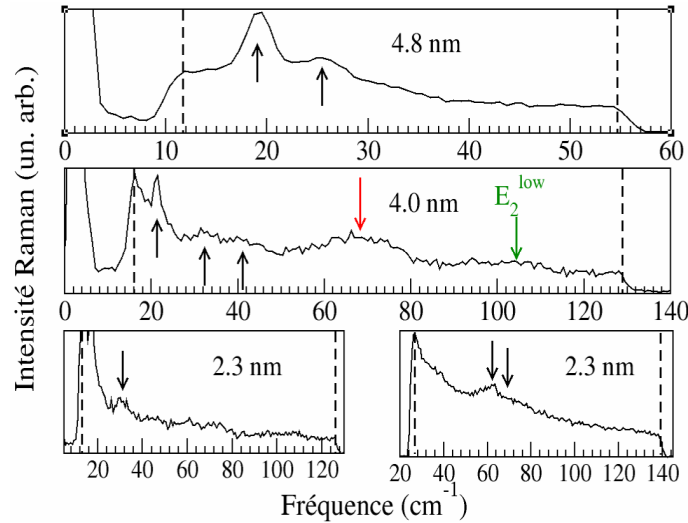


FIG. 2.15 – Spectres Raman aux basses fréquences de trois nanoparticules (voir tableau 2.5). Sur chaque spectre, la fenêtre spectrale est délimitée par la zone entre les deux traits en tirets noirs. Les flèches noires marquent les modes propres des nanoparticules, la flèche rouge marque un mode d'origine inexpliquée et la flèche verte marque le mode E_2^{low} .

nanoparticules, dont la fréquence augmente lorsque la taille de la nanoparticule diminue. Nous attribuons ces structures aux modes propres des nanoparticules de ZnO, et l'augmentation de la fréquence au confinement de ces modes propres [Yadav(2006)]. De plus, nous observons le mode E_2^{low} basse fré-

²⁸Ce d'autant plus que la nanoparticule étudiée est grosse.

²⁹Plusieurs passages, entre 5 et 10, sont alors nécessaires afin d'acquérir le spectre, ce qui donne un temps d'acquisition total d'environ 5 à 10 minutes

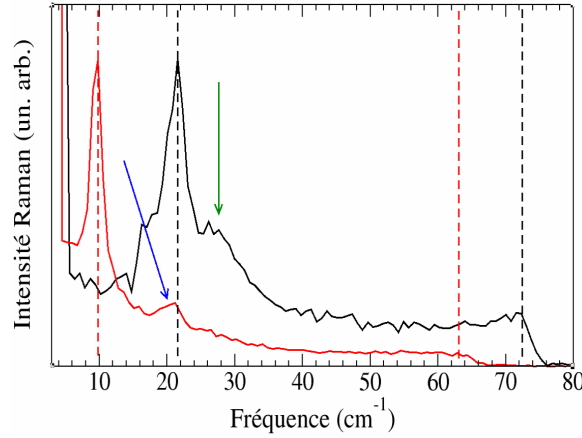


FIG. 2.16 – Illustration du déplacement de la fenêtre spectrale (délimitée par des tirets de couleur identique au spectre) sur la nanoparticule de 4.8 nm. Les flèches de couleur montrent les modes propres de nanoparticules.

quence centré à environ 100 cm^{-1} et signalé par la flèche en vert sur la figure 2.15. L'attribution du mode pointé par la flèche en rouge pour la nanoparticule de taille 4.0 nm n'est pas clairement définie.

La figure 2.17 est similaire à la figure 2.14 à ceci près que se trouvent maintenant tracées, en plus des fréquences atomistiques et des droites de l'élasticité, les fréquences des modes propres des nanoparticules déduites de la campagne d'expériences. Le lecteur féru du jeu des différences aura peut-être remarqué que les pentes des droites de l'élasticité ne sont pas exactement les mêmes sur la figure 2.2 que sur la figure 2.14. Cette différence tient à ce que dans cette partie, les calculs de l'élasticité ont été menés en prenant des valeurs expérimentales pour les paramètres élastiques de ZnO [Bateman(1962)], alors que dans l'étude théorique, nous avons pris les paramètres issus du calcul atomistique, dont nous avons vu qu'ils pouvaient légèrement différer pour certains coefficients élastiques.

La figure 2.17 montre l'existence de deux à trois pics pour chaque nanoparticule. Rappelons que toutes les nanoparticules étudiées expérimentalement sauf une ont une taille supérieure à 2.5 nm. La nanoparticule la plus petite mesure 2.3 nm, ce qui reste très proche de 2.5 nm. Donc d'après la partie 1.3.5, l'interprétation des fréquences obtenues peut se faire par la théorie de l'élasticité linéaire. Nous observons que le mode à plus basse fréquence dans les spectres (ronds oranges sur la figure 2.17) suit assez correctement la loi linéaire du mode extensionnel fondamental, compte-tenu des barres d'erreurs reportées. En ce qui concerne les modes restants (ronds verts), un ou deux selon la nanoparticule considérée, nous constatons d'après la figure 2.17 que ces modes sont assez bien décrits par l'élasticité linéaire. Ainsi nous attribuons le mode à plus haute fréquence des nanoparticules 2.3, 3.6 et 4.0 nm au mode de respiration de ces nanoparticules. Le mode situé à une fréquence intermédiaire pour ces nanoparticules et le mode à plus haute fréquence pour les nanoparticules de taille 4.8, 5.6 et 6.6 nm est attribué à la première harmonique du mode extensionnel. Il reste alors deux points en suspens : l'attribution du mode à haute fréquence pour la nanoparticule de 2.9 nm et l'attribution du mode à fréquence intermédiaire pour les nanoparticules de taille 2.9, 3.6, 4.0 et 5.6 nm. Concernant le premier point, nous voyons que le mode en question se situe entre la première harmonique du mode extensionnel et le mode de respiration. À partir des spectres obtenus, il n'a pas été possible de trancher en faveur de l'un ou l'autre de ces deux modes. Concernant le second point, il faut admettre qu'aucune des

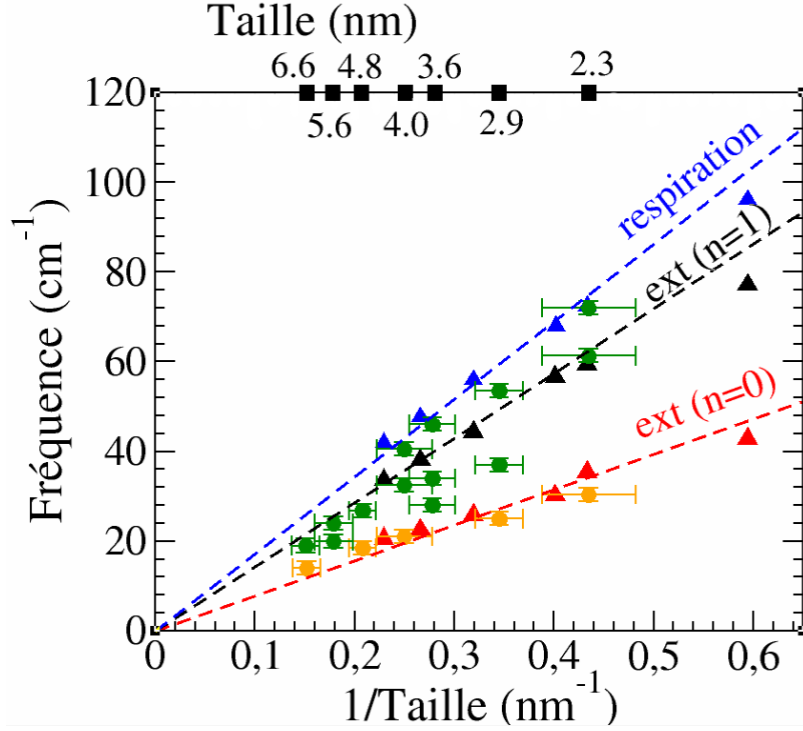


FIG. 2.17 – Fréquences en fonction de l'inverse de la taille calculées par l'élasticité linéaire (droites tiretées) et les calculs atomistiques (triangles); et mesurées (ronds) sur les nanoparticules décrites dans le tableau 2.5 pour les modes de respiration, extensionnel fondamental et première harmonique.

droites de l'élasticité ne rend compte de façon satisfaisante des fréquences observées. La piste la plus sérieuse concernant l'attribution de ces modes est un mode de surface acoustique, mode dans lequel les déplacements associés mettent en jeu les atomes des surfaces $[0001]$ et $[000\bar{1}]$. Si une telle hypothèse était vérifiée, il s'agirait là de la première observation expérimentale d'un mode de surface acoustique. Signalons toutefois que les expériences ont été menées sur des nanoparticules habillées de ligands sur les surfaces latérales, et que de tels ligands modifient les propriétés vibrationnelles des nanoparticules. De plus, Wu *et al.* [Wu(2007)] ont montré que des ligands peuvent étirer ou comprimer des nanoparticules de CdSe. Une telle modification du paramètre de maille des nanoparticules entraîne une modification de leur fréquence de vibration. Dans notre étude, ni les calculs atomistiques ni les calculs issus de l'élasticité ne prennent en compte la présence des ligands sur les nanoparticules, ce qui peut expliquer certains écarts observés. Signalons que des expériences ont été menées sur des nanoparticules recuites, donc débarrassées de ligands. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir un signal Raman exploitable.

Nous tirons de l'analyse de la figure 2.17 les conclusions suivantes :

- Les modes observés expérimentalement sont majoritairement bien décrits par la théorie de l'élasticité linéaire, ce qui est finalement en bon accord avec l'étude théorique sachant que les tailles des nanoparticules sont sensiblement supérieures à la limite de 2.5 nm que nous avons déterminée lors de l'étude théorique ;

- L’observation des effets de la surface sur les fréquences des modes acoustiques nécessite vraisemblablement de travailler sur des nanoparticules de tailles inférieures à 2.3 nm, car il n’y a pas d’écart significatif et univoque des fréquences expérimentales avec les fréquences données par l’élasticité ;
- Parmi les modes observés, nous avons mis en évidence la première harmonique du mode extensionnel. Si le fondamental du mode extensionnel a été largement observé dans la littérature ainsi que nous l’avons déjà mentionné, il s’agit, à notre connaissance, de la première observation de la première harmonique du mode extensionnel.

Concernant ce dernier point, nous tenons à présenter la discussion qui suit, basée sur le travail de J. Margueritat *et al.* portant sur l’étude de modes propres de vibration de nanocolonnes d’argent en matrice d’alumine [Margueritat(2006)]. Le spectre Raman basse fréquence de ces nanocolonnes, de diamètre 2.7 nm et de hauteur 6.7 nm, fait apparaître un mode centré à $19.2 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, attribué au mode quadrupolaire ($l = 2$) de moment angulaire $m = \pm 2$, mode que nous avons appelé mode S dans le cas d’un cylindre (figure 2.4). L’attribution de ce mode repose sur des calculs de dynamique moléculaire qui montrent que la fréquence de ce mode est attendue à 19.6 cm^{-1} , en tenant compte d’une correction de $+2.5 \text{ cm}^{-1}$ due à l’effet de la matrice. Par curiosité, nous avons calculé par la méthode de W. M. Visscher les fréquences des modes propres de ces nanocolonnes, en prenant soin de considérer les mêmes paramètres élastiques que ceux de J. Margueritat [Margueritat(2006)]. En supposant les nanocolonnes de forme ellipsoïdale, les résultats de nos calculs montrent que le mode ($l = 2, m = \pm 2$) a une fréquence de 16.6 cm^{-1} , alors que la première harmonique du mode extensionnel ($l = 2, m = 0$) est attendue à 20.1 cm^{-1} . Certes ces fréquences ne tiennent volontairement pas compte de la correction de $+2.5 \text{ cm}^{-1}$ à appliquer afin d’inclure les effets de la matrice, mais il n’est pas totalement déplacé de supposer que le pic observé à $19.2 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ sur les spectres peut contenir la signature de la première harmonique du mode extensionnel. Cette éventualité n’est pas envisagée dans la référence [Margueritat(2006)], mais cette discussion montre combien est délicat l’assignement sur des spectres Raman des modes propres de nano objets qui diffèrent de sphères.

Rappelons que dans le cas des nanoparticules de ZnO prismatiques de rapport d’aspect un, le mode S se situe à une fréquence inférieure à celle du mode extensionnel (voir tableau 1.1.3), et donc bien inférieure également à celle de sa première harmonique. Il n’est donc pas possible d’attribuer certains de nos points expérimentaux au mode S.

3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail les propriétés aux basses fréquences des nanoparticules de ZnO. Lorsque la taille des nanoparticules est de plusieurs dizaines de nanomètres, la physique de ces modes aux basses fréquences est dictée par le volume des nanoparticules. Lorsque la taille des nanoparticules diminue, cette approximation de volume se révèle insuffisante, et il faut alors tenir compte des spécificités des nanoparticules étudiés : leur forme, leur anisotropie, l’existence de contraintes de surface.

En ce qui concerne la forme et l’anisotropie des nanoparticules étudiées, nous avons développé une approche originale du calcul des modes propres de vibrations de nanoparticules de n’importe quelle forme et tenseur des rigidités. Notons que la portée d’une telle méthode est très grande. En ce qui concerne l’existence de contraintes de surface, les calculs atomistiques présentés dans ce chapitre ont montré que la contrainte de surface induit une forte déformation en volume des nanoparticules (de 3 %)

ainsi qu'une relaxation de surface sur une longueur de 1 nm. La comparaison des fréquences de modes propres de vibration issues des calculs atomistiques avec celles issues de l'élasticité linéaire incluant la forme et l'anisotropie des nanoparticules a montré qu'au deçà de 2.5 nm, la relaxation de surface rend caduque une prédiction des modes de vibration aux basses fréquences par l'élasticité linéaire. De plus, la déformation de volume n'affecte pas la fréquence des modes de vibration.

En parallèle à cette étude théorique, la mesure expérimentale des fréquences propres de vibration est en bon accord avec les prédictions de l'élasticité linéaire, sachant que les nanoparticules étudiées expérimentalement mesurent toutes plus de 2.5 nm. L'altération des fréquences propres à cause des effets de surface intervient pour des tailles inférieures à 2.3 nm, et n'a pas été mise en évidence par nos expériences. Cette taille limite est nettement inférieure à celle trouvée par certains auteurs (voir la discussion sur les effets de surface, partie 3.3 du chapitre 1), qui trouvent des effets de surface pour des tailles de l'ordre de la centaine de nm. En outre, nous rendons compte de l'observation de la première harmonique du mode extensionnel, ce qui n'a pas encore été rapporté à notre connaissance.

Enfin, d'un point de vue un peu plus fondamental, nous avons été amené à étudier précisément l'influence du rapport d'aspect sur les vibrations d'objets de forme cylindrique, dans laquelle plusieurs dimensions caractéristiques peuvent intervenir. Nous avons montré la nécessité de se fixer un rapport d'aspect pour utiliser la loi d'échelle « $\omega \propto \text{taille}^{-1}$ ». Pour aller plus loin, nous nous sommes demandés ce qu'il se passe lorsque le rapport d'aspect varie. Nous avons alors mis en évidence des anticroisements entre modes de vibration, comme l'illustre la figure 2.18. Pour $H \gg D$, *i. e.* pour un cylindre infini,

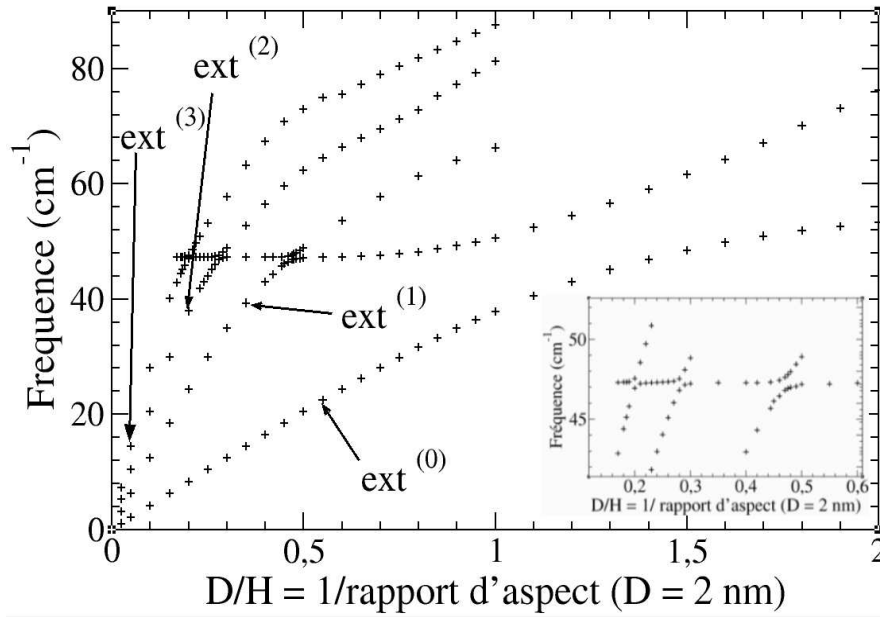


FIG. 2.18 – Fréquences des harmoniques du mode extensionnel en fonction du rapport d'aspect dans le cas d'un cylindre. Le rang de l'harmonique est précisé entre parenthèses. Le diamètre D est fixé, la hauteur H est variable. Seuls les modes extensionnels fondamental ($n=0$) et première harmonique ($n=1$) ont été calculés pour des nano disques ($H < D$, intervalle D/H compris entre 1 et 2). L'insert présente un agrandissement de la zone dans laquelle on observe les anticroisements des modes extensionnels de rang $n \geq 1$.

les modes extensionnels dépendent linéairement de $1/H$ conformément à l'équation 2.14. Lorsque la

hauteur diminue, chaque mode présente un anticroisement avec un mode dont la fréquence semble constante et égale à $\simeq 47 \text{ cm}^{-1}$. L'anticroisement est d'autant marqué que l'harmonique du mode extensionnel est basse. La visualisation graphique du mode de fréquence $\simeq 47 \text{ cm}^{-1}$ fait penser à un mode de surface acoustique top, dans lequel les vibrations sont localisées au voisinage des surfaces : $z = \pm \frac{H}{2}$. Mais cette intuition reste à confirmer.

En général, de tels anticroisements sont les signatures d'un couplage fort entre deux état propres d'un système, conduisant à l'apparition de quasi-particules : citons le polariton d'exciton, quasi-particule présentant un caractère mixte d'excitons et de photons. L'idée intrigante d'un couplage fort entre modes acoustiques fait alors son chemin. En réalité, ces anticroisements pourraient bien résulter du couplage entre modes confinés et modes de surface : M. P. Chamberlain *et al.* a mis en évidence que le spectre des modes optiques de super réseaux GaAs/AlAs présente des anticroisements résultants du mélange de modes LO, TO et d'interface [Chamberlain(1993)]. Il semble donc prometteur de s'intéresser au mélange de modes extensionnels et de surface acoustique afin de chercher à retrouver les anticroisements de la figure 2.18 à partir des équations de l'élasticité. Ce point, qui n'a pu être mis en œuvre dans notre travail faute de temps mérite, à n'en pas douter, quelques considérations.

Références du chapitre 2

- [Balandin(2005)] V. A. Fonoberov, K. A. Alim, A. A. Balandin, F. Xiu, and J. Liu, *Phys. Rev. B* **73**, 165317 (2006).
- [Bateman(1962)] T. B. Bateman, *J. Appl. Phys.* **33**, 3309 (1962).
- [Burgin(2008)] J. Burgin, P. Langot, A. Arbouet, J. Margeritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, F. Vallée, A. Mlayah, M. D. Rossell, and G. Van Tendeloo, *Nanoletters* **8**, 1296-1302 (2008).
- [Chamberlain(1993)] M. P. Chamberlain, M. Cardona, and B. K. Ridley, *Phys. Rev. B* **48**, 19 (1993).
- [Duval(1992)] E. Duval, *Phys. Rev. B* **46**, 5795 (1992).
- [Gleize(2001)] J. Gleize, *Dynamique de réseau de nanostructures à base de nitrures d'éléments III à grande bande interdite : effets de l'anisotropie de la structure würtzite*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III (2001).
- [Hu(2003)] M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, P. Mulvaney, J. P. Juste, and J. E. Sader, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14925-33 (2003).
- [Jagadish(2006)] C. Jagadish, and S. J. Pearton *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier (2006).
- [Kahn(2006)] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, and B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 2362-97 (2006).
- [Lamb(1882)] H. Lamb, *Proc. London Math. Soc.* **13**, 187 (1882).
- [Landau(1967)] L. Landau, and E. Lifchitz, *Théorie de l'élasticité*, Éditions Mir, Tome **VII** (1967).
- [Lewis(1985)] G. Lewis, and C. Catlow, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **18**, 1149 (1985).
- [Love(1944)] A. E. Love, *Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, Dover Publications, 4th ed. (1944)
- [Margueritat(2006)] J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, A. Mlayah, D. B. Murray, and L. Saviot, *Nanoletters* **6**, 2037-42 (2006).
- [Mofakhami(2006)] M. Mofakhami, H. Toudeshky, and S. Hashemib, *Journal of Sound and Vibration* **297**, 293 (2006).
- [Müller(2004)] P. Müller, and A. Saúl, *Surf. Sci. Reports* **54**, 157-258 (2004).
- [Polatikov(2005)] E. P. Polatikov, D. L. Nika, and A. A. Balandin, *Superlattices and Microstructures* **38**, 168-83 (2005).
- [Saviot(1998)] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, and A. I. Akimov, *J. of Cryst. Growth* **184/185**, 370-73 (1998).
- [Tamura(1982)] A. Tamura, K. Higeta, and T. Ichinokawa, *J. Phys. C* **15**, 4975-91 (1982).

- [Verma(1999)] P. Verma, W. Cordts, G. Irmer, and J. Monecke, *Phys. Rev. B* **60**, 5778 (1999).
- [Visscher(1991)] W. M. Visscher, A. Migliori, T. M. Bell, and R. A. Reinert, *J. Acoust. Am. Soc.* **90**, 2154-62 (1991).
- [VMD] Visual Molecular Dynamics, <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
- [Wu(2007)] P.-J. Wu, Y. P. Stetsko, K.-D. Tsuei, R. Dronyak, and K. S. Liang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161911 (2007).
- [Yadav(2006)] H. K. Yadav, V. Gupta, K. Sreenivas, S. P. Singh, B. Sundarakannan, and R. S. Katiyar, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 085502 (2006).

Chapitre 3

Phonons optiques

Le chapitre précédent a montré la nécessité de prendre en compte la forme et l'anisotropie des nanoparticules afin de décrire finement les effets de la contrainte de surface. Néanmoins, au cours de notre étude, nous avons pointé deux insuffisances. D'une part le shell-model ne rend pas bien compte des modes optiques de ZnO. D'autre part les ligands, greffés à la surface des nanoparticules, ne sont jamais pris en compte dans l'étude théorique¹, alors qu'ils affectent *a priori* les fréquences de vibration des nanoparticules. Dans le présent chapitre, nous proposons de dépasser ces insuffisances, afin d'aller plus loin dans la compréhension des propriétés vibrationnelles des nanoparticules de ZnO.

Les ligands utilisés comme stabilisant lors de la synthèse des nanoparticules restent accrochés sur ces dernières sans opération supplémentaire visant à les décrocher (recuit thermique). Il est ainsi clair que les ligands perturbent mécaniquement la nanoparticule. De plus, les amines R-NH₂ ou acides R-COOH à longue chaîne carbonée sont des molécules polaires. Il leur est donc associé un champ électromagnétique que nous devons inclure pour l'étude des propriétés de vibration des nanoparticules. L'idée directrice de ce chapitre consiste à séparer les effets diélectrique et mécanique des ligands, et d'utiliser les phonons optiques adéquats afin d'étudier ces contributions respectives.

Dans un matériau ionique tel que ZnO, nous connaissons les modes optiques polaires (LO et TO) et non-polaires (E₂ et B₁, ce dernier étant inactif en Raman). Aux premiers est associé une onde électromagnétique qui se couple à l'onde mécanique par les ions du réseau, et *vice versa* ; tandis que les seconds ne voient qu'une onde mécanique. Les modes optiques polaires constituent donc naturellement de bons candidats pour étudier l'effet diélectrique des ligands ; de même que le mode E₂ est une bonne sonde de l'effet purement mécanique des ligands.

Dans un premier temps (partie 1), nous allons présenter un modèle permettant de calculer les fréquences de modes polaires optiques de ZnO, en montrant l'existence de modes de surface, lesquels vont nous permettre de sonder indirectement la présence des ligands à la surface des nanoparticules. La comparaison avec une campagne expérimentale est effectuée dans les parties 2 et 3 du chapitre. Dans un second temps (partie 4), nous étudions l'effet purement mécanique des ligands à l'aide du mode non-polaire de symétrie E₂.

¹Tant dans l'approche atomistique que dans l'approche basée sur la théorie de l'élasticité.

1 Étude théorique : modèle du continuum diélectrique

1.1 Description du modèle

L'approche théorique que nous présentons est basée sur le modèle du continuum diélectrique, noté dans la suite MCD. Il s'agit d'une approche reposant sur la résolution des équations de Maxwell dans un milieu matériel, en tenant compte des conditions aux limites imposées. Nous allons faire un certain nombre d'hypothèses dans le cadre du MCD, la première concernant la forme des nanoparticules. L'approximation d'une sphère est insuffisante ainsi que nous le montrerons *a posteriori*. Par ailleurs, il n'est pas nécessaire de prendre en compte la forme prismatique des nanoparticules contrairement au chapitre précédent : d'une part parce que ce serait nous priver de la résolution analytique des équations du MCD, d'autre part la forme cylindrique est suffisante en première approximation afin de montrer l'importance des modes optiques de surface. Nous choisissons donc le cylindre comme forme pour les nanoparticules. Nous notons dans toute la suite D (H) le diamètre (la hauteur) du cylindre modélisant les nanoparticules.

Le deuxième choix concerne les propriétés optiques des nanoparticules. Nous choisissons de tenir compte de l'anisotropie optique de ZnO, le tenseur permittivité diélectrique $\bar{\bar{\epsilon}}$ ² décrivant la propagation d'une onde de pulsation ω se propageant dans ZnO est représenté par une matrice que nous écrivons sous la forme :

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel}(\omega) \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

où $\epsilon_{\perp}(\omega)$ et $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ représente les permittivités diélectriques respectivement perpendiculairement et parallèlement à l'axe c d'anisotropie, lequel coïncide avec l'axe (Oz) compte-tenu de l'écriture de $\bar{\bar{\epsilon}}$. Les dépendances explicites de $\epsilon_{\perp}(\omega)$ et $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ en fonction de la pulsation ω ont été données au chapitre 1 :

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\perp}^{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{E_1(LO)}^2}{\omega^2 - \omega_{E_1(TO)}^2} \quad \epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\parallel}^{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{A_1(LO)}^2}{\omega^2 - \omega_{A_1(TO)}^2} \quad (3.2)$$

où $\epsilon_{\perp}^{\infty}$, $\epsilon_{\parallel}^{\infty}$ sont les constantes diélectriques à haute fréquence respectivement perpendiculairement et parallèlement à l'axe c ; et $\omega_{E_1(LO)}$, $\omega_{E_1(TO)}$, $\omega_{A_1(LO)}$, $\omega_{A_1(TO)}$ sont les fréquences de centre de zone des modes de symétrie $E_1(LO)$, $E_1(TO)$, $A_1(LO)$ and $A_1(TO)$ respectivement.

La résolution des équations de Maxwell étant faite, il faut satisfaire les relations de passage à la surface de la nanoparticule : continuité de la composante tangentielle du champ électrique $\vec{E}$ et de la composante normale du déplacement électrique $\vec{D}$ ³ à la surface des nanoparticules. Il faut considérer deux type de surface : d'une part la surface latérale $r = D/2$ et d'autre part la surface $z = \pm H/2$. Dans chacun des cas, le milieu extérieur à la nanoparticule est supposé linéaire, homogène et isotrope, caractérisé par une constante diélectrique scalaire ϵ_{ext} .

Du point de vue de la littérature, un grand nombre d'études des modes polaires optiques ont été menées dans le cadre du MCD. Nous pouvons citer concernant les matériaux de type zinc-blende : les interfaces planes entre GaAs et AlAs [Sood(1994)], les boîtes quantiques sphériques de GaP [Hayashi(1982)] ; et concernant les matériaux würtzite : les sphères et ellipsoïdes de ZnO [Fonoberov(2004), Fonoberov(2005)], les fils cylindriques de GaN [Zhang(2005)-SST, Li(1997), Adu(2006)], les fils carrés de

²Bien que nous ayions déjà employé le caractère ϵ pour désigner le tenseur des déformations au chapitre précédent, nous désignerons par le même caractère le tenseur permittivité diélectrique dans tout ce chapitre.

³La présence de la flèche surmontant la lettre D permet de ne pas confondre le vecteur déplacement électrique $\vec{D}$ avec le diamètre D des nanoparticules.

ZnS [Xiong(2004)] ainsi que les super-réseaux de GaN-AlN [Gleize(1999)]. Ainsi qu'on peut le constater, les cas d'applications du MCD sont très variés, tant du point de vue des matériaux étudiés que des formes de systèmes considérées. Les finalités de ces études consistent pour la plupart à calculer l'interaction électron-phonon de surface/d'interface dans des systèmes de dimensionnalité réduite. D'autres types d'études ont pour but de prédire l'effet diélectrique [Fonoberov(2004)] ou de forme [Fonoberov(2005), Xiong(2004)] sur les fréquences de modes polaires optiques de surface, et de vérifier ces prédictions expérimentalement. Signalons en particulier les études de S. Hayashi *et al.* et Q. Xiong *et al.* montrant l'effet diélectrique sur les modes de surface optiques de nanoparticules de GaP [Hayashi(1982)] et de nanofils de ZnS [Xiong(2004)], respectivement. La constante diélectrique du milieu dans lequel ces systèmes sont en solution est variable, ce qui affecte la fréquence des modes polaires optiques de surface observés par spectrométrie Raman. Typiquement dans ces études, pour des constantes diélectriques de la solution variant de 1 à 3, on observe une diminution de la fréquence du mode de surface optique de 5 cm^{-1} pour GaP [Hayashi(1982)] et de 8 cm^{-1} pour ZnS [Xiong(2004)]. Concernant ZnO, il existe une étude similaire concernant des nanoparticules sphériques de type cœur-coquille de Zn-ZnO en solution [Zeng(2006)]. La fréquence du mode de surface se décale de 565 cm^{-1} à 548 cm^{-1} pour une constante diélectrique de la solution variant de 1 à 4.7. Le pic associé au mode de surface est prépondérant sur le spectre Raman de ces nanoparticules.

Le MCD permet de prédire l'effet diélectrique sur des modes polaires optiques de surface. Nous allons utiliser la très grande sensibilité de ces modes aux effets diélectriques afin de sonder la présence des ligands accrochés à la surface des nanoparticules. Une telle démarche n'a encore jamais été adoptée à notre connaissance. En outre, nous allons traiter complètement le cas d'une nanoparticule cylindrique et de matériau würtzite, situation qui n'a pas été traitée dans la littérature, eu égard aux références que nous venons de mentionner.

1.2 Mise en œuvre et résultats

Le point de départ du MCD est l'écriture de l'équation de Maxwell-Gauss vérifiée par le vecteur déplacement électrique $\vec{D}$ en l'absence de charges libres ($\rho_{\text{libre}} = 0$) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (3.3)$$

En notant le potentiel électrostatique V , nous avons la relation $-\vec{\epsilon} \vec{\nabla}(V)$, de sorte que V satisfait l'équation :

$$-\vec{\nabla} \cdot (\vec{\epsilon} \vec{\nabla}(V)) = 0 \quad (3.4)$$

soit, compte-tenu des expressions du gradient et de la divergence en coordonnées cylindriques ainsi que de la forme du tenseur permittivité (équation 3.1) :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \xi(\omega) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (3.5)$$

où $\xi(\omega) = \frac{\epsilon_{\parallel}(\omega)}{\epsilon_{\perp}(\omega)}$ tient compte de l'anisotropie du matériau.

Dans l'équation 3.1, le tenseur $\vec{\epsilon}$ est représenté par une matrice diagonale dans la base cylindrique, ce qui signifie que dans la relation $\vec{D} = -\vec{\epsilon} \vec{\nabla}(V)$, chaque composante de $\vec{D}$ s'exprime à partir des dérivées de V par rapport à la coordonnée correspondante ; de sorte qu'il n'apparaît pas de couplage dans l'équation 3.5⁴. Par conséquent, il est naturel de prendre pour solution de l'équation 3.4 une

⁴lequel se manifesterait par un terme faisant apparaître une dérivée croisée, $\frac{\partial^2}{\partial r \partial z}$ par exemple.

solution à variables séparées : $V(r, \theta, z) = f(r)g(\theta)h(z)$. Vu la symétrie de révolution du problème, nous prendrons $g(\theta) = \cos(m\theta)$, où m est un entier naturel.

En plus de séparer les variables, nous allons séparer les directions de l'espace : nous résolvons l'équation 3.5 dans deux cas distincts : dans un cylindre infiniment long et dans un disque infiniment plat. Nous présentons les solutions respectives dans les parties 1.2.1 et 1.2.2 suivantes.

1.2.1 Cylindre infiniment long. Mode de surface side

Dans cette partie nous considérons un cylindre infiniment long de rayon $D/2$. Le milieu extérieur ($r \geq D/2$) est supposé linéaire, homogène et isotrope, caractérisé par une constante diélectrique ε_{ext} scalaire. Compte-tenu de l'invariance par translation suivant la direction Oz , nous prenons naturellement une onde plane pour la fonction h . Ainsi le potentiel cherché s'écrit : $V(r, \theta, z) = f(r)\cos(m\theta)\exp(iq_z z)$, où q_z est le vecteur d'onde réel de l'onde plane. Injectant cette solution dans l'équation 3.5, nous trouvons pour f :

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{df(r)}{dr} - \left(q_z^2 \xi(\omega) + \frac{m^2}{r^2} \right) f(r) = 0 \quad (3.6)$$

appelée équation de Bessel modifiée, dont les solutions sont une combinaison linéaire des fonctions de Bessel modifiées de première I_m et deuxième espèce K_m . Étant donné que I_m (respectivement K_m) diverge pour $r \rightarrow +\infty$ (respectivement $r \rightarrow 0$), nous pouvons écrire l'expression suivante pour le potentiel :

$$V(r, \theta, z) = \cos(m\theta) \exp(iq_z z) \times \begin{cases} \frac{I_m(iq_r r)}{I_m\left(iq_r \frac{D}{2}\right)} & \text{pour } r \leq \frac{D}{2} \\ \frac{K_m(q_z r)}{K_m\left(q_z \frac{D}{2}\right)} & \text{pour } r \geq \frac{D}{2} \end{cases} \quad (3.7)$$

Dans cette expression, nous avons introduit la composante radiale q_r du vecteur d'onde, qui vérifie la relation très importante :

$$\varepsilon_{\perp}(\omega)q_r^2 + \varepsilon_{\parallel}(\omega)q_z^2 = 0 \quad (3.8)$$

Arrêtons-nous un instant dans ces calculs afin de commenter physiquement la relation 3.8. Il est assez clair que $q_r^2 = -\xi(\omega)q_z^2$. La composante q_z étant réelle, nous voyons que deux cas se présentent selon le signe de $-\xi(\omega) = -\frac{\varepsilon_{\parallel}(\omega)}{\varepsilon_{\perp}(\omega)}$ (voir figure 3.1). Si $-\xi(\omega) \geq 0$ (régions 2 et 4), alors $q_r^2 \geq 0$ donc q_r est réel : les composantes du vecteur d'onde q_r et q_z sont toutes deux réelles ce qui correspond à un mode confiné dans la nanoparticule. À l'inverse, si $-\xi(\omega) \leq 0$ (régions 1, 3 et 5), alors $q_r^2 \leq 0$ donc q_r est cette fois imaginaire pur : le mode garde son caractère propagatif selon Oz mais devient évanescent selon Or : il s'agit d'un mode de surface que nous désignerons dans toute la suite par mode SSO, pour Side Surface Optical mode. Nous voyons l'importance de la fonction ξ : les modes confinés et de surface existent dans des domaines de fréquences distincts, lesquels sont définis par le signe de $\xi(\omega)$. L'expression du potentiel confirme cette discussion : dans le cas où q_r est réel, l'argument de I_m dans 3.7 est imaginaire pur et la fonction de Bessel modifiée devient une fonction de Bessel J_m du fait de la relation : $I_m(i\alpha) = i^{-m}J_m(-\alpha)$ où α est un nombre complexe. Ainsi le potentiel s'écrit dans ce

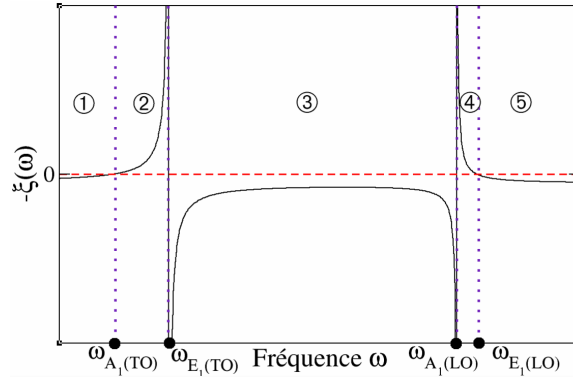


FIG. 3.1 – Graphe de la fonction $-\xi = -\varepsilon_{||}/\varepsilon_{\perp}$. Les tirets rouges repèrent l'origine des ordonnées, les pointillés violets délimitent les domaines où $-\xi(\omega)$ garde un signe constant.

cas :

$$V(r, \theta, z) = \cos(m\theta) \exp(iq_z z) \times \begin{cases} \frac{J_m(q_r r)}{J_m\left(q_r \frac{D}{2}\right)} & \text{pour } r \leq \frac{D}{2} \\ \frac{K_m(q_z r)}{K_m\left(q_z \frac{D}{2}\right)} & \text{pour } r \geq \frac{D}{2} \end{cases} \quad (3.9)$$

D'après 3.9, le potentiel présente un caractère oscillant suivant la variable r : le mode est confiné. À l'inverse lorsque q_r est imaginaire pur, l'argument de $I_m(iq_r r)$ est réel : une telle fonction est strictement monotone croissante ce qui donne bien un mode évanescent suivant la direction Or . Notons que nous avons raisonné pour $r \leq D/2$, le cas $r \geq D/2$ est trivial : dans ce cas $\xi(\omega)$ vaut toujours un donc l'onde est évanescence. Notons que si nous avions un autre matériau würtzite entourant le cœur de ZnO à la place du milieu extérieur linéaire homogène et isotrope, nous aurions à examiner l'existence d'ondes d'interface ou confinée dans ce matériau « coquille » suivant le signe de la fonction correspondante $\xi_{coquille}(\omega)$. Ainsi, suivant le classement des fréquences propres des modes parents dans chacun des matériaux, il existe des modes polaires optiques propagatifs, quasi-confinés ou d'interface. Une telle distinction est toujours valable dans le cas de plusieurs interfaces : c'est ainsi qu'ont été traités le cas de multifils quantiques de GaN/AlN [Zhang(2006)-PSS] et de super-réseaux à base de GaN, AlN et AlGaIn par J. Gleize *et al.* [Gleize(1999)].

Dans l'expression 3.7, nous avons choisi de normer le potentiel à l'interface entre le cylindre et le milieu extérieur, ce qui assure la continuité du potentiel et de la composante tangentielle du champ électrique en $r = D/2$. La continuité de la composante normale de $\vec{D}$ s'écrit :

$$-\varepsilon_{\perp}(\omega) \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{(r=\frac{D}{2})^-} = -\varepsilon_{ext} \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{(r=\frac{D}{2})^+} \quad (3.10)$$

Nous obtenons alors la relation qui définit les fréquences des modes polaires optiques :

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) \left(m + \frac{D}{2} q_z \sqrt{\xi(\omega)} \frac{I_{m+1} \left(\sqrt{\xi(\omega)} \frac{D}{2} q_z \right)}{I_m \left(\sqrt{\xi(\omega)} \frac{D}{2} q_z \right)} \right) = \varepsilon_{ext} \left(m - \frac{D}{2} q_z \frac{K_{m+1} \left(\frac{D}{2} q_z \right)}{K_m \left(\frac{D}{2} q_z \right)} \right) \quad (3.11)$$

Dans toute la suite, nous nous intéresserons aux modes qui n'ont pas de dépendance angulaire : $m = 0$. Ainsi la relation précédente se simplifie en :

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) \sqrt{\xi(\omega)} I_1 \left(\sqrt{\xi(\omega)} \frac{D}{2} q_z \right) K_0 \left(\frac{D}{2} q_z \right) + \varepsilon_{ext} I_0 \left(\sqrt{\xi(\omega)} \frac{D}{2} q_z \right) K_1 \left(\frac{D}{2} q_z \right) = 0 \quad (3.12)$$

Remarquons que les relations 3.11 et 3.12 supposent implicitement $\xi(\omega) \geq 0$, donc ne traitent *a priori* que des modes SSO. En fait, ces deux relations peuvent être étendues au cas des modes confinés ($\xi(\omega) \leq 0$) grâce à la relation déjà mentionnée $I_m(i\alpha) = i^{-m} J_m(-\alpha)$. Cependant, nous faisons le choix de ne présenter que les résultats portant sur les modes SSO, car seuls ces modes vont permettre de sonder les propriétés de surface des nanoparticules, et non les modes confinés. Si l'on néglige l'anisotropie de ZnO, nous avons $\xi(\omega) = 1$ et la relation 3.12 se simplifie en la relation 9 issue de [Adu(2006)] établie dans le cas d'un matériau de structure zinc-blende.

D'après 3.12, la pulsation est fonction du produit $\frac{D}{2} q_z$ et de la constante diélectrique du milieu extérieur ε_{ext} . Nous allons donc présenter séparément l'influence du confinement dans les nanoparticules et l'influence du milieu extérieur sur la fréquence des modes. Sur la figure 3.2 de gauche, nous montrons le tracé de deux branches de dispersion pour $\varepsilon_{ext} = 1$ (nanoparticule dans l'air) et $\varepsilon_{ext} = 4$ (choix que nous justifierons *a posteriori*). À droite nous présentons la dispersion en fonction de ε_{ext} pour $\frac{D}{2} q_z = 1$: compte-tenu de la longueur finie du cylindre, le premier vecteur d'onde non nul activé est $q_z = \frac{\pi}{H}$. Ainsi nous avons $\frac{D}{2} q_z = \frac{\pi}{2} \frac{D}{H}$. Si le rapport d'aspect des nanoparticules est de un, nous pouvons écrire que $\frac{D}{2} q_z \sim 1$, d'où notre choix.

La partie gauche de la figure 3.2 montre que la fréquence du mode SSO est comprise entre $\omega_{A_1(TO)}$ et ω_{SSO}^{∞} solution de l'équation :

$$\sqrt{\varepsilon_{\perp}(\omega_{SSO}^{\infty}) \varepsilon_{\parallel}(\omega_{SSO}^{\infty})} + \varepsilon_{ext} = 0 \quad (3.13)$$

Par conséquent, l'intervalle de fréquences accessible au mode SSO est ajustable par le paramètre ε_{ext} . De plus, en référence à la discussion portant sur la figure 3.1, il apparaît que la fréquence du mode SSO passe de la région 2 à la région 3 de façon continue : au deçà d'un certain vecteur d'onde q_z^{lim} tel que $\omega_{SSO} \left(\frac{D}{2} q_z^{lim} \right) = \omega_{E_1(TO)}$, le mode est confiné dans la nanoparticule et ne devient mode de surface que pour des vecteurs d'onde $q_z \geq q_z^{lim}$. Autrement dit, le mode de surface n'existe pas quel que soit le vecteur d'onde considéré. Une telle particularité a déjà été observée dans le cas de puits quantiques cylindrique de GaN-AlN [Zhang(2005)-SST]. Il s'agit d'une propriété spécifique aux matériaux würtzite : en effet dans le cas d'un matériau de type zinc-blende nous avons $\omega_{A_1(TO)} = \omega_{E_1(TO)}$ et la branche de dispersion sur la figure 3.2 de gauche se situe dans le domaine des modes de surface quelle que soit la valeur de q_z .

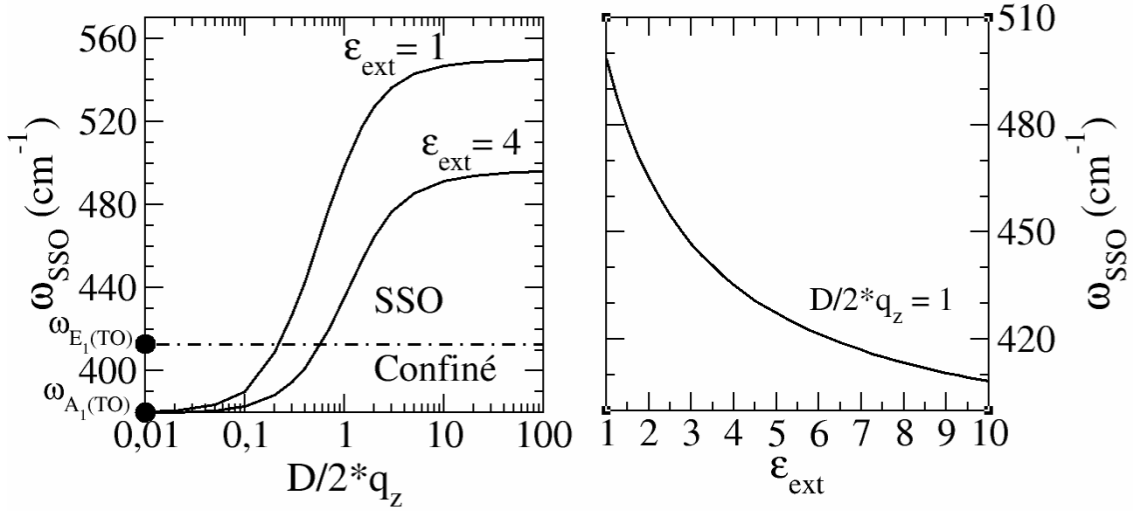


FIG. 3.2 – Fréquence du mode polaire SSO, notée ω_{SSO} , en fonction de $\frac{D}{2}q_z$ (à gauche, pour deux valeurs de ϵ_{ext}) et de ϵ_{ext} (à droite, pour $\frac{D}{2}q_z = 1$). Les valeurs numériques des fréquences des modes du cristal massif sont celles issues de [Arguello(1969)].

La partie droite de la figure 3.2 fait apparaître une forte dispersion de la fréquence du mode SSO en fonction de ϵ_{ext} . Des dispersions similaires ont été obtenues dans le cas de nanoparticules de ZnO sphériques [Fonoberov(2004)] ou sphéroïdales [Fonoberov(2005)]. Remarquons cependant que dans le cas de nanosphères de ZnO, les modes polaires optiques de surface sont dans une gamme de fréquence typique entre 460 cm^{-1} et 520 cm^{-1} pour $1 \leq \epsilon_{ext} \leq 3$, ce qui est 10 à 20 cm^{-1} au-dessus de ce que nous trouvons dans le cas d'un cylindre, considérant la même plage de valeurs pour ϵ_{ext} . Le changement de géométrie de la surface de la nanoparticule affecte donc notablement le spectre des modes de surface.

1.2.2 Disque infiniment plat. Modes de surface top

Dans cette partie nous faisons le pendant de la partie précédente : la direction radiale est supposée infinie et nous regardons le cas des interfaces planes situées en $z = \pm H/2$. La succession des étapes menant à l'obtention des fréquences des modes polaires est la même que précédemment. La constante diélectrique du milieu extérieur est toujours notée ϵ_{ext} . Cette fois la solution de départ pour l'équation 3.5 est de la forme : $V(r, \theta, z) = J_m(q_r r) \cos(m\theta) h(z)$, où q_r est la composante radiale du vecteur d'onde : nous prenons q_r réel, ainsi l'argument de la fonction de Bessel J_m est réel ce qui correspond à un caractère confiné du mode selon la direction radiale. Injectons la solution dans l'équation 3.5, il vient pour la fonction h :

$$\frac{d^2 h(z)}{dz^2} - \frac{q_r^2}{\xi(\omega)} h(z) = 0 \quad (3.14)$$

Les solutions de cette équation s'écrivent comme une combinaison linéaire des fonctions cosinus et sinus hyperboliques, correspondant respectivement à des modes symétrique et antisymétrique. Dans le cas où $\xi(\omega) \geq 0$, le mode est évanescent selon la direction Oz : nous le noterons TSO pour Top Surface

Optical mode. En normant l'expression du potentiel aux interfaces $z = \pm H/2$, nous obtenons pour le mode TSO symétrique :

$$V(r, \theta, z) = J_m(q_r r) \cos(m\theta) \times \begin{cases} \frac{\cosh\left(\frac{q_r z}{\sqrt{\xi(\omega)}}\right)}{\cosh\left(\frac{q_r H}{2\sqrt{\xi(\omega)}}\right)} & \text{pour } |z| \leq \frac{H}{2} \\ \exp\left[q_r \left(\frac{H}{2} - |z|\right)\right] & \text{pour } |z| \geq \frac{H}{2} \end{cases} \quad (3.15)$$

et pour le mode TSO antisymétrique :

$$V(r, \theta, z) = J_m(q_r r) \cos(m\theta) \times \begin{cases} \frac{\sinh\left(\frac{q_r z}{\sqrt{\xi(\omega)}}\right)}{\sinh\left(\frac{q_r H}{2\sqrt{\xi(\omega)}}\right)} & \text{pour } |z| \leq \frac{H}{2} \\ \frac{|z|}{z} \exp\left[q_r \left(\frac{H}{2} - |z|\right)\right] & \text{pour } |z| \geq \frac{H}{2} \end{cases} \quad (3.16)$$

Comme précédemment, les fréquences des modes TSO sont obtenues en écrivant la continuité de la composante normale du vecteur déplacement électrique en $z = \pm H/2$:

$$-\varepsilon_{\parallel}(\omega) \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{(z=\pm \frac{H}{2})^-} = -\varepsilon_{ext} \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{(z=\pm \frac{H}{2})^+} \quad (3.17)$$

Ce qui conduit aux équations suivantes donnant les fréquences des modes TSO symétrique et antisymétrique respectivement :

$$\tanh\left(\frac{q_r H}{2\sqrt{\xi(\omega)}}\right) + \varepsilon_{ext} \frac{\sqrt{\xi(\omega)}}{\varepsilon_{\parallel}(\omega)} = 0 \quad \text{et} \quad \coth\left(\frac{q_r H}{2\sqrt{\xi(\omega)}}\right) + \varepsilon_{ext} \frac{\sqrt{\xi(\omega)}}{\varepsilon_{\parallel}(\omega)} = 0 \quad (3.18)$$

Remarquons que là aussi, si l'on néglige l'anisotropie de ZnO, les relations 3.18 redonnent des équations valables pour des matériaux de structure zinc-blende et données dans la référence [Xiong(2004)] (équations 1a et 1b). La figure 3.3 montre la dispersion des modes TSO symétrique et antisymétrique en fonction du vecteur d'onde (à gauche) et de la constante diélectrique du milieu extérieur ε_{ext} (à droite).

En ce qui concerne l'effet du confinement, nous voyons que les fréquences des modes symétrique et antisymétrique sont toujours comprises entre $\omega_{E_1(TO)}$ et $\omega_{A_1(LO)}$, ce qui correspond au cas d'un mode de surface (région 3 de la figure 3.1). Contrairement au mode SSO, les modes TSO ne présentent pas cette particularité de passer continûment d'un mode confiné à un mode de surface. Ce fait est donc dû comme nous l'avons dit à l'anisotropie de ZnO, mais aussi à l'orientation relative de l'axe c d'anisotropie avec la normale définissant la surface : si l'axe c des nanoparticules était perpendiculaire à l'axe vertical Oz , nous aurions trouvé que ce sont les modes TSO qui peuvent passer continûment du caractère confiné au caractère évanescent, et que les modes SSO sont toujours confinés. Lorsque $\frac{H}{2} q_r \rightarrow +\infty$, les modes symétrique et antisymétrique convergent vers une valeur ω_{TSO}^{inf} solution de

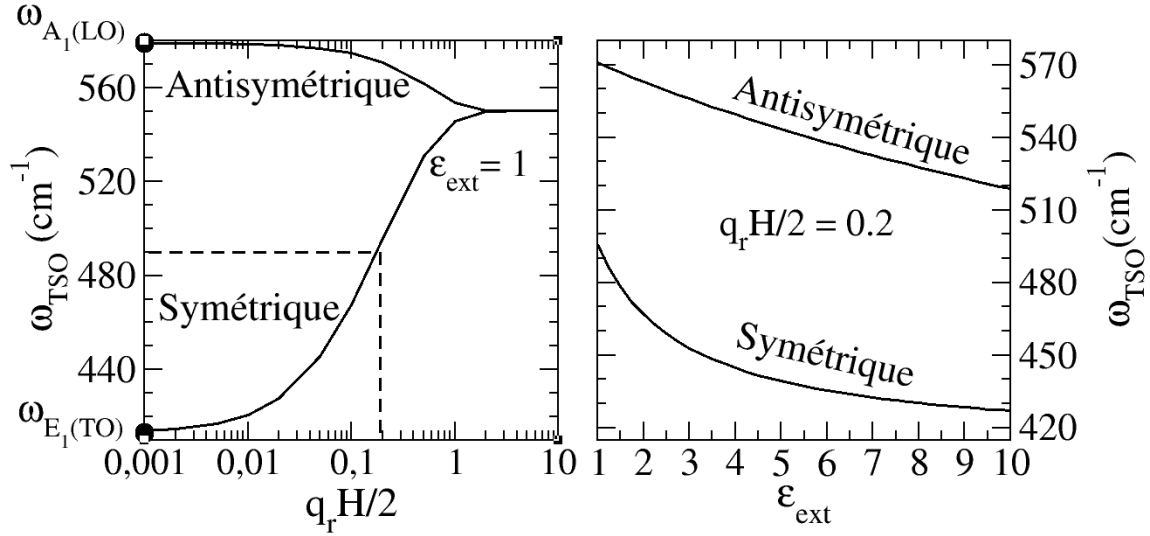


FIG. 3.3 – Fréquences des modes polaires TSO symétriques et antisymétriques en fonction de $\frac{H}{2}q_r$ (gauche) et de ε_{ext} (droite). La marque en pointillés sur la figure de gauche constitue un repère pour les résultats expérimentaux, qui seront discutés au paragraphe 2.3.

l'équation 3.13. Ainsi, les comportements asymptotiques des modes de surface SSO et TSO sont identiques : les modes sont localisés à la surface⁵ et sont insensibles à la courbure de la surface (finie pour le mode SSO, infinie pour les modes TSO).

La variation de la fréquence des modes TSO en fonction de ε_{ext} (voir 3.3 à droite) montre que le mode symétrique disperse d'une façon assez similaire au mode SSO. Quant au mode TSO antisymétrique, il présente une dispersion moins marquée et davantage linéaire que le mode TSO symétrique. L'activation à cause du confinement des modes situés hors du centre de zone de Brillouin amène à considérer que le premier mode de vecteur d'onde non nul est tel que $q_r \sim 1/\frac{D}{2}$, et donc $q_r \frac{H}{2} \sim 1$ pour une nanoparticule de rapport d'aspect un. Ainsi que nous le verrons dans la partie 3, nous avons trouvé expérimentalement une valeur $q_r \frac{H}{2} \sim 0.2$; assez proche de la valeur de 1 obtenue grossièrement. En outre, notons d'après la figure 3.3 que le mode TSO antisymétrique est localisé à 570 cm^{-1} , soit 9 cm^{-1} au-dessous de la fréquence du mode $A_1(\text{LO})$ du cristal massif. Les fréquences de ces deux modes sont relativement proches.

1.3 Conclusion de l'étude théorique

Nous avons calculé les fréquences des modes polaires optiques de surface dans les nanoparticules, en mettant en évidence les modes, reliés aux surfaces latérale (mode SSO) et basale (modes TSO symétrique et antisymétrique). Nous avons étudié pour chacun l'effet du confinement, en montrant le comportement singulier du mode SSO en conséquence de l'anisotropie de ZnO. Par ailleurs, les modes de surface présentent, comme attendu, une forte dépendance avec la constante diélectrique du milieu

⁵En effet, les expressions 3.7, 3.15 et 3.16 font apparaître une longueur caractéristique de décroissance du potentiel à partir de la surface en $1/q_{z,r}$ qui tend vers 0 lorsque $q_{r,z} \rightarrow +\infty$.

N° nanoparticule	Diamètre (nm) $\pm$ dév. std. (nm)	Ligand (ϵ_{ext})	Solvant
1	2.1 $\pm$ 0.5	Butylamine (5.0)	Toluène
2	6.8 $\pm$ 0.7	Heptylamine (3.6)	Toluène
3	4.1 $\pm$ 0.4	Octylamine (3.1)	Tétrahydrofurane
4	3.6 $\pm$ 0.4	Hexadécylamine (3.8)	Toluène

TAB. 3.1 – *Caractéristiques des nanoparticules pour l'étude des phonons optiques. Toutes les nanoparticules ont un rapport d'aspect de un.*

extérieur⁶. Dans la littérature, les quelques travaux qui exploitent ce fait montrent expérimentalement un décalage du mode de surface en fonction de la constante diélectrique du solvant dans lequel les nanoparticules se trouvent en solution [Hayashi(1982), Xiong(2004)]. Souvenons-nous qu'un des objectifs de ce chapitre est la prise en compte des ligands dans l'étude des vibrations des nanoparticules. L'idée que nous allons mettre en œuvre dans la partie expérimentale de ce chapitre est de modéliser les ligands par une constante diélectrique que nous allons faire varier afin de voir si, conformément à nos calculs, un mode de surface est sensible à cette variation. Le mode de surface en question peut être SSO ou TSO⁷, ce qui nous renseignera, sur la localisation spécifique des ligands à la surface des nanoparticules.

2 Étude expérimentale

2.1 Description des nanoparticules étudiées et du dispositif expérimental

Les nanoparticules étudiées ont été synthétisées suivant la méthode décrite au chapitre 1. Elles sont conditionnées sous forme de poudres simplement déposées et légèrement tassées sur une lame de verre à l'air ambiant. Les expériences de spectrométrie Raman ont été effectuées avec la raie à 647.1 nm (1.92 eV) d'un laser Krypton. Comme il s'agit dans cette étude d'obtenir la signature de phonons optiques, il n'a pas été nécessaire d'exciter les nanoparticules sous incidence oblique comme au chapitre précédent : la géométrie classique de rétrodiffusion sous microscope (objectif $\times 100$, ouverture numérique 0.95) a été employée. La lumière diffusée par les nanoparticules est envoyée dans le spectromètre DILOR XY dont le réseau principal comporte 1800 traits/mm. La puissance reçue par les nanoparticules est d'environ 10mW; et les temps d'acquisition des spectres d'une dizaine de minute au total. Au total, 16 nanoparticules ont été mesurées dans ces conditions expérimentales. Nous donnons dans le tableau 2.1 les principales caractéristiques de quatre d'entre elles.

Les degrés de libertés des nanoparticules sont : leur taille, leur rapport d'aspect, leur environnement extérieur, *i.e.* les ligands ou l'air, modélisés comme nous l'avons dit par une constante diélectrique scalaire notée ϵ_{ext} . Les ligands utilisés, des amines à longue chaîne carbonée, ont des permittivités comprises entre 3.1 et 5.0. La valeur de 4.0 prise pour les besoins de la figure 3.2 se situe donc typiquement

⁶Le modèle que nous avons utilisé donne également accès aux modes confinés LO et TO. Cependant, V. Fonoberov *et al.* a montré dans le cas de nanosphères de ZnO que les modes confinés ne sont que très peu sensibles à l'effet diélectrique [Fonoberov(2004)] : c'est la raison pour laquelle nous ne les avons pas détaillés.

⁷ou les deux.

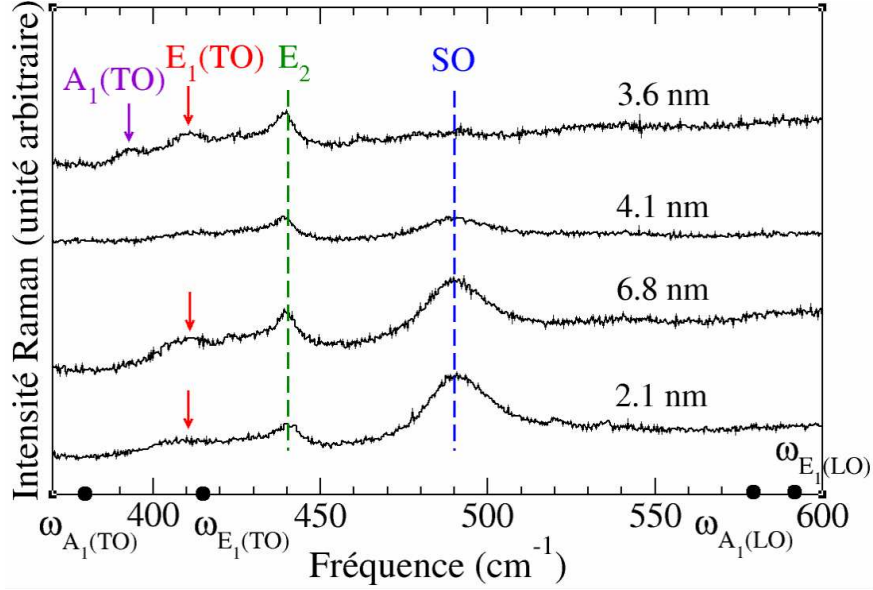


FIG. 3.4 – Spectres Raman des nanoparticules décrites dans le tableau 2.1. Les fréquences des modes polaires du cristal massif sont rappelées. Les flèches et tirets sont des repères pour les modes observés, SO signifiant Surface Optique.

dans cette plage de valeurs. Dans un premier temps nous nous intéressons aux nanoparticules de rapport d'aspect un.

2.2 Résultats expérimentaux

Les spectres Raman des nanoparticules présentées dans le tableau 2.1 sont rassemblés sur la figure 3.4. Il apparaît plusieurs structures émergeant sur chacun des spectres : tout d'abord le mode E_2 à haute fréquence centré autour de 440 cm^{-1} comme attendu [Arguello(1969)]. La deuxième structure, indiquée par une flèche rouge sur la figure 3.4 dans le cas des échantillons n° 1, 2 et 4, est attribuée au mode $E_1(\text{TO})$. Sa fréquence est fixe quelle que soit la nanoparticule et proche de celle du cristal massif [Arguello(1969)]. On observe également le mode $A_1(\text{TO})$ sur le spectre de la nanoparticule n°4 ; dont la fréquence n'est pas exactement celle du cristal massif. Ces observations sont en accord avec le fait que le mode $A_1(\text{TO})$ présente une dispersion angulaire, ce qui n'est pas le cas du mode $E_1(\text{TO})$ (voir la partie 2.1 *dispersion des modes* du chapitre 1). À titre indicatif, d'après la valeur de la fréquence du mode $A_1(\text{TO})$ mesurée à 393 cm^{-1} pour l'échantillon n°4, nous pouvons dire que l'axe c des nanoparticules sondées fait environ 51° avec le faisceau incident (voir la figure 1.8 du chapitre 1). Il s'agit là d'une information locale et moyennée. Le fait que l'on observe deux ou un, voire aucun des modes TO vient de l'orientation aléatoire des nanoparticules, en conséquence de leur conditionnement à l'état de poudres. Le mode LO situé entre 579 cm^{-1} et 591 cm^{-1} est absent des spectres, car nous sommes très loin de la résonance des nanoparticules. Enfin, nous observons de façon claire un mode centré à 490 cm^{-1} sur le spectre de chacune des nanoparticules. Dans la littérature, des études expérimentales sur des nanoparticules de ZnO ont mis en évidence l'existence de modes de surface optiques, notés SO, ayant des fréquences de 498 cm^{-1} dans le cas de nano-fils dopés Ce^{3+} [Cheng(2004)], de 475 cm^{-1} pour des nano-bâtonnets de 70 à 350 nm de diamètre et $14\text{ }\mu\text{m}$ de long [Gupta(2006)]. De plus, deux

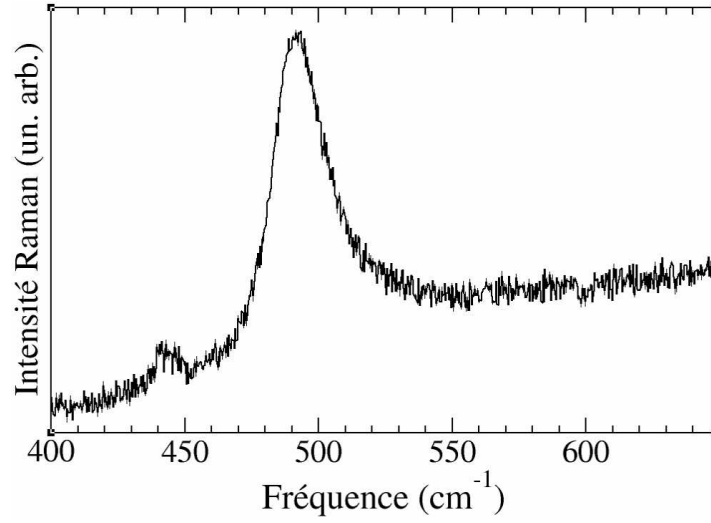


FIG. 3.5 – Spectre Raman d'une nanoparticule de 4.4nm après recuit.

structures localisées à 486 et 520 cm^{-1} sur le spectre Raman de films d'une centaine de nm d'épaisseur ont été assignés à des modes de surface optiques par Ursaki *et al.*, sans pour autant en donner une identification claire [Ursaki(2004)]. Ces observations de modes SO dans des nanostructures de ZnO nous incitent à attribuer le mode à 490 cm^{-1} sur la figure 3.4 à un mode de surface optique. Un autre élément venant étayer cette hypothèse vient du fait que les spectres de nanoparticules recuites, *i.e.* sans ligands, montrent toujours cette structure importante à 490 cm^{-1} (voir la figure 3.5). Le mode à 490 cm^{-1} n'est donc pas un mode des ligands seuls ou couplés avec la nanoparticule : c'est un mode intrinsèque des nanoparticules de ZnO.

3 Les modes de surface : comparaison entre le modèle et les expériences

Comme nous l'avons déjà mentionné, il y a trois paramètres variables à considérer : la taille des nanoparticules, leur rapport d'aspect, et leur environnement. Manifestement, la figure 3.4 ne montre pas de décalage significatif de la fréquence du mode SO quel que soit l'échantillon considéré : il est donc normal de penser c'est parce que les trois paramètres précédemment évoqués sont soit constants, soit ils ne jouent pas sur la fréquence du mode SO comme on le pense *a priori*. Les courbes de dispersion des modes optiques sont plates sur une grande partie de la première zone de Brillouin (figure 1.7 du chapitre 1), ce qui implique que la taille des nanoparticules n'affecte pas la fréquence des modes de volume. Concernant l'effet de la taille sur les modes de surface, nous avons vu qu'il est gouverné par le rapport d'aspect H/D : en effet nous avons $q_z \frac{D}{2} \simeq \frac{D}{H}$ pour le mode SSO et $q_r \frac{H}{2} \simeq \frac{H}{D}$ pour les modes TSO. Donc si l'on se fixe un rapport d'aspect des nanoparticules, on s'affranchit de l'effet du confinement sur les modes de surface optique. Comme les spectres présentés concernent des nanoparticules de rapport d'aspect constant égal à un, *de facto* ni la taille ni le rapport d'aspect ne sont susceptibles de modifier la fréquence du mode SO. Il reste donc les ligands *via* leur permittivité

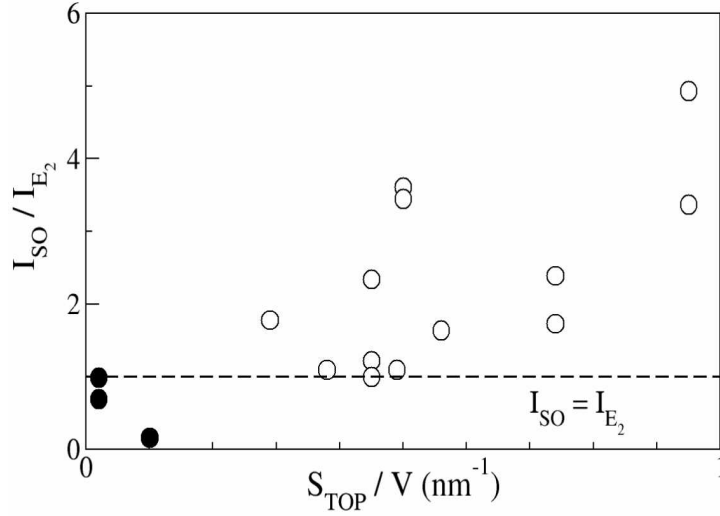


FIG. 3.6 – Évolution de I_{SO}/I_{E_2} en fonction du rapport S_{TOP}/V (voir texte) pour les 16 nanoparticules. Les cercles pleins se rapportent aux nanobâtonnets, les cercles vides aux nanoparticules.

ε_{ext} qui est variable d'après le tableau 2.1. Or la fréquence du mode SO demeure constante sur la plage des valeurs de ε_{ext} utilisée, là où les calculs prédisent une variation de la fréquence de 12 et 20 cm^{-1} pour les modes TSO et SSO respectivement (voir figures 3.3 et 3.2 respectivement). La seule explication qui permet de lever cette contradiction consiste à affirmer que les ligands se trouvent sur une seule des surfaces de la nanoparticule (latérale ou basale) et que le mode observé est lié à la surface complémentaire (respectivement basale ou latérale), laquelle se trouve en contact direct avec l'air ($\varepsilon_{ext} = 1$) quelle que soit la nanoparticule : la fréquence du mode SO correspondant est alors constante. Cette hypothèse soulève alors un certain nombre de questions. Premièrement, observe-t-on le mode SSO ou TSO sur les spectres ? Deuxièmement, pourquoi n'observe-t-on qu'un seul mode SO sur les deux prédits par le MCD ? Nous apportons des éléments de réponse ci-après.

Afin d'identifier la nature SSO ou TSO du mode, nous sommes partis de l'idée suivante : l'intensité du mode de surface, notée I_{SO} , doit augmenter avec l'aire de la surface dont ce mode dépend. En fait nous devons non pas considérer une intensité absolue, laquelle dépend de trop de paramètres incontrôlables (par exemple l'orientation des nanoparticules, le nombre de nanoparticules sondées, l'épaisseur de poudre déposée sur la lame de microscope), mais une intensité rapportée à un mode de volume, par exemple le mode E_2 : I_{E_2} . Alors il faut considérer l'aire de la surface latérale ou basale rapportée au volume V de la nanoparticule. Ainsi, nous avons cherché une corrélation entre le

rapport $\frac{I_{SO}}{I_{E_2}}$ et le rapport⁸ $\frac{S_{TOP}}{V} = \frac{2\pi D^2}{\pi H D^2} = \frac{2}{H}$. Pour ce faire, nous avons été amenés à mesurer les

spectres Raman en faisant varier le rapport d'aspect des nanoparticules, c'est ainsi que nous obtenons la figure 3.6.

Cette figure fait apparaître une corrélation qui, bien que bruitée, est croissante entre l'intensité

⁸Nous considérons l'aire des surfaces basales : c'est un choix, nous aurions pu prendre l'aire de la surface latérale ce qui n'aurait pas changé la conclusion de la démonstration.

du mode SO rapportée à celle du mode E_2 en fonction de la surface basale rapportée au volume des nanoparticules. Revenant à l'idée de départ, nous en concluons que le mode SO est rattaché à la surface basale des nanoparticules : il s'agit du mode TSO. D'après la figure 3.3 de droite, nous voyons que la fréquence de 490 cm^{-1} correspond à un mode TSO symétrique, le mode antisymétrique étant trop élevé en fréquence. D'après la partie gauche de cette même figure, nous voyons que $q_r \frac{H}{2} \simeq 0.2$, ce qui donne un vecteur d'onde q_r compris entre 0.02 nm^{-1} et 0.2 nm^{-1} d'après les tailles de nanoparticules que nous considérons. Ce résultat est en bon accord avec les mesures de vecteur d'onde trouvées dans la littérature [Xiong(2004)].

Il vient en corollaire de ce résultat que si le mode observé est TSO et que sa fréquence est constante alors que les ligands imposent un ε_{ext} variable, c'est que les ligands se trouvent localisés de façon préférentielle sur la surface latérale des nanoparticules. Cette déduction vient étayer les conclusions d'une autre étude de M. L. Kahn *et al.* concernant la luminescence des nanoparticules, et qui a montré que l'émission de lumière à 440 nm (2.82 eV) due au ligand hexadécylamine est renforcée dans le cas de nano-batônnets comparativement aux nanoparticules de rapport d'aspect un ; attendu que les nano-batônnets disposent d'une plus grande surface latérale que les nanoparticules [Kahn(2006)].

L'autre question que nous avons soulevée est la suivante : le mode observé sur les spectres est TSO, pourquoi n'observe-t-on pas le mode SSO, qui plus est avec une fréquence dépendant de ε_{ext} suivant la figure 3.2 de droite ? Nous venons de mesurer $q_r \simeq 0.1 \text{ nm}^{-1}$ en ordre de grandeur. Donc d'après la relation $q_r^2 = -\xi(\omega)q_z^2$, et sachant que $\xi(490 \text{ cm}^{-1}) \simeq -1.58$, nous déduisons $q_z \simeq 0.08 \text{ nm}^{-1} \simeq 0.1 \text{ nm}^{-1}$. Donc nous avons $q_z \frac{D}{2} \simeq 0.2$ pour une nanoparticule de diamètre typique 4 nm . D'après la figure 3.2 de gauche, nous voyons que pour une telle valeur de $q_z \frac{D}{2}$, la fréquence du mode SSO est inférieure à $\omega_{E_1(TO)}$ ⁹, ce qui signifie que le mode est confiné. Il n'est donc pas localisé à la surface des nanoparticules, ce qui rend assez limité son intérêt en vue de sonder directement la présence des ligands en jouant sur la constante diélectrique de ces derniers. Une telle limite était assez difficile à prévoir, mais elle explique que nous n'observions qu'un seul mode de surface dans la région entre 413 cm^{-1} et 579 cm^{-1} .

Il convient maintenant de justifier une hypothèse que nous avons formulée dès le départ de cette étude : sur le fait de modéliser la forme de la nanoparticule par un cylindre, et non une sphère. Premièrement, la fréquence typique d'un mode SO dans le cas de nanosphères de ZnO à l'air libre ($\varepsilon_{ext} = 1$) a été calculée à 510 cm^{-1} [Fonoberov(2004)], ce qui est assez éloigné de la fréquence que nous mesurons. Deuxièmement, parce qu'on ne peut pas définir la surface latérale d'une sphère, il est impossible d'obtenir des informations sur la localisation spécifique des ligands sur le côté de la nanoparticule. Pour ces deux raisons, le modèle de la sphère est trop grossier. L'approximation supérieure, le cylindre, est suffisante pour rendre compte des modes observés en spectrométrie Raman.

4 Le mode E_2 et l'effet mécanique des ligands

Comme nous l'avons déjà mentionné, le mode non-polaire de symétrie E_2 est approprié afin d'étudier l'effet purement mécanique des ligands. L'idée consiste à se donner des nanoparticules de morphologie et tailles similaires, mais d'environnement chimique différent. Plus précisément, les ligands étudiés sont des amines primaires dont la chaîne alkyle a une longueur croissante. Les échantillons étudiés sont ceux du tableau 2.1, dont on voit qu'ils sont numérotés par taille de ligand croissante, *i. e.* butylamine

⁹quelque soit la valeur de ε_{ext} .

($C_4H_9NH_2$), heptylamine ($C_7H_{15}NH_2$), octylamine ($C_8H_{17}NH_2$) et hexadécylamine ($C_{16}H_{33}NH_2$). Ce faisant, nous souhaitons mettre en évidence une corrélation entre la fréquence du mode E_2 et la taille du ligand, qui peut être représentée par le nombre d'atomes de carbones N_C de la chaîne alkyle. L'effet recherché peut être en compétition avec d'autres effets susceptibles de modifier la fréquence du mode E_2 :

- la taille, qui n'est pas la même pour toutes les nanoparticules ;
- les effets de surface : relaxation de surface et déformation des nanoparticules, en relation étroite avec les résultats du chapitre précédent.

Le premier point a été étudié par Zhang *et al.* [Zhang(2006)-APL] qui ont mesuré la fréquence des modes E_2 et $A_1(LO)$ sur des nanoparticules de ZnO de tailles comprises entre 5.7 et 400 nm. Sur cette plage de taille de nanoparticules, il est montré que la fréquence du mode E_2 se décale de 1 cm^{-1} et le mode $A_1(LO)$ de 3 cm^{-1} . Les auteurs concluent que les modes optiques ne dépendent pas de la taille des nanoparticules.

D'après les résultats du chapitre 3, l'effet de la relaxation de surface ne joue pas sur la fréquence des modes acoustiques pour des nanoparticules de tailles supérieures à $\simeq 2.5\text{ nm}$. Bien que nous soyons en train d'étudier les modes optiques et que chaque mode propre est affecté différemment par les effets de surface *a priori*, nous supposons qu'il en est de même pour le mode E_2 . De plus, nous supposons également valable ce que nous avons établi au chapitre précédent concernant l'effet de la déformation des nanoparticules induite par la contrainte de surface : cet effet est trop faible pour affecter les fréquences de vibration des nanoparticules, en particulier la fréquence du mode E_2 . Ces extrapolations des résultats vus du chapitre 2 semblent raisonnables parce que d'une part le mode de symétrie E_2 correspond à un mécanisme de type potentiel de déformation, donc similaire aux modes acoustiques ; d'autre part, les nanoparticules font toutes plus de 2.1 nm , ce qui est très proche de la limite inférieure au-dessus de laquelle nous pouvons négliger les effets de surface.

Nous nous intéressons en détail à la figure 3.4 qui présente les spectres Raman des nanoparticules du tableau 2.1 classées de bas en haut par taille croissante de ligand. À première vue, la fréquence du mode E_2 est la même quel que soit le ligand, et elle est proche de sa valeur dans un cristal massif. Cela signifie que s'il existe, l'effet de la déformation mécanique des ligands est faible. À y regarder plus finement, nous constatons que le pic du mode E_2 pour la nanoparticule n°1 est à droite du repère en tirets, qu'il le chevauche pour finalement se situer à gauche de ce repère pour la nanoparticule n°4.

La figure 3.7 montre la fréquence du mode E_2 en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'amine. Nous observons une corrélation entre la fréquence du mode E_2 et N_C : il y a une diminution de la fréquence du mode E_2 au fur et à mesure que la taille du ligand augmente. De plus, les fréquences que nous trouvons sont inférieures à celle du cristal massif [Arguello(1969)]. Ceci suggère un effet de traction des ligands qui étirent la nanoparticule. Noter que l'échelle des ordonnées est très dilatée, ce qui confirme que l'effet des ligands sur les fréquences des modes propres de vibration est très faible.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une étude visant à caractériser l'effet des ligands sur la dynamique vibrationnelle des nanoparticules. L'idée principale consiste à utiliser le caractère polaire ou non des modes optiques afin de séparer les contributions purement mécanique et électrostatique des ligands.

Du point de vue purement mécanique, nous avons montré grâce au mode E_2 , non polaire, que les

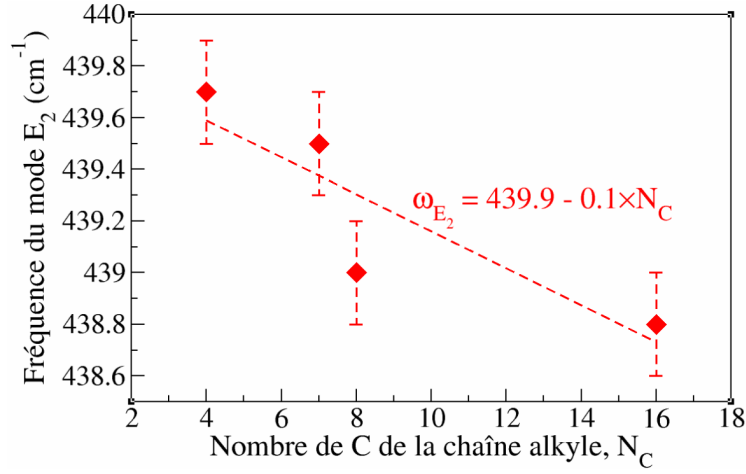


FIG. 3.7 – Fréquence du mode E_2 en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'amine, noté N_C , pour les nanoparticules du tableau 2.1.

ligands étirent la nanoparticule. Le décalage induit augmente avec la longueur de la chaîne carbonée du ligand.

Du point de vue électrostatique, nous avons appliqué le modèle du continuum diélectrique aux nanoparticules en prenant en compte le caractère würtzite de ZnO et en modélisant la forme des nanoparticules par un cylindre. Le MCD fait apparaître deux modes polaires optiques de surface, qui présentent une dispersion importante avec la constante diélectrique du milieu extérieur à la nanoparticule. Modélisant les ligands entourant la nanoparticule par un milieu continu linéaire homogène isotrope de permittivité diélectrique constante, nous avons pu déduire de nos expériences que les ligands se trouvent préférentiellement sur les faces latérales des nanoparticules. Ce résultat se base sur l'observation d'un mode de surface optique des nanoparticules. Néanmoins, notre résultat est établi de façon indirecte, et il faut reconnaître que nous n'avons pas démontré explicitement de façon univoque que la fréquence du mode optique de surface s'ajuste conformément aux calculs du MCD à la constante diélectrique du ligand entourant la nanoparticule. Cela suggère deux choses : premièrement, la modélisation que nous avons faite des ligands présente des limites. Par exemple, l'idée selon laquelle les ligands forment un milieu continu est discutable : la longueur caractéristique de décroissance du potentiel à partir de la surface est donnée par $1/q_{z,r} \simeq 10$ nm, ce qui est très supérieur à la longueur des ligands. Il faudrait alors davantage considérer les ligands comme formant une sorte de micelle autour de la nanoparticule. Deuxièmement, la spectrométrie Raman, en dépit de sa grande sensibilité, n'est pas la technique la plus adaptée permettant de sonder de façon directe la présence des ligands accrochés sur la nanoparticule. Dans cette perspective, nous pourrions penser à la technique de spectroscopie pompe-sonde par exemple.

Il reste cependant un degré de liberté qui n'a pas été exploité pleinement : le rapport d'aspect des nanoparticules. En effet les calculs prédisent une dispersion importante des modes de surface avec le rapport d'aspect, et il pourrait être intéressant d'étudier expérimentalement la fréquence du mode de surface à 490 cm^{-1} pour des nano objets de rapport d'aspect variable. Ceci constitue une façon de vérifier expérimentalement les résultats de l'étude théorique qui, si elle est discutable sur la modélisation des ligands, elle est *a priori* adaptée concernant la forme des nano objets.

Références du chapitre 3

- [Adu(2006)] K. W. Adu, Q. Xiong, H. R. Guiterrez, G. Chen, and P. C. Eklund, *Appl. Phys. A* **85**, 287-97 (2006).
- [Arguello(1969)] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **181**, 1351-63 (1969).
- [Cheng(2004)] B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu, and L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 426-18 (2004).
- [Fonoberov(2004)] V. A. Fonoberov, and A. Balandin, *Phys. Rev. B* **70**, 233205 (2004).
- [Fonoberov(2005)] V. A. Fonoberov, and A. Balandin, *J. of Phys. : Condens. Matt.* **17**, 1085-97 (2005).
- [Gerard(1994)] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716-19 (1994).
- [Gleize(1999)] J. Gleize, M. A. Renucci, J. Frandon, and F. Demangeot, *Phys. Rev. B* **60**, 15985-93 (1999).
- [Gupta(2006)] V. Gupta, P. Bhattacharya, Y. I. Yuzuk, K. Sreenivas, and R. S. Katiyar, *J. of Crystal Growth* **287**, 39-43 (2006).
- [Hayashi(1982)] S. Hayashi, and H. Kanamori, *Phys. Rev. B* **26**, 7079-82 (1982).
- [Jagadish(2006)] C. Jagadish, and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier (2006).
- [Kahn(2006)] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, and B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 2362-97 (2006).
- [Li(1997)] W. S. Li, and C. Y. Chen, *Physica B* **229**, 375-82 (1997).
- [Ozgür(2005)] Ü. Ozgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. of Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [Sood(1994)] A.-K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona, and K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2115-18 (1985).
- [Ursaki(2004)] V. V. Ursaki, M. Tiginyanu, V. V. Zalamai, V. M. Masalov, E. N. Samarov, G. A. Emelchenko, and F. Briones, *J. of Appl. Phys.* **96**, 1001-06 (2004).
- [Xiong(2004)] Q. Xiong, J. Wang, O. Reese, L. C. Lew Yan Voon, and P. C. Eklund, *Nanoletters* **4**, 1991-96 (2004).
- [Zeng(2006)] H. Zeng, W. Cai, B. Cao, J. Hu, Y. Li, and P. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 181905 (2006).
- [Zhang(2005)-SST] L. Zhang, and J. J. Shi, *Semicond. Sci. Tech.* **20**, 592-600 (2005).
- [Zhang(2006)-APL] S. L. Zhang, Y. Zhang, Z. Fu, S. N. Wu, M. Gao, M. Liu, J. Chen, L. Niu, J. Z. Jiang, Y. Ling, Q. Wang, and H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243108 (2006).
- [Zhang(2006)-PSS] L. Zhang, and J. J. Shi, *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 1775-84 (2006).

Chapitre 4

Excitons dans ZnO

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats d'expériences de photoluminescence résolue en temps (PLRT) menées sur les nanoparticules de ZnO. Nous allons développer ces résultats selon deux axes : d'une part une étude du confinement et d'autre part la durée de vie des excitons. Rappelons que ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'une mobilité de deux mois au Laboratoire d'Opto-électronique Quantique de l'École Fédérale Polytechnique de Lausanne en Suisse. Compte-tenu de la durée très courte de ce séjour, l'étude présentée dans ce chapitre n'a pas pour ambition d'être aussi exhaustive et poussée que celles concernant les phonons. Aussi, bien des résultats présentés ici ne sont que qualitatifs et parfois se réduisent à des suggestions méritant des approfondissements. Ce chapitre constitue donc en quelque sorte les préliminaires d'une étude des propriétés des excitons dans des nanoparticules de ZnO.

Les nanoparticules étudiées sont celles qui ont fait l'objet des expériences du chapitre 2. Après un bref rappel de leurs caractéristiques notamment (partie 1), nous présentons les résultats de l'étude sur le confinement des excitons (partie 2.1) et sur leur durée de vie (partie 2.2).

1 Contexte de l'étude

Les caractéristiques des nanoparticules qui ont fait l'objet d'une campagne d'expérience de PLRT sont rappelées dans le tableau 4.1. Notons que nous avons également fait des expériences sur ces mêmes nanoparticules recuites, c'est-à-dire débarrassées de ligands. Chaque nanoparticule est déposée sur un dépôt sur substrat fonctionnalisé, comme décrit dans le chapitre 2. Lors des expériences, la longueur d'onde du faisceau issu de l'oscillateur Ti :Sa était typiquement de 840 nm avec une puissance de 800 mW. La longueur d'onde de pompe des nanoparticules est alors de 280 nm. La fente d'entrée du spectromètre était de 60 μm , et la détection du signal était faite en utilisant la streak caméra en mode « synchroscan » (plaques de déflexion actives) et en mode comptage de photons, avec un seuil de 30. Concrètement, cela signifie qu'afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, en chaque pixel du CCD, un photon sur trente est considéré comme du signal.

Laissant de côté la luminescence visible, par ailleurs étudiée par M. Kahn *et al.* [Kahn(2006)], nous avons étudié l'émission excitonique, en examinant différents effets. Tout d'abord celui de la température (sur la plage 10 K $\rightarrow$ 300 K), afin d'accéder à l'énergie de localisation des excitons. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'effet de la taille des nanoparticules : compte-tenu que certaines d'entre elles ont un rayon voisin du rayon de Bohr de l'exciton dans ZnO (0.9 nm [Fonoberov(2004)]), il est intéressant d'étudier les recombinaisons excitoniques dans de tels systèmes. Enfin, nous avons étudié l'effet du

Taille (nm) $\pm$ dév. std. (nm)	Ligand	Solvant
2.3 ± 0.5	DDA/Acide laurique	Ether
2.9 ± 0.4	HDA/Acide laurique	Ether
3.6 ± 0.6	HDA/Acide octanoïque	Ether
4.0 ± 0.9	OA/Acide octanoïque	Ether
4.8 ± 0.6	OA/Acide laurique	Pentane
5.6 ± 1.2	DDA	Tétrahydrofurane
6.6 ± 1.2	OA	Tétrahydrofurane

TAB. 4.1 – *Caractéristiques des nanoparticules étudiées en PLRT. DDA = Dodécylamine, HDA = Hexadécylamine, OA = Octylamine.*

recuit opéré sur les nanoparticules, dans le but de caractériser l'influence des ligands sur l'émission excitonique des nanoparticules.

2 Expériences de photoluminescence résolue en temps

2.1 Énergies de recombinaison

La figure 4.1 montre une image brute donnée par la streak caméra. À partir de cette image, il est

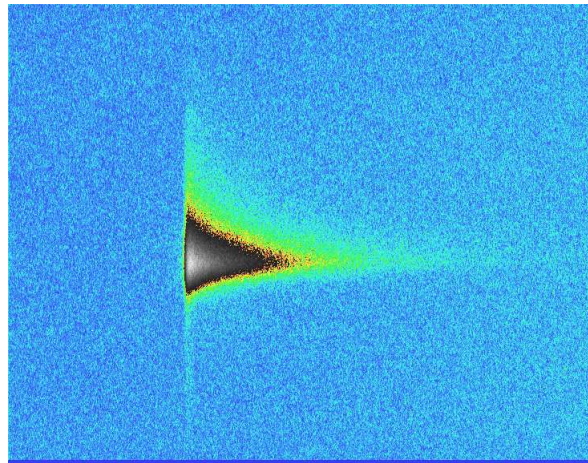


FIG. 4.1 – *Image streak obtenue sur la nanoparticule de 6.6 nm non recuite, à 12 K. Les temps croissants vont horizontalement de gauche à droite, et les énergies décroissantes verticalement de bas en haut.*

possible de sélectionner un intervalle de temps (en l'occurrence 100 ps) afin d'obtenir un spectre intégré en temps ou bien inversement, de sélectionner une plage d'énergies afin d'obtenir une trace temporelle de la transition sélectionnée. L'image streak présentée est typique de celles que nous avons obtenues, en ce sens qu'elle montre des transitions larges spectralement. Il faut alors procéder à des déconvolutions

dont le nombre de pics est variable d'un échantillon à l'autre.

Effet de la température. La figure 4.2 montre l'évolution du spectre de photoluminescence en fonction de la température pour la nanoparticule de 4.8 nm recuite. L'intégration a été faite sur 100 ps à partir du début du temps de montée de l'impulsion pompe. Ce spectre présente une asymétrie et une

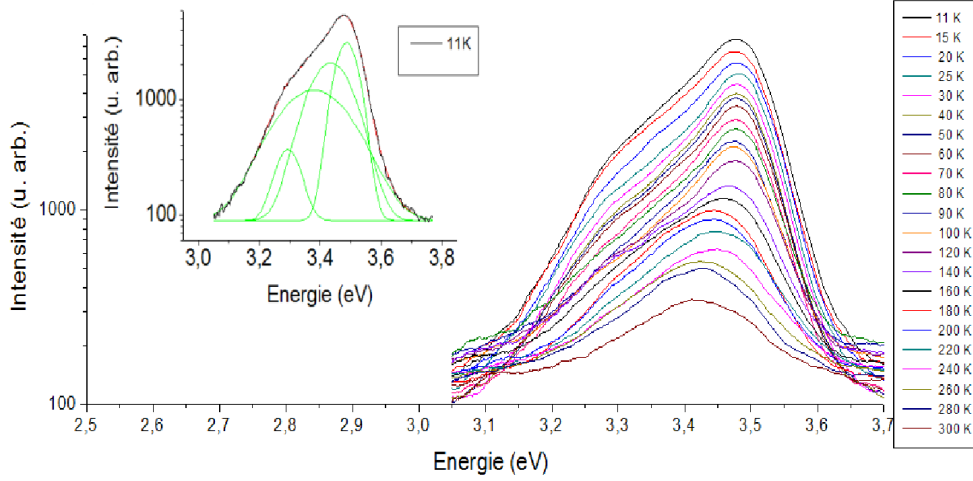


FIG. 4.2 – Spectres de la nanoparticule de 4.8 nm recuite en fonction de la température T . L'insert illustre la déconvolution à quatre pics sur le spectre à 11K.

largeur importantes, ce qui témoigne de la multiplicité des transitions mises en jeu d'une part et de leur largeur importante d'autre part. Cette largeur est la conséquence de la distribution en taille des nanoparticules (élargissement inhomogène); mais nous pensons que cette dernière ne suffit pas à elle seule à expliquer la largeur des spectres observés. En regard de l'étude structurale des nanoparticules menée au chapitre 2, il est possible qu'il s'agisse d'une observation témoignant de l'état de déformation existant dans la nanoparticule, notamment l'élargissement à basse énergie [Makino(2005)]. Le spectre peut être déconvolué en quatre pics (insert de la figure 4.2) dont les origines respectives sont les suivantes : les deux transitions à haute énergie (3.485 eV et 3.438 eV) sont dues à la recombinaison de l'exciton lié à des impuretés neutres de type donneur D^0X_1 et D^0X_2 [Park(2003)]. Parmi les deux pics à plus basse énergie, celui centré à 3.375 eV est la réplique à un phonon LO de la transition à 3.438 eV. L'écart entre les deux transitions est de 63 meV, même si la valeur attendue est de 72 meV. La transition la plus basse, centrée à 3.298 eV, se situe à 140 meV au-dessous de la transition à 3.438 eV, ce qui permet d'attribuer la raie à plus basse énergie à la réplique à deux phonons de la transition de l'exciton que nous avons notée D^0X_2 .

Dans la suite, nous nous intéressons à la transition à plus haute énergie sur le spectre des nanoparticules, notée D^0X_1 . L'évolution de l'énergie de cette transition en fonction de la température nous apporte quelques informations. Certaines nanoparticules, comme l'illustre la figure 4.3 de gauche (nanoparticule de 4.8 nm recuite) montrent une bonne adéquation de l'énergie de recombinaison de l'exciton D^0X_1 avec la loi de Varshni : $E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{\theta_D + T}$ avec $\alpha = 0.76$ meV/K (la température de Debye est fixée à 1003 K). De plus nous trouvons $E(0) = 3.485$ eV. La figure de droite, qui concerne la nanoparticule de 4.0 nm non recuite, montre un écart à la loi de Varshni pour des températures

inférieures à 80 K : il s'agit d'un comportement en S-shape avec une énergie de localisation de l'exciton d'environ 22 meV. Dans la littérature, les valeurs trouvées sont de l'ordre de 8 à 10 meV dans le cas du matériau massif [Fonoberov(2006)].

Dans le deuxième cas, nous trouvons comme coefficients de la loi de Varshni : $\alpha = 1.06$ meV/K et $E(0) = 3.535$ eV. Notons que dans le cas de la figure de droite, l'émission excitonique est quasiment nulle au-delà de 180 K ce qui explique l'absence de points pour des températures supérieures. Les valeurs du coefficient α que nous trouvons dans les deux cas sont assez proches de celles reportées pour des nanoparticules de 4 nm de diamètre [Fonoberov(2006)]. En revanche, les valeurs de $E(0)$ sont assez élevées. En outre, le fait que dans le cas d'une nanoparticule recuite, nous n'observions pas de S-shape ¹ aussi prononcé que dans le cas d'une nanoparticule non recuite suggère que les ligands greffés à la surface des nanoparticules piègent l'exciton, ce qui donne lieu à une émission de l'exciton lié. Néanmoins, nous avons observé des comportements en S-shape pour des nanoparticules recuites, ce qui signifie qu'il existe d'autres centres donneurs piégeant l'exciton dans la nanoparticule. Ces centres donneurs dépendent fortement du procédé de synthèse des nanoparticules de ZnO [Meyer(2005)].

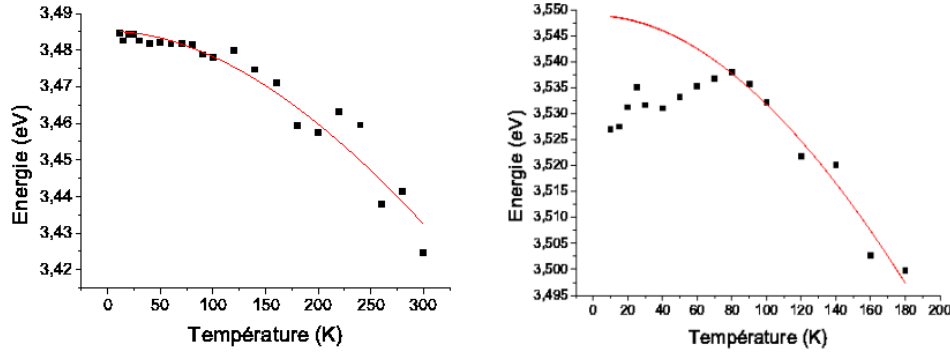


FIG. 4.3 – Énergie de recombinaison (en eV) de la transition à plus haute énergie en fonction de la température T (en K). Le trait rouge représente l'ajustement à l'aide de la loi de Varshni. À gauche, il s'agit d'une nanoparticule de 4.8 nm recuite, à droite d'une nanoparticule de 4.0 nm, non recuite.

Effet de la taille. L'effet de la taille a été étudié sur les nanoparticules entourées de ligands. Ce choix est dû au fait que, comme nous le verrons dans la section suivante, le recuit a tendance à former des agglomérats de nanoparticules dont on contrôle difficilement la taille. La seule information que l'on connaisse est que la taille des nanoparticules après recuit a tendance à augmenter, ce qui risque de réduire l'effet du confinement quantique. En outre, puisque les nanoparticules sont entourées de ligands, l'étude en taille que nous menons possède un degré de liberté supplémentaire qui est la présence des ligands : dès lors il paraît difficile d'étudier l'effet du confinement seul, indépendamment de tout autre effet. La figure 4.4 montre l'énergie de recombinaison de la transition du D^0X_1 pour les nanoparticules de taille entre 2.3 nm et 6.6 nm. La comparaison est faite avec les calculs théoriques de V. A. Fonoberov *et al.* sur les énergies de recombinaison d'excitons liés à des impuretés ionisées donneuses [Fonoberov(2004)]. Nous voyons que les points expérimentaux ne montrent qu'une dépendance

¹ voir le chapitre 1, paragraphe 3.2, pour la signification de ce terme

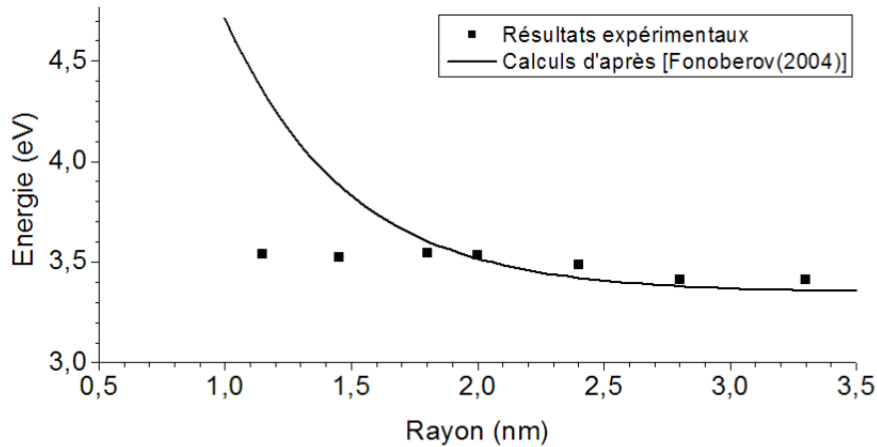


FIG. 4.4 – *Effet de la taille sur l'énergie de recombinaison de l'exciton lié.*

faible de l'énergie de recombinaison en fonction de la taille, confortant l'hypothèse d'un piégeage de l'exciton à la surface de la nanoparticule. Ce piégeage peut éventuellement être renforcé par la présence des ligands. En effet, les têtes amines des ligands se situent au voisinage direct de la nanoparticule de par les différents mécanismes de coordination des ligands [Pagès(2007)]. Ces têtes amines sont riches en électrons en raison du doublet non liant porté par l'atome d'azote. La présence de cette densité électronique locale perturbe donc probablement l'exciton piégé au voisinage de la surface des nanoparticules. Une autre hypothèse envisageable pour expliquer la tendance suggérée par la figure 4.4 est celle d'un exciton surlocalisé sur un défaut qui n'implique pas nécessairement les ligands.

Effet des ligands et du recuit. La figure 4.5 compare les spectres d'émission des nanoparticules de taille 4.0, 3.6, 2.9, 2.3 nm selon que celles-ci comportent ou non des ligands sur leur surface. Nous observons que le fait de recuire les nanoparticules s'accompagne d'une diminution de l'intensité de la luminescence excitonique. Ce fait est notable sur toutes les nanoparticules, à l'exception de celle de 4.0 nm pour laquelle l'intensité est légèrement supérieure après recuit. En outre, le recuit s'accompagne systématiquement d'un abaissement sensible, d'environ 100 meV, de l'énergie de luminescence. Cette observation peut être mise en relation avec l'aggrégation des nanoparticules à l'issue du recuit, formant des objets de tailles importantes, ce qui abaisse les énergies de recombinaison de l'exciton. Cet effet croît rapidement avec la taille des nanoparticules : par exemple, si on suppose que l'on double la taille d'une nanoparticule lors d'un recuit, l'énergie de confinement quantique est divisée par quatre. Notons le comportement singulier de la nanoparticule de 2.9 nm, pour laquelle l'allure du spectre diffère notablement après recuit.

La figure 4.5 suggère que les ligands modifient l'émission de lumière UV des nanoparticules. Au stade actuel, nous pouvons supposer deux mécanismes mis en jeu. Le premier mécanisme fait intervenir la modification du paramètre de maille de la nanoparticule par l'action mécanique des ligands. Nous avons vu au chapitre 3 que cette dernière est relativement faible concernant la fréquence du mode E_2 , mais il n'est pas à exclure que l'effet sur les niveaux électroniques soit plus sensible. Le deuxième mécanisme s'appuie sur l'hypothèse d'états électroniques introduits par les ligands et localisés à la surface de la nanoparticule. Des expériences complémentaires sont indispensables afin de comprendre l'effet des ligands sur la luminescence excitonique des nanoparticules.

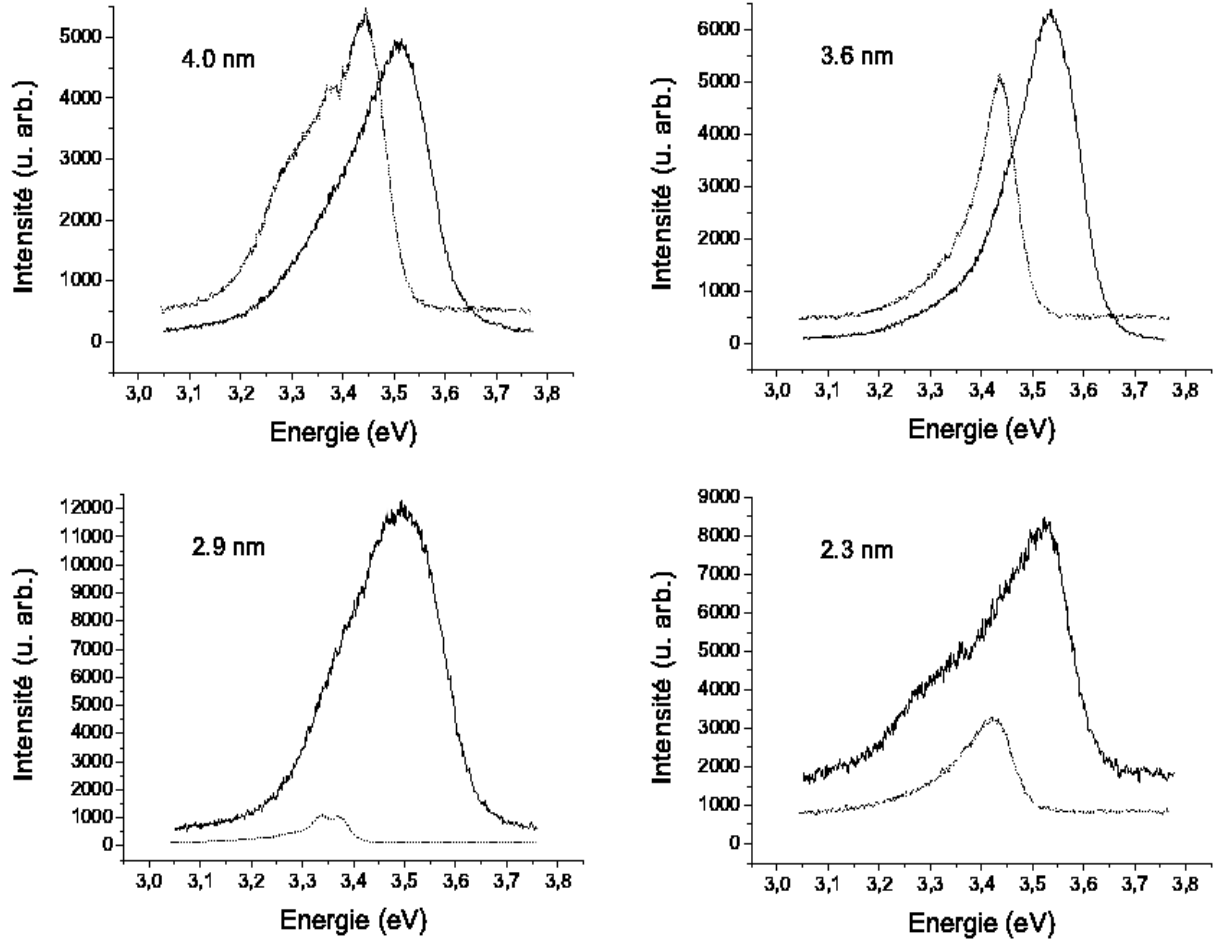
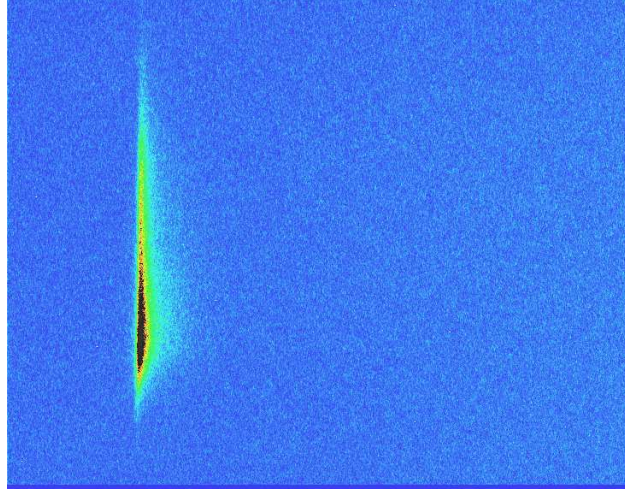


FIG. 4.5 – Comparaison des spectres à 10 K avant et après recuit des nanoparticules de tailles 4.0 nm, 3.6 nm, 2.9 nm, 2.3 nm. En trait plein : avant recuit, en pointillés : après recuit.

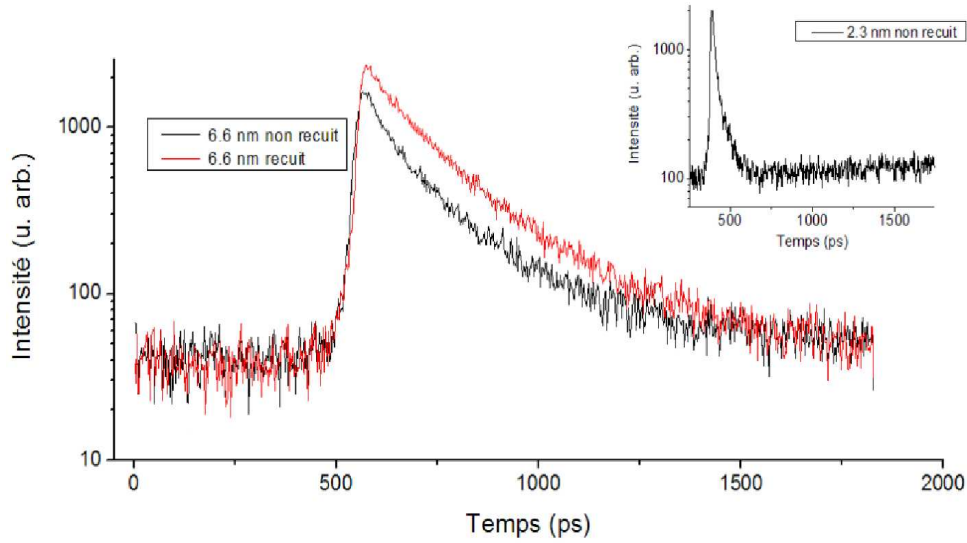
2.2 Durée de vie des excitons

Dans cette partie, nous examinons la durée de vie des recombinaisons dont nous avons discutées dans la partie précédente. L'obtention de traces temporelles nécessite de définir une plage spectrale sur laquelle on intègre le signal obtenu sur l'image streak. Typiquement, nous avons intégré sur 2.6 nm autour du maximum du spectre, ce qui fait environ 25 meV, compte-tenu des énergies considérées.

D'une façon générale, la durée de vie des recombinaisons observées était très courte. En illustration de ce point, nous présentons l'image streak obtenue sur la nanoparticule de 2.3 nm à 12 K (figure 4.6). La trace temporelle obtenue après intégration est représentée dans l'insert de la figure 4.7. Cette figure atteste que la dynamique de recombinaison est très rapide : celle-ci prend fin au bout de deux à trois fois le temps de montée de l'impulsion pompe (d'environ 20 ps). Lorsque la température augmente, le temps de recombinaison devient du même ordre que le temps de montée. Ces dynamiques extrêmement


 FIG. 4.6 – *Image streak de la nanoparticule de 2.3 nm avant recuit à 12 K.*

rapides nous montrent qu'il existe de nombreux chemins de recombinaison non-radiatifs. Cependant, il y a quelques cas exceptionnels de nanoparticules qui mettent en évidence des durées de vie de l'exciton plus longues. C'est le cas de la nanoparticule de 6.6 nm dont nous avons montrée l'image streak à la figure 4.1. La figure 4.7 présente les traces temporelles de la nanoparticule de 6.6 nm avant ou après


 FIG. 4.7 – *Traces temporelles de la nanoparticule de 6.6 nm avant (noir) et après (rouge) recuit. Insert : trace temporelle de la nanoparticule de 2.3 nm avant recuit.*

recuit. Dans les deux cas, la dynamique de recombinaison de l'exciton est bien décrite par une loi bi-exponentielle $A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$, ce qui témoigne de l'existence de deux chemins de recombinaison possibles, chacun d'entre eux possédant une contribution non radiative et radiative ainsi que nous

	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	A_2/A_1 ($\times 10^{-3}$)
Non recuit	61.1	174.8	2.40
Recuit	77.4	208.6	13.8

TAB. 4.2 – *Paramètres de l'ajustement bi-exponentiel des traces temporelles de la nanoparticule de 6.6 nm avant et après recuit.*

l'avons précisé au chapitre 1. Les valeurs numériques obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.2. Le temps de décroissance rapide τ_1 atteste que la dynamique de recombinaison correspondante est dominée par les processus non-radiatifs, indépendamment du fait que la nanoparticule est recuite ou non. La recombinaison pourrait donc être attribuée à l'exciton lié à la surface des nanoparticules [Xiong(2007)]. La composante lente τ_2 est attribuée dans la littérature à la recombinaison de l'exciton libre, mais en général la valeur trouvée est d'environ 400 ps [Guo(2003), Kwok(2005)], donc plus importante que celle que nous obtenons. Il n'est pas impossible que dans notre cas cette composante lente corresponde également à la recombinaison de l'exciton libre, mais avec une part importante des processus non-radiatifs ce qui diminue τ_2 par rapport à la valeur d'environ 400 ps.

D'après le tableau 4.2, nous observons que le rapport A_2/A_1 est très nettement en faveur de la composante rapide de la loi de décroissance bi-exponentielle, ce qui témoigne de l'importance des processus non-radiatifs dans la dynamique de l'exciton de ZnO. Le fait de recuire les nanoparticules diminue légèrement le rapport A_2/A_1 .

3 Conclusion

Dans cette étude, nous présentons les résultats de d'expériences de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps. D'une façon générale, les transitions excitoniques observées sont larges ; l'origine de cette largeur relevant, comme nous l'avons indiqué, de plusieurs facteurs.

Ensuite, les ligands greffés à la surface des nanoparticules peuvent jouer le rôle de centre piégeant l'exciton, même si d'autres centres de recombinaison sont hautement probables. Il semble en outre qu'indépendamment de leur nature, ces centres de recombinaison soient localisés à la surface des nanoparticules, comme en témoigne l'absence d'effet de confinement sur l'énergie de l'exciton.

Enfin, il semble d'après l'étude temporelle que les processus non-radiatifs jouent un rôle prédominant dans la dynamique de recombinaison de l'exciton.

Au stade actuel de l'étude sur la luminescence excitonique des nanoparticules, il semble nécessaire de se tourner vers d'autres techniques expérimentales afin d'obtenir des informations complémentaires de celles obtenues par PLRT. Nous pensons tout particulièrement à la technique de cathodoluminescence qui permettrait de sonder un nombre plus restreint de nanoparticules, voire une nanoparticule unique, ce qui permettrait de s'affranchir de l'élargissement hétérogène des spectres.

Je tiens à terminer ce chapitre en songeant avec une profonde sympathie aux gens que j'ai côtoyés lors de mon séjour à Lausanne. Jean-Daniel Ganière tout d'abord pour m'avoir permis de travailler au LOEQ et fait découvrir la restauration sur les bords du lac Léman, Pierre Corfdir pour m'avoir initié à la TRPL², Pierre Lefèbre pour les discussions instructives sur ZnO, Jacques Levrat, Kim, Samuel, Jean... merci à tous.

²et à Sat', et aux joies du Backstage!

Références du chapitre 4

- [Fonoberov(2004)] V. A. Fonoberov, and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5971-73 (2004).
- [Fonoberov(2006)] V. A. Fonoberov, K. A. Alim, A. A. Balandin, F. Xiu, and J. Liu, *Phys. Rev. B* **73**, 165317 (2006).
- [Guo(2003)] B. Guo, Z. Ye, and K. S. Wong, *J. of Cryst. Growth* **253**, 252 (2003).
- [Jagadish(2006)] C. Jagadish, and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier (2006).
- [Kahn(2006)] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, and B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 2362-97 (2006).
- [Kwok(2005)] W. M. Kwok, A. B. Djurisic, Y. H. Leung, W. K. Chan, and D. L. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 223111 (2005).
- [Lin(2005)] K. F. Lin, H. M. Cheng, H. C. Hsu, L. J. Lin, and W. F. Hsieh, *Chem. Phys. Lett.* **409**, 208-11 (2005).
- [Makino(2005)] T. Makino, K. Tamura, C. H. Chia, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, and H. Koinuma, *J. of Appl. Phys.* **92**, 12 (2002).
- [Meyer(2005)] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, and A. Zeuner, *Semicond. Sci. Technol* **20**, S62 (2005).
- [Pagès(2007)] C. Pagès, *Étude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude en milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III (2007).
- [Park(2003)] W. I. Park, Y. H. Jun, S. W. Jung, and G. C. Yia, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 964-66 (2003).
- [Rol(2007)] F. Rol, *Étude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN*, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (2007).
- [Senger(2003)] R. T. Senger, and K. K. Bajaj, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 045313 (2003).
- [Teke(2004)] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everitt, *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
- [Viswanatha(2004)] R. Viswanatha, S. Sapra, P. V. Satyam, B. N. Dev, and D. D. Sarma, *J. Mater. Chem.* **14**, 661-68 (2004).
- [Xiong(2007)] G. Xiong, U. Pal, and J. G. Serrano, *J. of Appl. Phys.* **101**, 024317 (2007).

Conclusion générale

Nous avons étudié le lien qui existe entre les propriétés de surface de nanoparticules et leurs propriétés physiques. Parmi ces dernières, nous nous sommes intéressés avant tout aux modes propres de vibration, et également à l'émission UV des nanoparticules. Nous avons montré à partir de la richesse et de la spécificité de chacun des modes propres de vibration de nanoparticules qu'il est possible d'étudier plusieurs effets en relation avec la surface.

L'étude de l'effet de la réduction de la taille a permis de montrer que la structure à l'équilibre de la nanoparticule est perturbée par le phénomène de contrainte de surface, ce qui a deux conséquences : d'une part il règne au sein de la nanoparticule un champ de déformation inhomogène et qui peut conduire à des effets anharmoniques, d'autre part nous avons mis en lumière l'importance du phénomène de relaxation de surface. Cette dernière est caractérisée par une longueur de 1 nm, ce qui permet de se donner une représentation de la taille de la surface des nanoparticules. Du point de vue des vibrations acoustiques, nous avons mené une étude détaillée en tenant compte de la forme des nanoparticules ainsi que de l'anisotropie élastique de ZnO. Cela nous a permis, de façon annexe à notre étude sur les effets de surface, de souligner la richesse des modes acoustiques dans un contexte autre que celui de la théorie de Lamb. Nous avons montré que les fréquences propres des modes acoustiques sont bien décrites par la théorie de l'élasticité pour des nanoparticules de tailles supérieures à 2,5 nm. En dessous de cette taille, l'effet de la relaxation de surface, qui n'est pas pris en compte par la théorie de l'élasticité linéaire, affecte les fréquences des modes acoustiques : la loi d'échelle qui leur est propre devient caduque.

Du point de vue expérimental, nous avons corroboré l'idée que l'élasticité linéaire permet de reproduire correctement les fréquences des modes propres observés. Ceci est cohérent avec le résultat théorique, attendu que toutes les nanoparticules ont une taille supérieure à 2,5 nm. De plus, nous rendons compte pour la première fois de l'observation de la première harmonique du mode extensionnel des nanoparticules.

La deuxième étude de ce travail de thèse a porté sur l'environnement des nanoparticules, c'est-à-dire le voisinage direct de leur surface : les ligands. L'utilisation des modes polaires optiques de surface a permis de montrer que les ligands sont préférentiellement localisés sur la surface latérale de ces dernières. Pour arriver à ce résultat, nous avons confronté les résultats d'expériences de spectrométrie Raman au modèle du continuum diélectrique fréquemment utilisé afin de calculer le spectre des modes polaires optiques. Ainsi que nous l'avons vu, cette étude est sujet à discussions par exemple de par le fait que la localisation de la présence des ligands se fait de façon indirecte. De plus, le choix consistant à modéliser les ligands par un milieu linéaire homogène isotrope constitue une hypothèse de travail qu'il faudrait affiner en vue d'une étude plus précise.

Du point de vue de l'effet mécanique des ligands, nous avons montré à partir de la fréquence du

mode de symétrie E_2 non polaire que les ligands n'affectent que très peu les vibrations des modes confinés ; l'effet constaté étant une très légère déformation en tension.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'émission excitonique des nanoparticules. L'élargissement spectral important que nous avons constaté est très probablement dominé par la largeur inhomogène due à la dispersion en taille des nanoparticules. De plus, l'énergie de recombinaison de l'exciton ne montre pas un effet de confinement sur l'énergie de l'exciton, ce qui suggère que ce dernier est piégé à la surface des nanoparticules. En outre, l'étude résolue temporellement de la photoluminescence des nanoparticules atteste que ce sont les processus non-radiatifs qui sont prépondérants dans la dynamique de recombinaison de l'exciton.

Afin de valider ces tendances, il serait très certainement utile d'une part d'approfondir ces résultats expérimentaux, et d'autre part, de les confronter à des résultats théoriques adaptés. En effet, ce dernier point semble indispensable, en témoigne la forte nécessité de mêler approches théoriques et résultats expérimentaux afin d'accéder à une compréhension un tant soit peu acceptable de la physique des nanoparticules.

En perspective de ce travail, nous proposons de s'intéresser à l'influence du rapport d'aspect des nanoparticules, tant sur les modes acoustiques que sur les modes optiques. Concernant les modes acoustiques, l'objectif serait de voir les anticroisements de modes. L'identification des modes mis en jeu ainsi que des mécanismes à l'origine de leur couplage n'est pas bien comprise et nécessite une approche théorique basée sur la théorie de l'élasticité linéaire. En outre, nous pensons que des expériences de spectrométrie Raman peuvent apporter des informations précieuses. En particulier, nous avons évoqué l'idée que le couplage des modes acoustique puisse faire intervenir des modes de surface acoustiques. Il serait original d'observer de tels modes expérimentalement.

Concernant les modes optiques, l'étude portant sur le rapport d'aspect permettrait de valider expérimentalement les calculs issus du modèle du continuum diélectrique. L'idée est de sonder les branches de dispersion des modes polaires optiques avec le vecteur d'onde. Un des intérêts d'étudier l'influence du rapport d'aspect est que les études sur les modes acoustiques et optiques peuvent être menées avec une seule et même série de nanoparticules bien choisies.

ANNEXE : Calcul des intégrales

Nous donnons ici les résultats du calcul des intégrales de l'équation 2. 12. Nous considérons un prisme droit à base hexagonale de hauteur H et de côté $D/2$. D'après l'équation 2. 12, nous sommes amenés à calculer les intégrales du type :

$$I_{lmn} = \iiint_V x^l y^m z^n dV = \iint_{hex} x^l y^m dx dy \times \int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} z^n dz \quad (4.1)$$

où l , m et n sont trois entiers naturels.

La première intégrale de 4.1 porte sur la base hexagonale du prisme. Afin de la calculer, nous allons diviser le domaine d'intégration en cinq sous-domaines :

- $\Delta_1 = \left[-\frac{D}{2}; \frac{D}{2}\right] \times \left[-\frac{\sqrt{3}}{4}D; \frac{\sqrt{3}}{4}D\right]$;
- $\Delta_2 = \left\{ (x, y) \in \mathbb{R}^2 \setminus \frac{D}{4} \leq x \leq \frac{D}{2} \text{ et } 0 \leq y \leq \sqrt{3} \left(\frac{D}{2} - x \right) \right\}$, qui est le triangle supérieur droit entre l'hexagone et le rectangle précédent ;
- Δ_3 symétrique de Δ_2 par rapport à l'axe des abscisses ;
- Δ_4 symétrique de Δ_2 par rapport à l'axe des ordonnées ;
- Δ_5 symétrique de Δ_2 par rapport à l'origine ;

La figure 4.8 précise ces domaines. Les intégrales sur les domaines Δ_3 , Δ_4 et Δ_5 se déduisent de celle sur Δ_2 par les changements de variables respectifs : $(x; y) \leftarrow (x; -y)$, $(x; y) \leftarrow (-x; y)$ et $(x; y) \leftarrow (-x; -y)$. Ainsi, nous pouvons écrire que :

$$I_{lmn} = \left[\iint_{\Delta_1} x^l y^m dx dy + \iint_{\Delta_2} x^l y^m dx dy \times [1 + (-1)^l + (-1)^m + (-1)^{l+m}] \right] \times \int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} z^n dz \quad (4.2)$$

À ce stade, nous avons réduit de six à trois le nombre d'intégrales à déterminer. Le calcul de ces dernières est relativement facile, nous en donnons simplement le résultat final :

$$\iint_{\Delta_1} x^l y^m dx dy = \frac{(\sqrt{3})^{m+1}}{(l+1)(m+1)} \left(\frac{D}{4} \right)^{l+m+2} [1 + (-1)^l][1 + (-1)^m] \quad (4.3)$$

$$\iint_{\Delta_2} x^l y^m dx dy = (-\sqrt{3})^{m+1} m! \sum_{k=0}^{m+1} \frac{(-1)^k \left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{l+m+2-k} \right]}{k!(m+1-k)!(l+m+2+k)} \left(\frac{D}{2} \right)^{l+m+2} \quad (4.4)$$

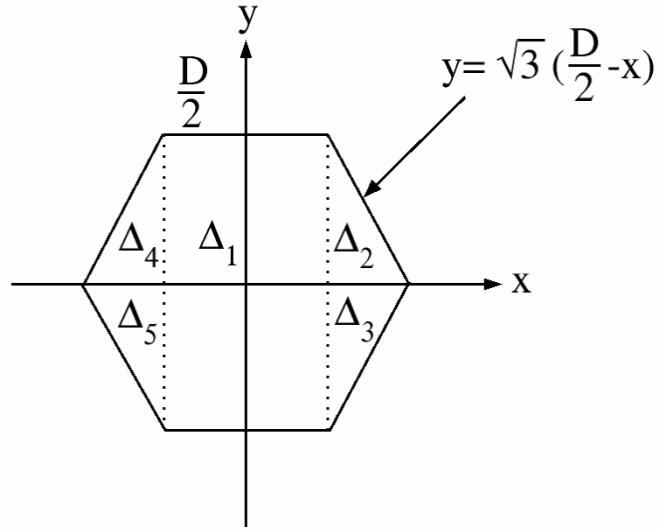


FIG. 4.8 – Partition de la base hexagonale pour le calcul des intégrales de l'équation 4.1.

et :

$$\int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} z^n dz = \frac{1}{n+1} \left(\frac{H}{2} \right)^{n+1} [1 + (-1)^n] \quad (4.5)$$

Remarquons que nous avons $I_{000} = \frac{3\sqrt{3}}{8} H D^2$, ce qui donne bien le volume d'un prisme droit à base hexagonale de hauteur H et de côté D/2.

Liste des travaux

Articles publiés dans des revues internationales avec comité de lecture

- *Raman scattering by acoustic phonons in wurtzite ZnO prismatic nanoparticles.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, N. Combe, L. Saint-Macary, M. L. Kahn, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **79**, 155314 (2009) ;
- *Surface effects in ZnO nanoparticles.*
N. Combe, P.-M. Chassaing, F. Demangeot, *Phys. Rev. B* **79**, 045408 (2009) ;
- ♣ *Surface optical phonons as a probe of organic ligands on ZnO nanoparticles : An investigation using a dielectric continuum model and Raman spectrometry.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **77**, 153306 (2008) ;
- *Surface optical phonons in cylindrical ZnO nanoparticles : dielectric effect of outer medium.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Journal of Physics : Conference Series* **92**, 012165 (2008).
- ♣ *Raman study of E_2 and surface phonon in zinc oxide nanoparticles surrounded by organic molecules.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053108 (2007) ;
- ♣ *Experimental study of LO phonons and excitons in zinc oxide nanoparticles produced by room-temperature organometallic synthesis.*
F. Demangeot, V. Paillard, P.-M. Chassaing, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 071921 (2006).

Nota : Les articles marqués d'un trèfle ont été sélectionnés et publiés par le Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology.

Conférences, École thématiques et Séminaires

- *Vibrational properties of Zinc Oxide nanoparticles surrounded by organic molecules.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Paris, juillet 2007 (Oral) ;
- *Effets de surface dans des nanoparticules de ZnO.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, N. Combe, V. Paillard, A. Zwick, L. Saint-Macary, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, 15^e Journées du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle, Toulouse, juin 2008 (Poster) ;
- *Surface effects in Zinc Oxide nanoparticles.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, N. Combe, V. Paillard, A. Zwick, L. Saint-Macary, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, 2^e École thématique Son et Lumière, Cargèse, septembre 2008 (Poster) ;
- *Effets de surface et Modes de vibration de nanoparticules.*
N. Combe et P.-M. Chassaing, Journées Élasticité de Surface, 2^e atelier du GDR Mécano, Toulouse, novembre 2008 (Oral avec N. Combe) ;
- *Vibrations de nanoparticules de ZnO.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick et N. Combe, Séminaire donné au Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, janvier 2008.
- *Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO.*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, et N. Combe, Séminaire donné au Laboratoire Pierre Aigrain, Paris, Avril 2009.

Remerciements

Je remercie l'ensemble des membres de mon jury : tout d'abord Henri Mariette pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Je suis reconnaissant à Bernard Jusserand pour avoir accepté de relire mon manuscrit de thèse. Je suis tout à fait disponible pour approfondir et éclaircir certains passages du manuscrit qui, faute de temps, n'ont pas pu être totalement étudiés. Je suis également reconnaissant à Lucien Saviot pour avoir rapporté sur mon travail et contribué à en améliorer notablement le contenu. Je remercie Fabrice Vallée qui s'est penché avec intérêt sur ce manuscrit, ainsi que Vincent Paillard que j'ai eu le plaisir de rencontrer dès mon stage de M2 il y a maintenant quatre ans et qui s'est toujours intéressé à mon travail sur ZnO. Je lui suis reconnaissant d'avoir supporté la qualité déplorable de mes figures le jour de la soutenance, et j'espère en outre ne pas lui avoir donné un torticolis trop violent en faisant les cent pas. C'était ma façon d'évacuer le stress...

Ma reconnaissance va vers Myrtil Kahn, qui m'a elle aussi connu dès le stage de M2. Je souscris pleinement à son discours le jour de la soutenance concernant l'apport mutuel entre physiciens et chimistes ; et je suis extrêmement heureux que nous ayons pu échanger de façon si constructive dans nos domaines respectifs.

Je remercie également Nicolas Combe. Je vais dire une lapalissade, mais cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est s'il ne s'était pas intéressé à ZnO. Sa contribution à ce travail est gigantesque et dépasse de loin le cadre de ZnO. En travaillant à ces côtés, j'ai pris une sacrée leçon de physique.

Enfin, je tiens à remercier François Demangeot. J'ai également énormément appris en travaillant sous son aile, et je tiens à lui exprimer ma gratitude pour m'avoir fait confiance notamment en amenant ce sujet sur d'autres chemins que ceux qui étaient peut-être ceux d'il y a trois ans.

J'en viens maintenant aux personnes que j'ai côtoyées pendant mes trois ans passées tout d'abord au LPST puis au CEMES. Trop nombreuses pour être toutes citées ici, j'ose espérer qu'elles se reconnaîtront en lisant ces lignes. Permanents, thésards, ingénieurs, techniciens, universitaires et autres : je ne les oublie pas ; de même que je n'oublie pas la composante suisse de ce travail, je vous remercie quelques pages en arrière.

Ultime remerciement et non des moindres, je suis infiniment reconnaissant au chemin que j'empruntais tous les jours à vélo pour rentrer chez moi : le chemin de la Bourdette. Même si grâce à ses 20% de pente j'ai acquis en trois ans un tour de cuisse digne d'un coureur cycliste³ septuple⁴ vainqueur du tour de France ; c'est surtout pour le nombre de fois anormalement élevé pour lesquels j'ai eu des idées pas trop idiotes et qui me relançaient après une journée de recherche que l'on qualifiera de peu concluante que je souhaite exprimer ma gratitude à ce chemin dit de « la petite bourde ». Je conseille à qui manque d'idées d'y passer, muni de bonnes chaussures.

³non intentionnellement dopé.

⁴peut-être octuple, à l'heure de la rédaction de ces lignes nous ne savons pas.

AUTHOR: Pierre-Marie CHASSAING

TITLE: Some surface related effects in Zinc Oxide nanoparticles

PhD SUPERVISOR: François Demangeot

PLACE AND DATE OF THE DEFENSE: CEMES, July 3rd, 2009

ABSTRACT

This work presents an investigation of phonons and excitons in Zinc Oxide nanoparticles. We show that two kinds of surface related effects can be illustrated via phonons. First we focus on size reduction. Linear elasticity theory fails to reproduce acoustic mode frequencies for nanoparticles less than 2.5 nm. Experiments confirm this point. Second, we show that ligands, organic molecules bonded on the nanoparticles surface, are preferentially localized on the nanoparticles lateral surface. In addition, ligands slightly stretch ZnO crystal lattice. Concerning excitonic properties, we show the UV emission is dominated by surface bound exciton. Moreover, the very fast recombination process suggests the recombination dynamics of the exciton is mainly dominated by non radiative processes.

KEYWORDS: Phonon, nanoparticle, exciton, surface, ligand

DISCIPLINE

Condensed matter physics

NAME AND ADDRESS OF THE LABORATORY

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales CNRS UPR 8011
29 rue Jeanne Marvig 31055 Toulouse

AUTEUR: Pierre-Marie CHASSAING

TITRE: Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO

DIRECTEUR DE THÈSE: François Demangeot

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE: CEMES, le 3 juillet 2009

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse porte sur l'étude des excitations élémentaires de la matière dans des nanoparticules de ZnO: phonons et excitons.

Nous montrons que les modes de vibration permettent d'illustrer des effets de surface, lesquels sont de deux types. Premièrement vient la réduction de la taille. L'élasticité linéaire ne décrit plus correctement les modes propres acoustiques pour des tailles inférieures à 2.5 nm. Les expériences que nous avons menées sont en accord avec ce point. Deuxièmement, nous montrons que les ligands qui habillent les nanoparticules sont préférentiellement localisés sur la surface latérale de ces dernières; et qu'ils étirent légèrement la maille cristalline de ZnO.

Concernant les propriétés excitoniques, l'exciton est piégé à la surface des nanoparticules. En outre, de par la dynamique de recombinaison très rapide, le processus de recombinaison de l'exciton est dominé par des mécanismes non-radiatifs.

MOTS-CLÉS: Phonon, nanoparticule, exciton, surface, ligand

DISCIPLINE

Physique de la Matière

INTITULÉ ET ADRESSE DU LABORATOIRE

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales CNRS UPR 8011
29 rue Jeanne Marvig 31055 Toulouse