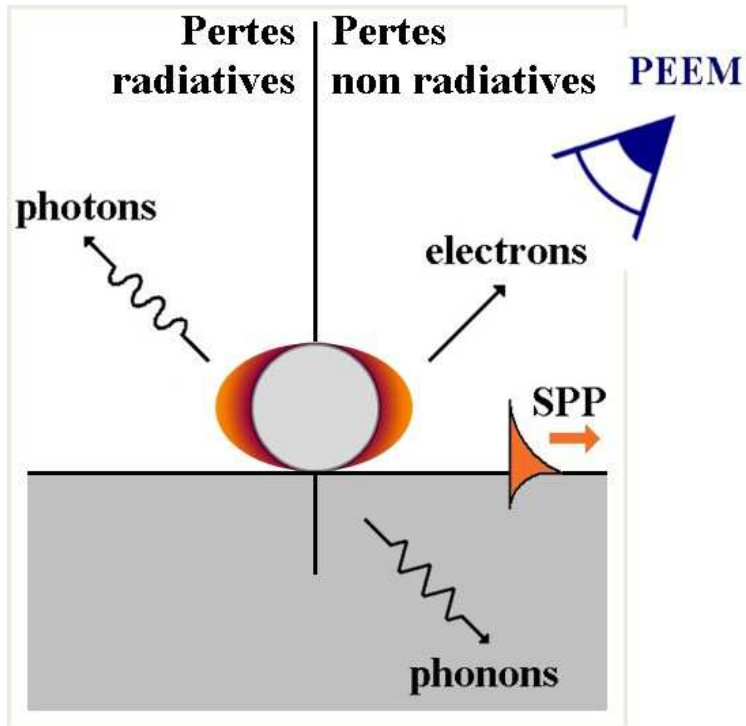


# Génération d'électrons chauds dans des structures métalliques

## Origine, définitions & principales propriétés



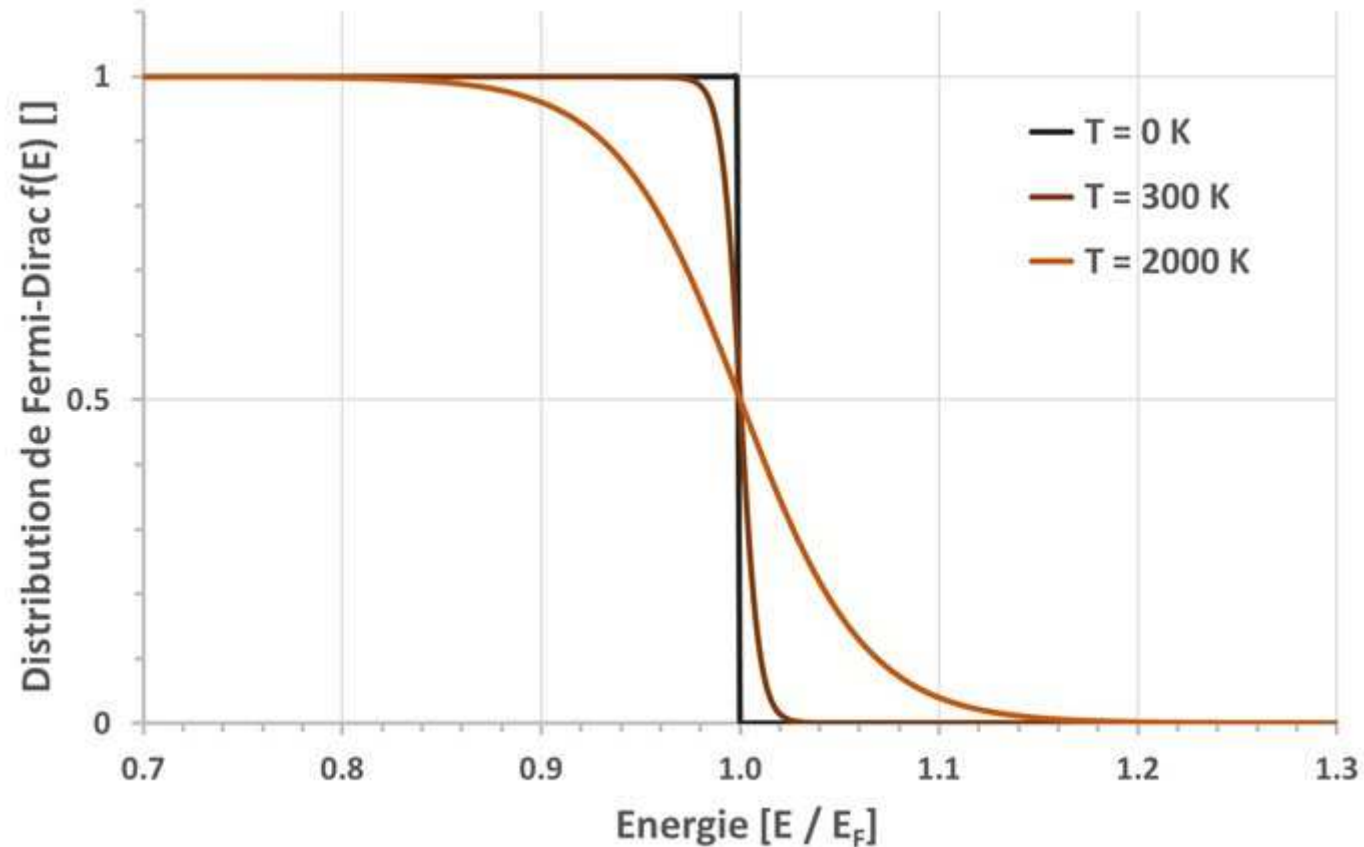
S. Vassant, C. Fiorini,  
F. Charra, L. Douillard  
[ludovic.douillard@cea.fr](mailto:ludovic.douillard@cea.fr)

*CEA IRAMIS SPEC  
UMR CNRS 3680  
Université Paris-Saclay*



## Définition porteurs chauds – Gaz d'électrons libres

### Distribution de Fermi-Dirac



$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/k_B T)}$$

$f$  Distribution de Fermi-Dirac [0, 1]

$E_F$  Niveau de Fermi [eV]

$k_B$  Cste de Boltzmann  $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$  eV/K

$T$  Température absolue [K]

- Distribution de Fermi-Dirac = Probabilité qu'une orbitale d'énergie  $E$  soit occupée au sein d'un gaz d'électrons libres en équilibre thermique
- Porteur chaud = Porteur de charge dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'excitation thermique à la température considérée



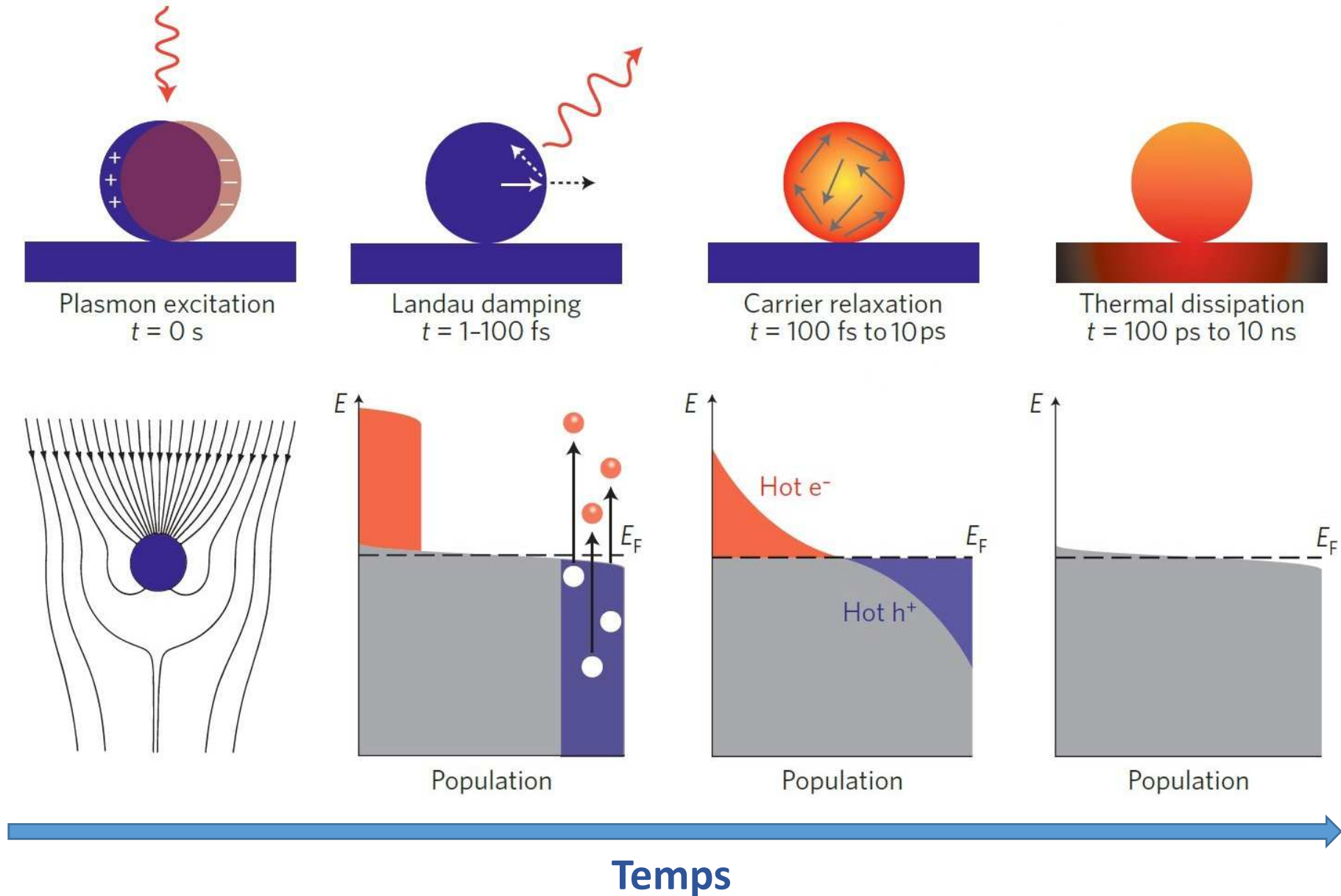
## Porteurs chauds d'origine plasmonique

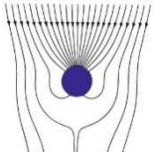
Excitation de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) – Intérêt des particules plasmoniques

Intérêt des particules métalliques plasmoniques pour la production de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) de grandes énergies,  $\delta\varepsilon \geq 1$  eV

- ◆ Siège de résonances plasmons localisés  $\Leftrightarrow$  Absorption d'énergie importante  
Objet de taille  $L$  réduite au regard de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_0$ ,  $L \ll \lambda_0$
- ◆ Objet de taille réduite, présence de parois  $\Leftrightarrow$  Effet quantique spécifique des milieux électroniques confinés favorable à la production de porteurs de charge de grandes énergies,  $\delta\varepsilon \geq 1$  eV  
Objet de taille  $L$  réduite au regard du libre parcours moyen inélastique des électrons  $\lambda_{\text{inélastique}}$ ,  $L < \lambda_{\text{inélastique}}$

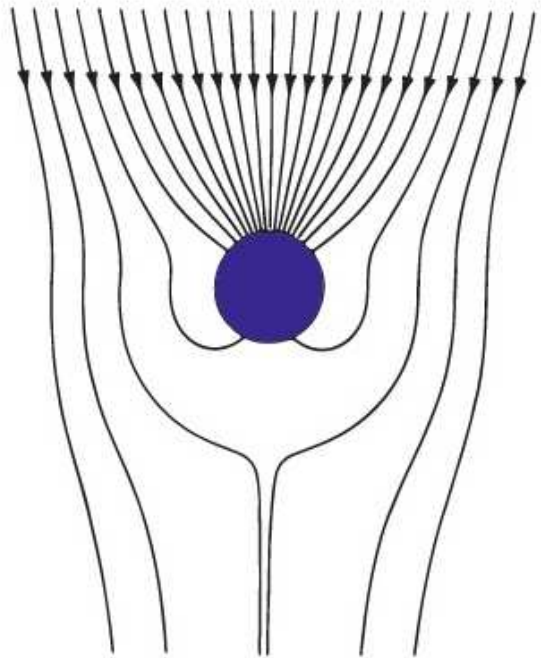
# Excitation de porteurs chauds d'origine plasmonique



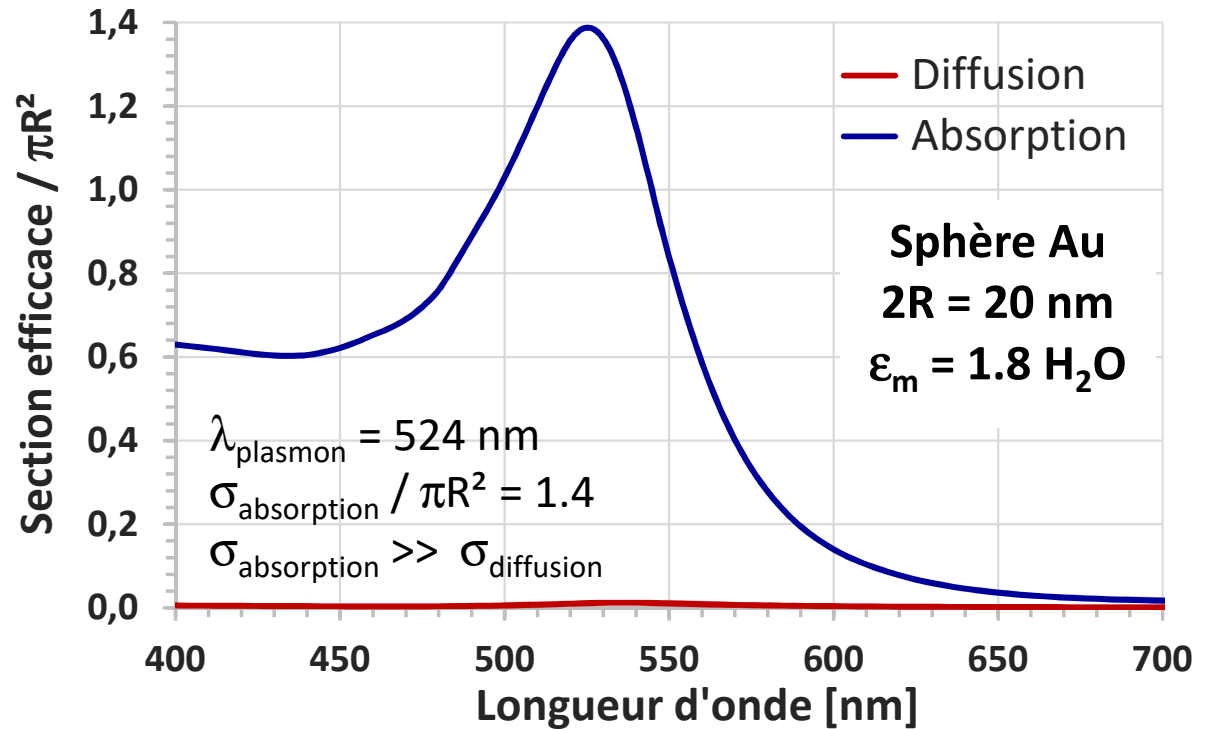


## Porteurs chauds d'origine plasmonique

### Section efficace d'absorption d'une particule plasmonique



Lignes de champ du vecteur de Poynting



- À résonance plasmon, un objet métallique de petite taille est susceptible d'absorber fortement la lumière incidente  $\sigma_{\text{absorption}} / \text{Surface frontale} > 1$
- $\sigma_{\text{absorption}} = f(\text{taille, forme, métal } \epsilon_{\text{métal}}, \text{ environnement diélectrique } \epsilon_m)$

C. Bohren *Am. J. Phys.* **51** (1983) 323

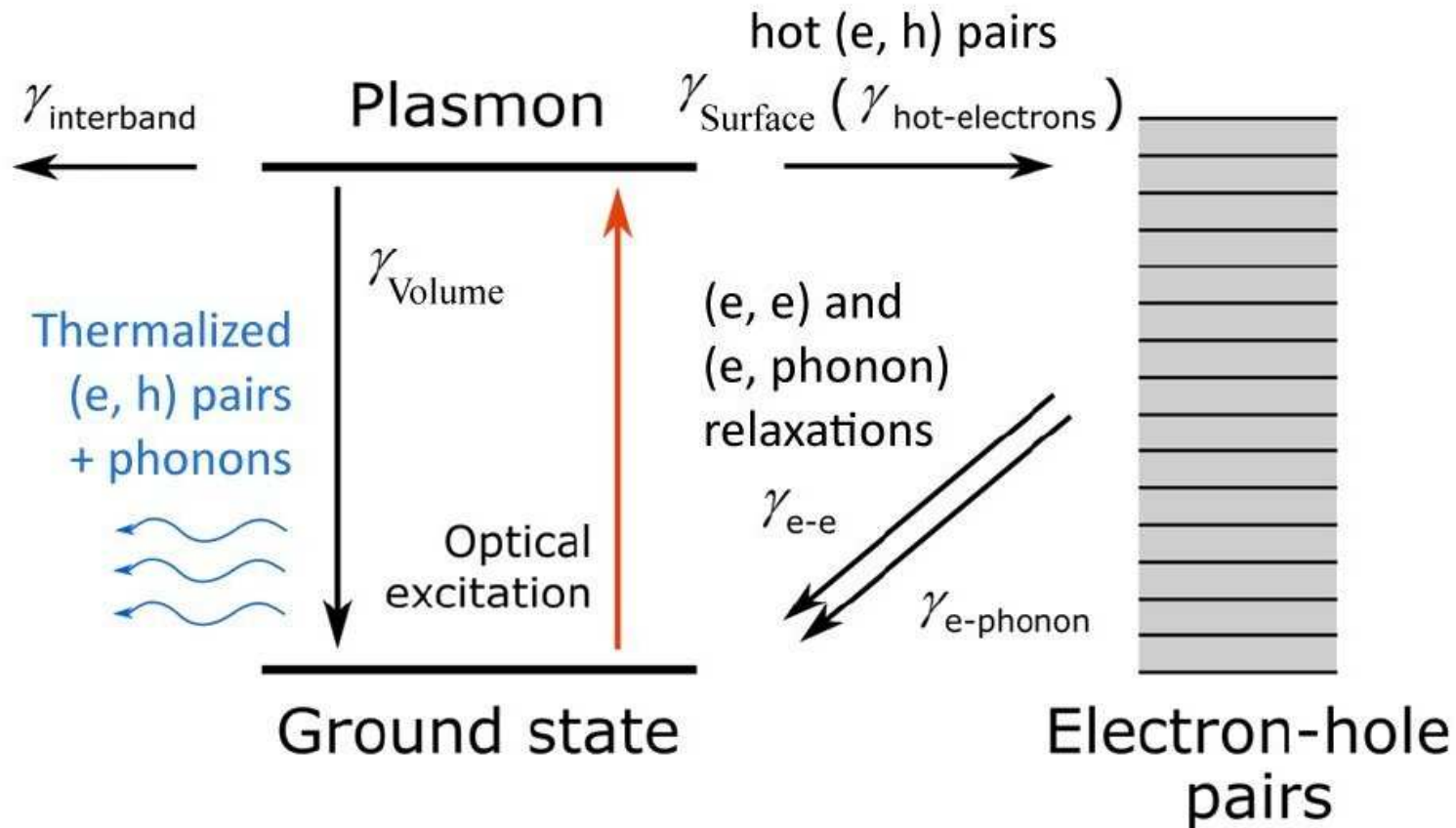
G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **25** (1908) 377

D. Schebarchov, B. Auguie, E. Le Ru *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 4233



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

Mécanismes d'amortissement d'un plasmon  $\hbar\omega$



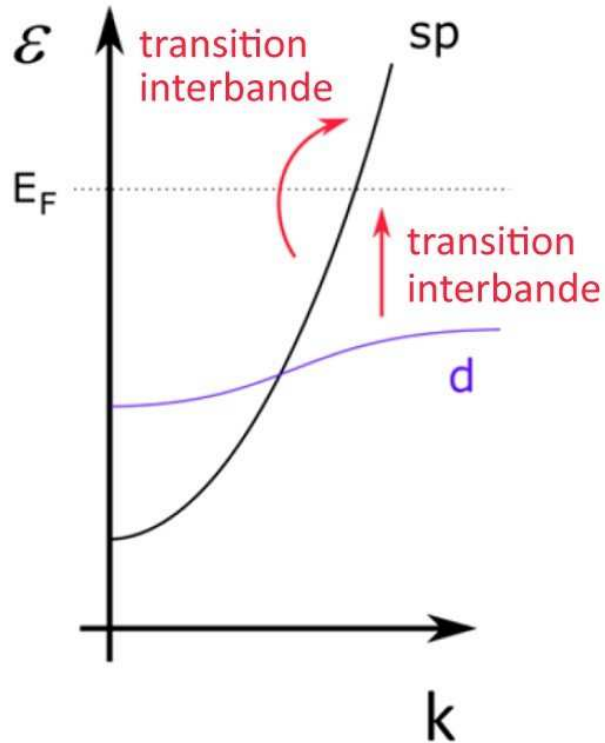
➤ Pour un objet plasmonique de petite taille ( $\sigma_{\text{radiative}} \ll \sigma_{\text{absorption}}$ ):

$$\gamma_{\text{plasmon}} = (\gamma_{\text{interbande}} + \gamma_{\text{Drude}} + \gamma_{e-e})_{\text{Volume}} + \gamma_{\text{Surface}}$$

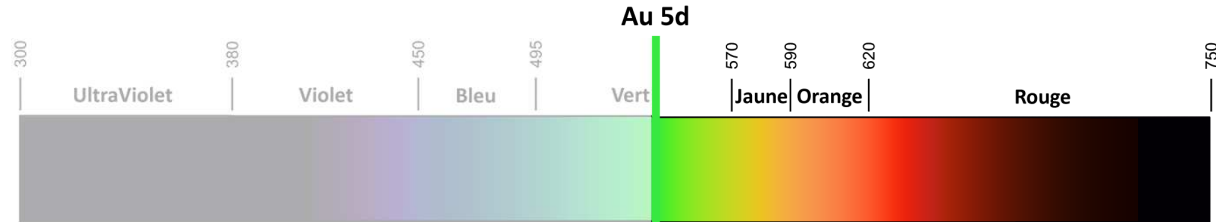


## Porteurs chauds d'origine plasmonique

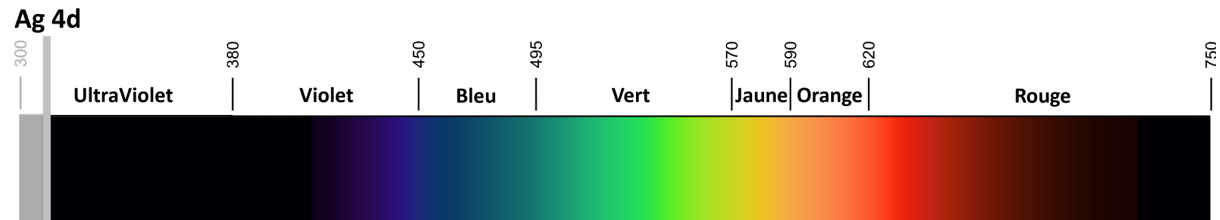
Excitation de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) par transitions interbandes



Au  $5d \rightarrow 6sp$ , Energie  $5d \approx 2.3 \text{ eV} \Leftrightarrow \lambda \geq 540 \text{ nm}$



Ag  $4d \rightarrow 5sp$ , Energie  $4d \approx 4.0 \text{ eV} \Leftrightarrow \lambda \geq 310 \text{ nm}$



### ➤ Transitions interbandes $nd \rightarrow (n + 1)sp$

Excitations de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) assistées par transitions interbandes  $\hbar\omega$

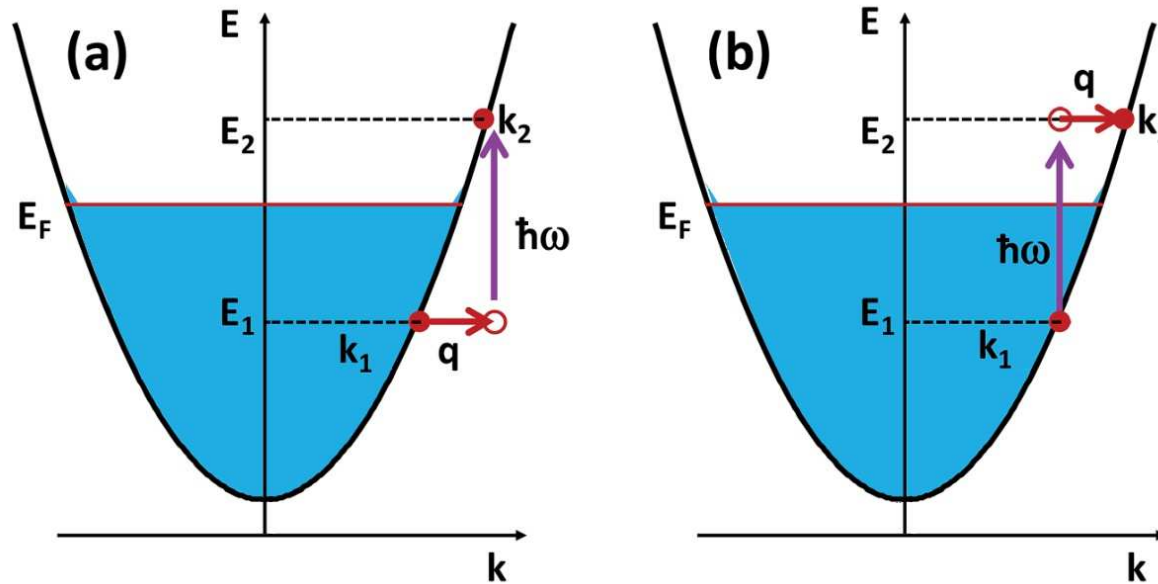
**Énergie.** Énergie plasmonique  $\hbar\omega$  consommée par la transition. Électrons  $e^-$  de faibles énergies  $\sim$  proches du niveau  $E_F$ . Trous chauds  $h^+$  de faibles mobilités (bande d plate,  $m_h^* \gg 1$ )

**Lieu.** Mécanisme de volume



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

Excitations de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) assistées par phonons, resp. impuretés



### ➤ Mécanisme de Drude (friction $e^-$ )

Transitions intrabandes  $\hbar\omega$  (bande sp)

Amortissement de l'énergie cinétique des électrons libres participant à l'oscillation collective

**Cons. moment** Excitations ( $e^-$ ,  $h^+$ ) assistées par absorption de phonons  $q_{\text{phonon}} \sim q_{\text{Fermi}}$

**Energie.** Paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) de faibles énergies  $\sim$  proches niveau  $E_F$

**Lieu.** Mécanisme de volume

**Directivité.** Génération de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) non isotrope, alignée sur le champ électrique interne

**Temps caractéristique.**  $\tau_{\text{Drude}}(\text{Au}, 300 \text{ K}) \approx 10 \text{ fs}$        $\tau_{\text{Drude}}(\text{Ag}, 300 \text{ K}) \approx 33 \text{ fs}$

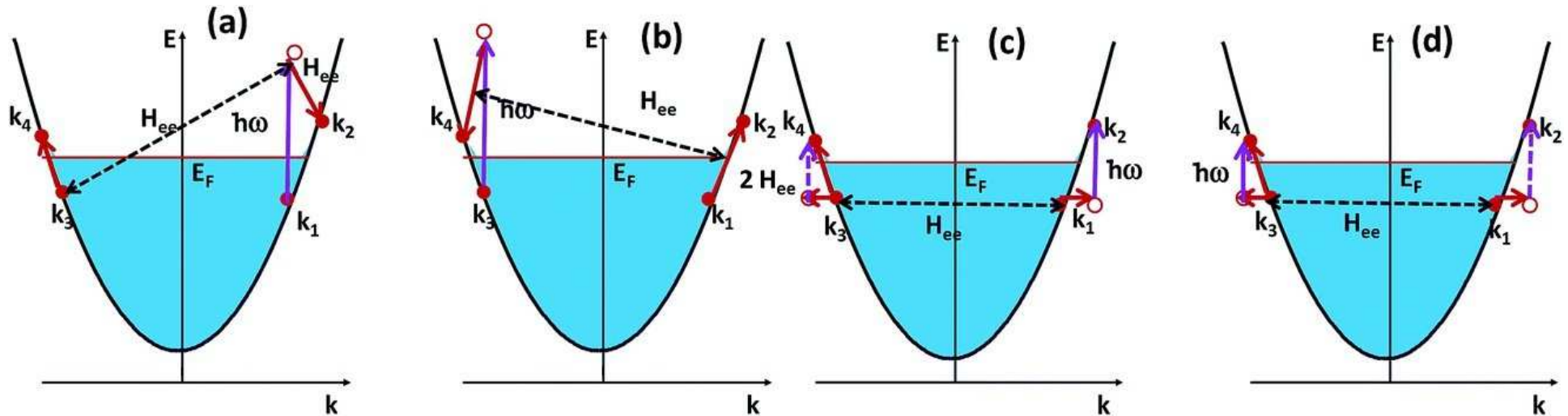
Population athermale ( $e^-$ ,  $h^+$ ) n°1





# Porteurs chauds d'origine plasmonique

Excitations de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) assistées par électrons



## ➤ Mécanisme de diffusion ( $e^- - e^-$ )

Population athermale ( $e^-$ ,  $h^+$ )  $n^{\circ}2$

Transitions intrabandes  $\hbar\omega$  (bande sp)

Amortissement de l'énergie cinétique des électrons libres participant à l'oscillation collective

**Cons. moment** Excitations ( $e^-$ ,  $h^+$ ) assistées par diffusion électronique ( $e^- - e^-$ ) à 2 électrons

**Energie.** Paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) de faibles énergies  $\sim$  proches niveau  $E_F$ ,  $\langle \text{Energie} \rangle = \hbar\omega/4$

**Lieu.** Mécanisme de volume

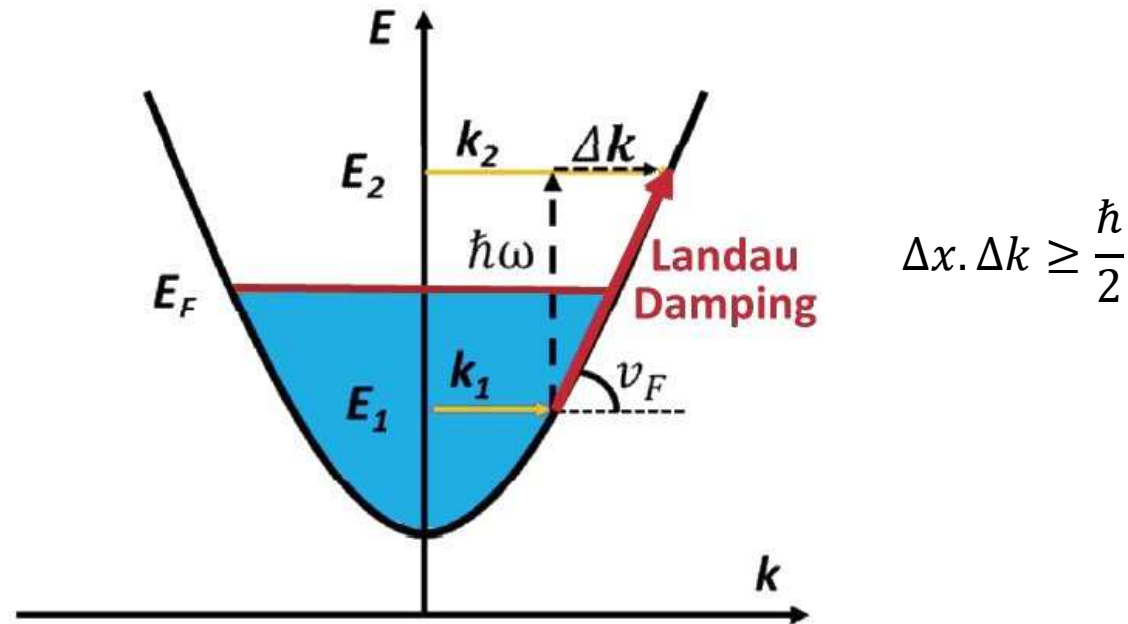
**Directivité.** Génération isotrope de paire ( $e^-$ ,  $h^+$ )

**Temps caractéristique.**  $\tau_{ee,\omega}(\text{Au}, T) \sim \tau_{ee,0} \cdot (2\pi k_B T / \hbar\omega)^2 \approx 14 \text{ fs}$ ,  $\tau_{ee,0}(\text{Au}, 300 \text{ K}) = 0.5 \text{ ps}$



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

Excitations de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) assistées par collision avec une surface



### ➤ Mécanisme de Landau Population athermale ( $e^-$ , $h^+$ ) $n^{\circ}3$ , porteurs chauds

Transitions intrabandes  $\hbar\omega$  (bande sp)

Amortissement de l'énergie cinétique des électrons libres participant à l'oscillation collective

**Cons. moment** Excitations de paires ( $e$ ,  $h$ ) assistées par collisions avec la surface de la particule

**Energie.** Paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) de grandes énergies  $\sim$  éloignées du niveau  $E_F$ ,  $\langle \text{Energie} \rangle = \hbar\omega/2$

**Lieu.** Mécanisme de surface

**Directivité.** Génération de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) non isotrope, alignée sur le champ électrique interne

**Temps caractéristique.**  $\gamma_{\text{Surface}} \approx v_F/L$ ,  $v_F$  vit. de Fermi,  $L$  dimension caractéristique de l'objet



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

### Excitations de paires ( $e^-$ , $h^+$ ) assistées par collision avec une surface

**Mécanisme de Landau.**  $\gamma_{\text{Surface}} = 1 / \tau_{\text{Surface}} = A \cdot v_F / L$ , avec A une constante numérique fonction de la forme de l'objet,  $v_F$  vitesse de Fermi et L la taille caractéristique de l'objet

**Temps caractéristique.**  $\tau_{\text{Surface}} \approx L / v_F$  est le temps nécessaire à un électron balistique se propageant suivant la direction du champ électrique interne pour atteindre la surface de l'objet

Pour une particule sphérique  $\tau_{\text{Surface}}(2R) = 4/3 \cdot 2R / v_F$

A.N.  $\tau_{\text{Surface}}(\text{Au}, 2R = 20 \text{ nm}) = 19 \text{ fs}$  avec une vitesse de Fermi  $v_F(\text{Au}) = 1.39 \text{ nm / fs}$

**Libre parcours moyen.** Perception des parois de l'objet par les électrons

$$\text{Mécanisme de Landau} \propto \lambda_{\text{inélastique}} / L$$

**Lieu.** L'excitation de surface se produit sur une profondeur  $\delta \approx v_F \cdot T_{\text{optique}}$

A.N. Au @  $\lambda_0 = 530 \text{ nm}$   $\delta \approx 1.39 \text{ nm / fs} \times 1.76 \text{ fs} = 2.5 \text{ nm} \Leftrightarrow$  Extrême surface

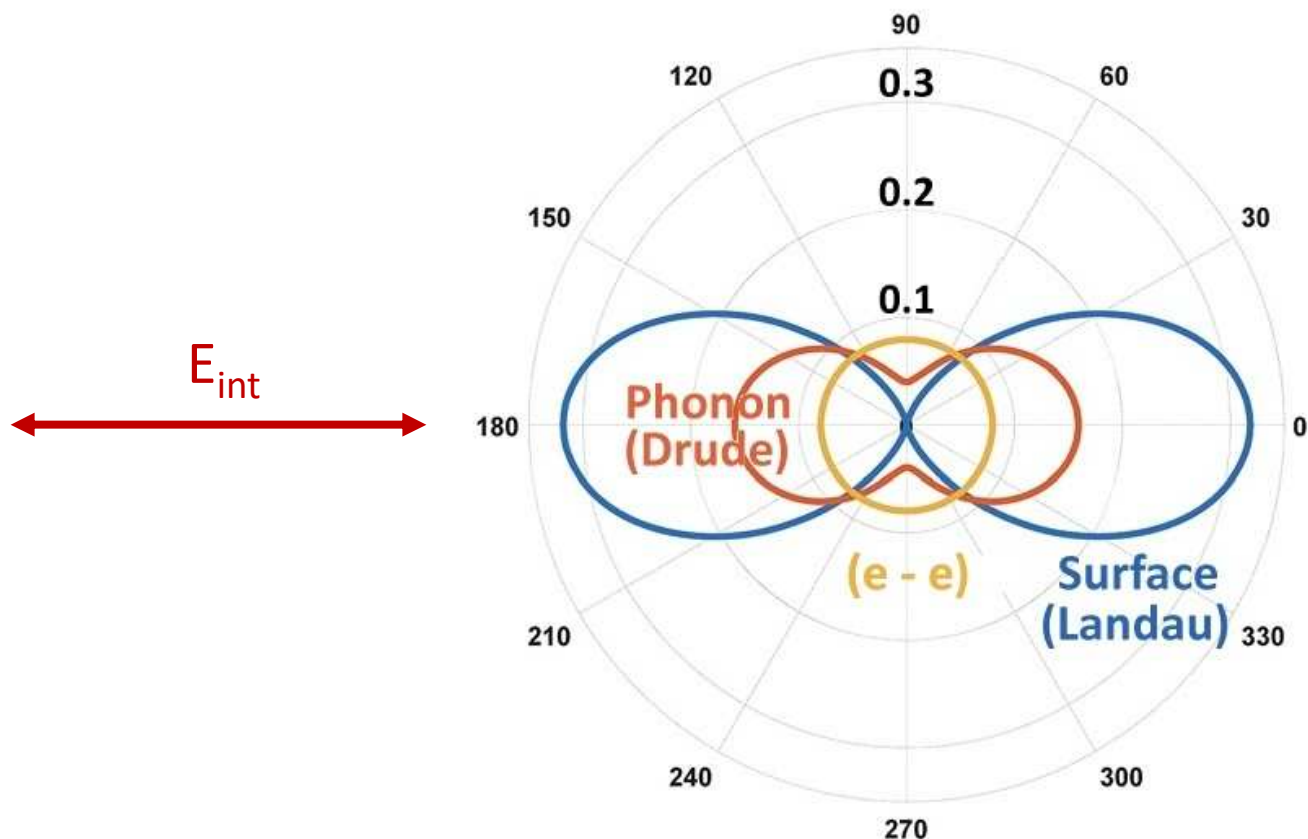
**Distribution spatiale des porteurs.** Production ( $e^-$ ,  $h^+$ ) exaltée aux positions des points chauds du champ électrique de surface  $E_{\perp}$

$$\text{Rate}_{\text{high energy electrons}} \approx \frac{2}{\pi^2} \frac{e^2 E_F^2}{\hbar} \frac{1}{(\hbar\omega)^3} \int_S |E_{\perp, \text{metal}}|^2 ds \quad [\text{Nb électrons / s}]$$



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

Distributions angulaires des paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) – Efficacité d'injection



### ➤ Distribution angulaire des porteurs de charge / champ électrique interne

- |  |  |
|--|--|
| 1. Absorption $\hbar\omega$ assistée par phonons, impuretés (Drude)            | $R(\vartheta) \approx  3\cos^2(\vartheta) + 1 /8\pi$ |
| 2. Absorption $\hbar\omega$ assistée par diffusion d'électrons ( $e^- - e^-$ ) | $R(\vartheta) \approx 1/4\pi$                        |
| 3. Absorption $\hbar\omega$ assistée par collision de surface (Landau)         | $R(\vartheta) \approx  \cos^3(\vartheta) /\pi$       |



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

### Thermalisation des distributions de paires athermales

#### ➤ Thermalisation des distributions athermales de porteurs de charges

**Energie.** Pour les paires ( $e^+$ ,  $h^-$ ) de grandes énergies ( $\varepsilon - E_F$ ), i.e. éloignées du niveau  $E_F$ , le processus de thermalisation principal est un processus de relaxation via interactions ( $e - e$ ), i.e. collisions électrons - électrons (Théorie des liquides de Fermi)

**Temps caractéristique.**  $\tau_{e-e} \approx 5 - 500$  fs

**Energie.** Pour les paires ( $e^+$ ,  $h^-$ ) de faibles énergies ( $\varepsilon - E_F$ ), i.e. proches du niveau  $E_F$ , le processus de thermalisation principal est un processus de relaxation via échange de phonons

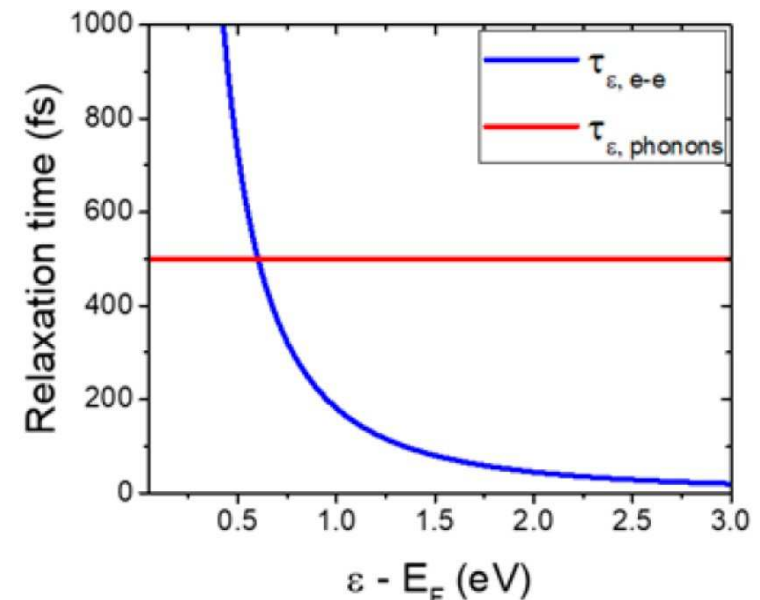
**Temps caractéristique.**  $\tau_{e-phonon} \approx 500$  fs – 1 ps

$$\tau_{\varepsilon, e-e} = \tau_0 \frac{E_F^2}{(\varepsilon - E_F)^2}$$

Cas Au à  $(\varepsilon - E_F) = 2.36$  eV (525 nm)  $\tau_{e-e} = 32.5$  fs

Au à  $(\varepsilon - E_F) = 1.24$  eV (1000 nm)  $\tau_{e-e} = 118$  fs

$\tau_0$  (Au) = 6 fs,  $E_F = 5.5$  eV

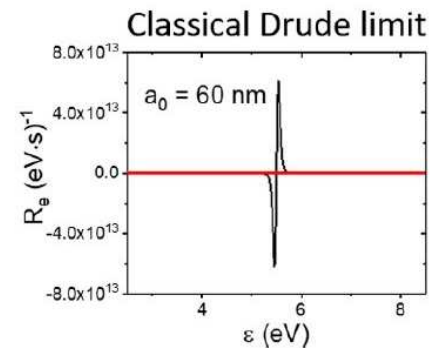
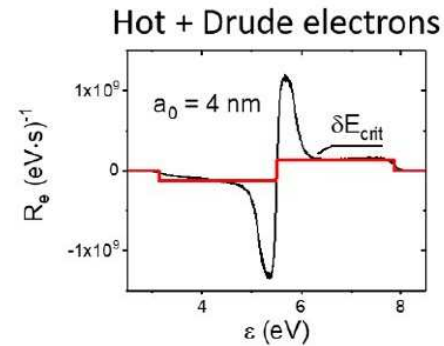
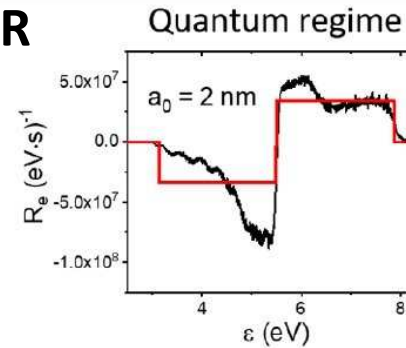
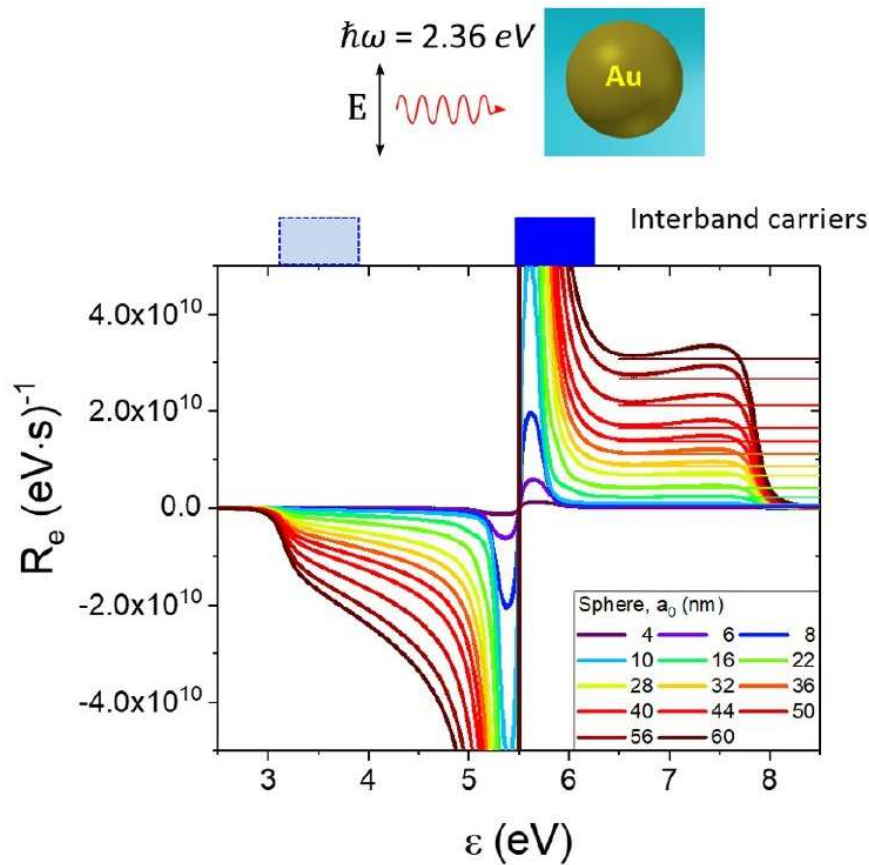




# Porteurs chauds d'origine plasmonique

Distribution des paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) en énergie – Régime stationnaire

## ➤ Paramètre Taille de la particule $L = 2R$



Mécanisme de Landau

Mécanismes de Landau + Drude

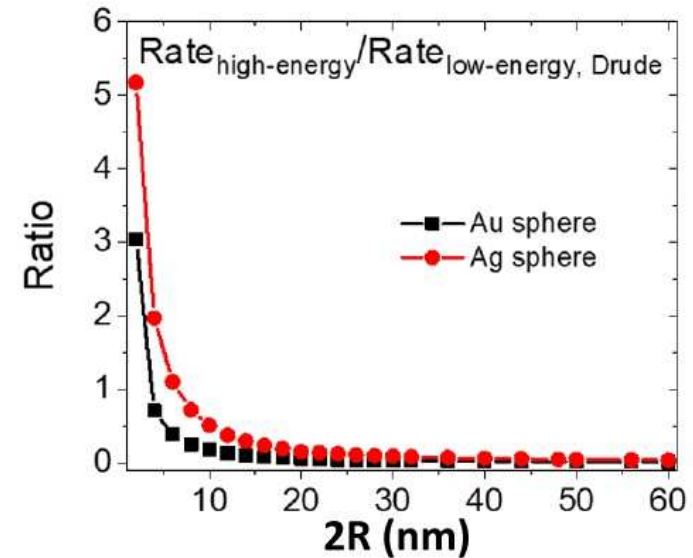
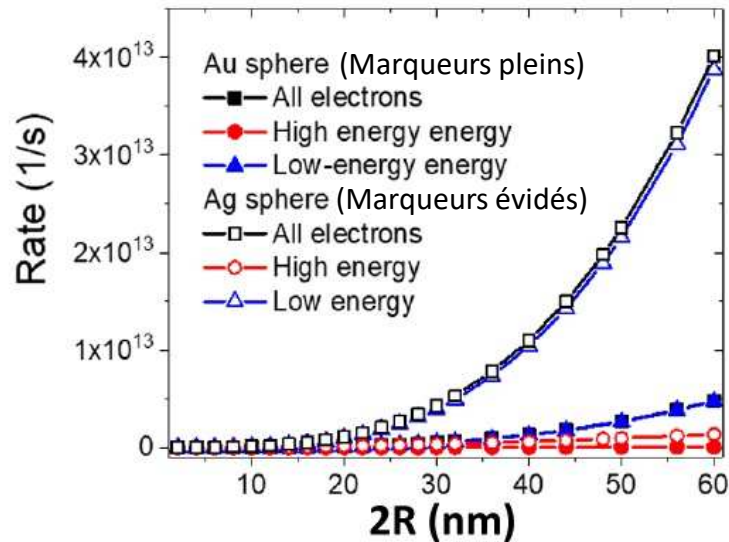
Mécanisme de Drude



# Porteurs chauds d'origine plasmonique

Excitations de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) – Nature du métal

## ➤ Influence de la nature du métal



$$\frac{R_{High\ energy}}{R_{Low\ energy}} \propto \frac{cste}{\omega} \frac{\lambda_{inelastique}}{2R} \frac{v_F}{2R}$$

$\lambda_{inelastique}$  Libre parcours moyen des électrons  
 $L = 2R$  Diamètre de la particule sphérique

## ➤ Production de paires exaltée pour de grands ratios $\lambda_{inelastique} / 2R$



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

### Taux de génération de paires ( $e^-$ , $h^+$ ) de grande énergie

- Production de paires ( $e^+$ ,  $h^-$ ) en surface,  $\delta_{\text{absorption}}[\text{nm}] \approx v_F \cdot T_{\text{optique}}$
- Production exaltée aux positions des points chauds du champ électrique de surface  $E_{\perp}$  (rayon de courbure de l'objet  $\gg$  distance de Thomas-Fermi, distance de Fermi)

$$Rate_{high\ energy} \approx \frac{2}{\pi^2} \frac{e^2 E_F^2}{\hbar} \frac{1}{(\hbar\omega)^3} \int_S |E_{\perp, metal}|^2 ds \quad [\text{Nb électrons / s}]$$

$$\delta n_{high\ energy}(\varepsilon) = \tau_{\varepsilon} Rate_{high\ energy} \quad \text{avec } \varepsilon \approx \hbar\omega \quad [\text{Nb électrons}]$$

- Dans la cas d'une particule sphérique de rayon R ( $R > 2\text{ nm}$ ), le taux de génération de paires de grandes énergies [Nb d'électrons / s] produites en régime stationnaire s'écrit :

$$Rate_{high\ energy} \approx \frac{2}{\pi^2} \frac{e^2 E_F^2}{\hbar} \frac{1}{(\hbar\omega)^3} \frac{4\pi}{3} R^2 \left| \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{metal}} \right|^2 \frac{2}{c\varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_m}} I_0$$

$E_F$  niveau de Fermi [eV],  $e$  charge élémentaire,  $R$  rayon de la particule [nm],  $\varepsilon_{metal}$  cste diélectrique du métal [],  $\varepsilon_m$  cste diélectrique de la matrice [],  $I_0$  irradiance optique [ $\text{W}/\text{m}^2$ ],  $c$  célérité de la lumière [ $\text{m}/\text{s}$ ],  $\varepsilon_0$  permittivité du vide [ $\text{F}/\text{m}$ ]

A.N. Cas d'une sphère Au  $2R = 20\text{ nm}$ ,  $E_F = 5.5\text{ eV}$ , résonance  $2.36\text{ eV}$  ( $525\text{ nm}$ ),  $\varepsilon_m = 2$ ,  $I_0 = 3600\text{ W / cm}^2$ ,  $\tau_{\varepsilon} = 33\text{ fs}$

$$Rate_{high\ energy} \approx 3.2 \cdot 10^{10} \text{ électrons / s}$$

$$\delta n_{high\ energy} \approx 0.001 \text{ électrons (population d'électrons chauds en déséquilibre)}$$

$$L_{\text{Thomas-Fermi}}(\text{Au}) = 0.2\text{ nm}$$





## Porteurs chauds d'origine plasmonique

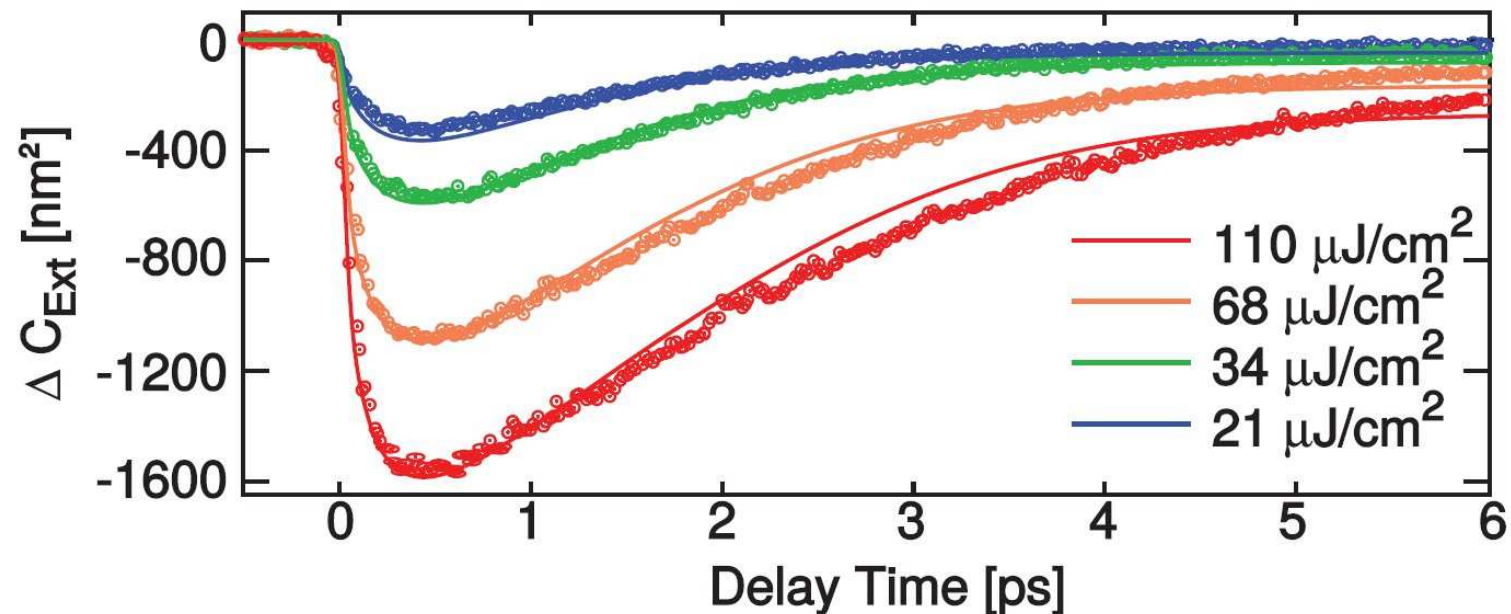
Thermalisation gaz d'électrons  $T_{\text{électron}}$  – Particule solide  $T_{\text{solide}}$

➤ Thermalisation des réservoirs électronique  $T_{\text{électron}}$  et phononique  $T_{\text{solide}}$  par diffusion (électron - phonon),  $\tau_{\text{e-phonon}}$

### Temps caractéristiques

Thermalisation gaz électrons  $\sim 0.5 - 1$  ps,

Thermalisation gaz d'électrons – phonons  $\sim 1 - 10$  ps



Expérience pompe sonde. Suivi temporel de la section efficace différentielle de particules Au  $2R = 60$  nm dans l'eau. Faisceau de pompe @ 560 nm, fluences énergétiques 21, 34, 68, 110  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ , faisceau de sonde @ 530 nm.

⊙ points expérimentaux; — modèle *ab initio*



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

Dissipation thermique. Mise en équilibre Objet – Milieu

➤ Dissipation de la chaleur de l'objet vers le milieu

Température de l'objet  $T_{\text{solide}} >$  Température du milieu  $T_{\text{milieu}}$

Flux de chaleur Objet  $\rightarrow$  Milieu

Équation de diffusion de la chaleur particule – milieu

Résistances thermiques des interfaces

**Temps caractéristique.**  $\tau \sim L^2 / K_{\text{milieu}}$  (en régime d'illumination continue)

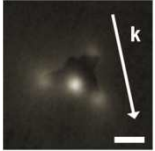
L dimension caractéristique de l'objet [m]

$K_{\text{milieu}}$  diffusivité thermique du milieu env. [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$\tau \sim 0.1 - 10$  ns

A.N. Sphère Au  $2R = 60$  nm dans l'eau,  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.43 \cdot 10^{-7}$   $\text{m}^2/\text{s}$

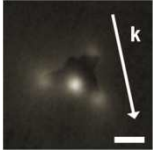
Temps de mise à l'équilibre sphère Au - milieu  $\text{H}_2\text{O} \sim 6.3$  ns



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

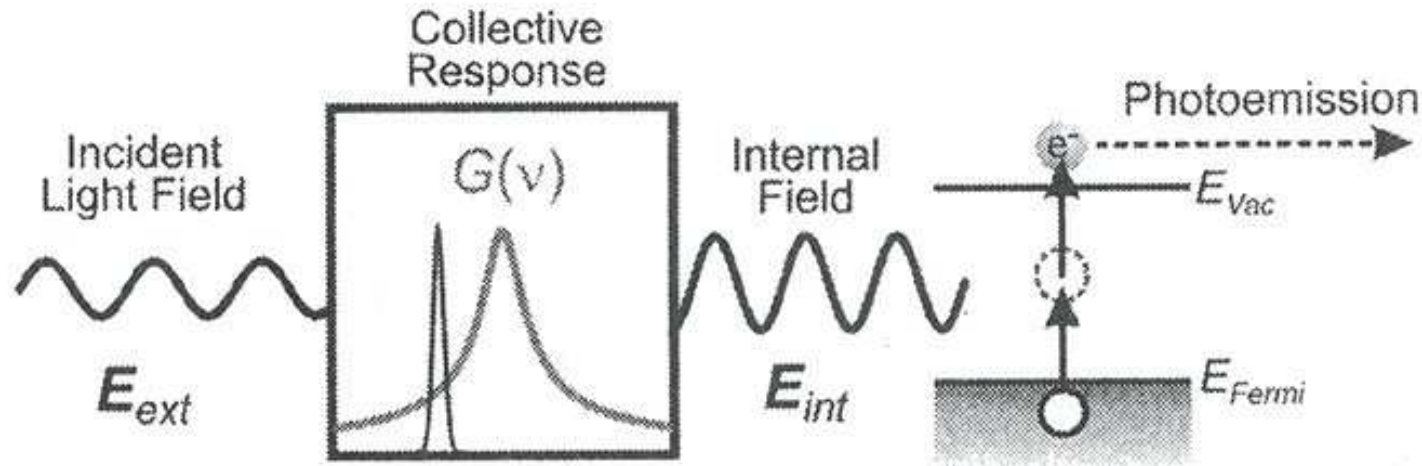
### Phénomènes non linéaires additionnels sous fort champ

- A résonance plasmon, un objet métallique est susceptible de présenter des *points chauds du champ électrique* de fortes exaltations,  $1 \leq E / E_0 \leq 100$
  
- Occurrence de *phénomènes optiques non linéaires dans le champ électrique d'un plasmon*
  - ◆ Emission d'électrons par absorption multiphotonique
  - ◆ Emission d'électrons par effet de champ, ionisation tunnel
  - ◆ Effet pondéromoteur, accélération des électrons libres par le champ électrique d'un plasmon au voisinage de la surface
  - ◆ ...



# Porteurs chauds d'origine plasmonique

## Absorption non linéaire multiphotonique



(i) Effet photoélectrique exalté dans le champ plasmonique, réponse collective des  $e^-$  du solide. Champ interne  $E_{int. \text{ métal}}$

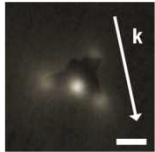
$$E_{int.}(v) = G(v) \cdot E_0(v), G(v) = \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{\text{métal}}}$$

$E_{int.}$  champ électrique interne [V/m]  
 G fonction réponse collective des électrons []  
 $E_0$  champ électrique excitateur [V/m]

(ii) Photoémission non linéaire  
 Plasmon  $E_{\text{plasmon}} \approx 1,55 \text{ eV}$  (NIR 800 nm)  
 Travail de sortie  $\Phi_{\text{métaux nobles}} \approx 4,5 \text{ eV}$

$$n \cdot h\nu > \Phi_{\text{métal}}$$

n ordre de non linéarité []  
 $h\nu$  énergie du photon [eV]  
 $\Phi_{\text{métal}}$  travail de sortie du métal [eV]



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

### Absorption non linéaire multiphotonique

- Le processus de *photoémission non linéaire* est proportionnel au champ électrique de surface  $E_{\perp, \text{metal}}$  (réservoir d'électrons, photoémission de surface)
- Absorption multiphotonique en cascade & Absorption cohérente multiple à partir du gaz d'électrons chauds – *Cartographie du champ proche optique*

$$I_{e^-} \propto (E_{\perp, \text{metal surf.}})^{2n} \propto (GE_0)^{2n}$$

$I_{e^-}$  courant de photoémission [nb e<sup>-</sup>/s]

$E_{\perp, \text{metal surf}}$  champ électrique interne, composante  $\perp$  [V/m]

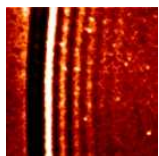
$n$  ordre de non linéarité []

$E_0$  champ électrique externe [V/m]

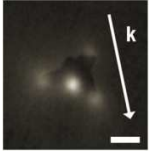
Sur des objets étendus  $\geq \lambda_{hv}$ , le champ interne d'origine plasmonique

$\vec{E}_{\text{int.}}^{SPP}(r, t)$  (vitesse de groupe  $v_{SPP}$ ) interfère avec le champ excitateur incident

$\vec{E}_{\text{int.}}^{hv}(r, t)$  (vitesse de groupe  $c$  / indice milieu)

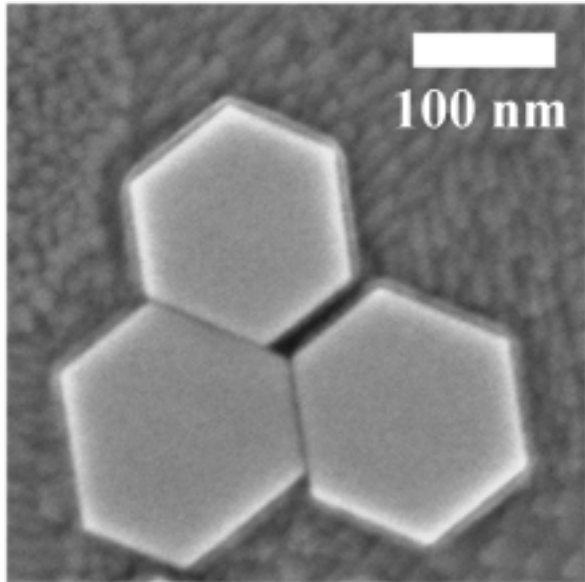


- Observation de figures de battement entre ( $\vec{E}_{\text{int.}}^{SPP}(r, t)$ ,  $\vec{E}_{\text{int.}}^{hv}(r, t)$ )  
Cf. exemples de suivi de propagation de plasmons - polaritons



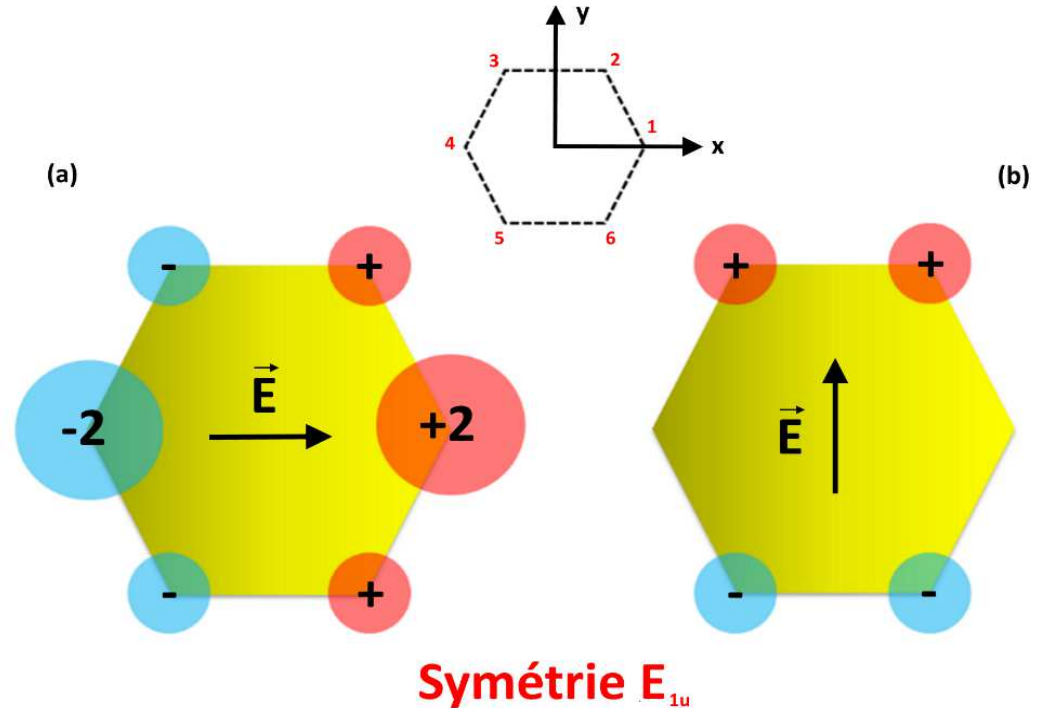
# Plasmonique d'objets 2D - Nanohexagones $D_{6h}$ - PEEM

## Cartographie du champ proche optique - Polarisation linéaire



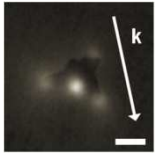
### Hexagone Au - MEB

$L = 150 - 200 \text{ nm}$ , ép.  $\approx 15 \text{ nm}$   
(Synthèse colloïdale, CEA S. Marguet)



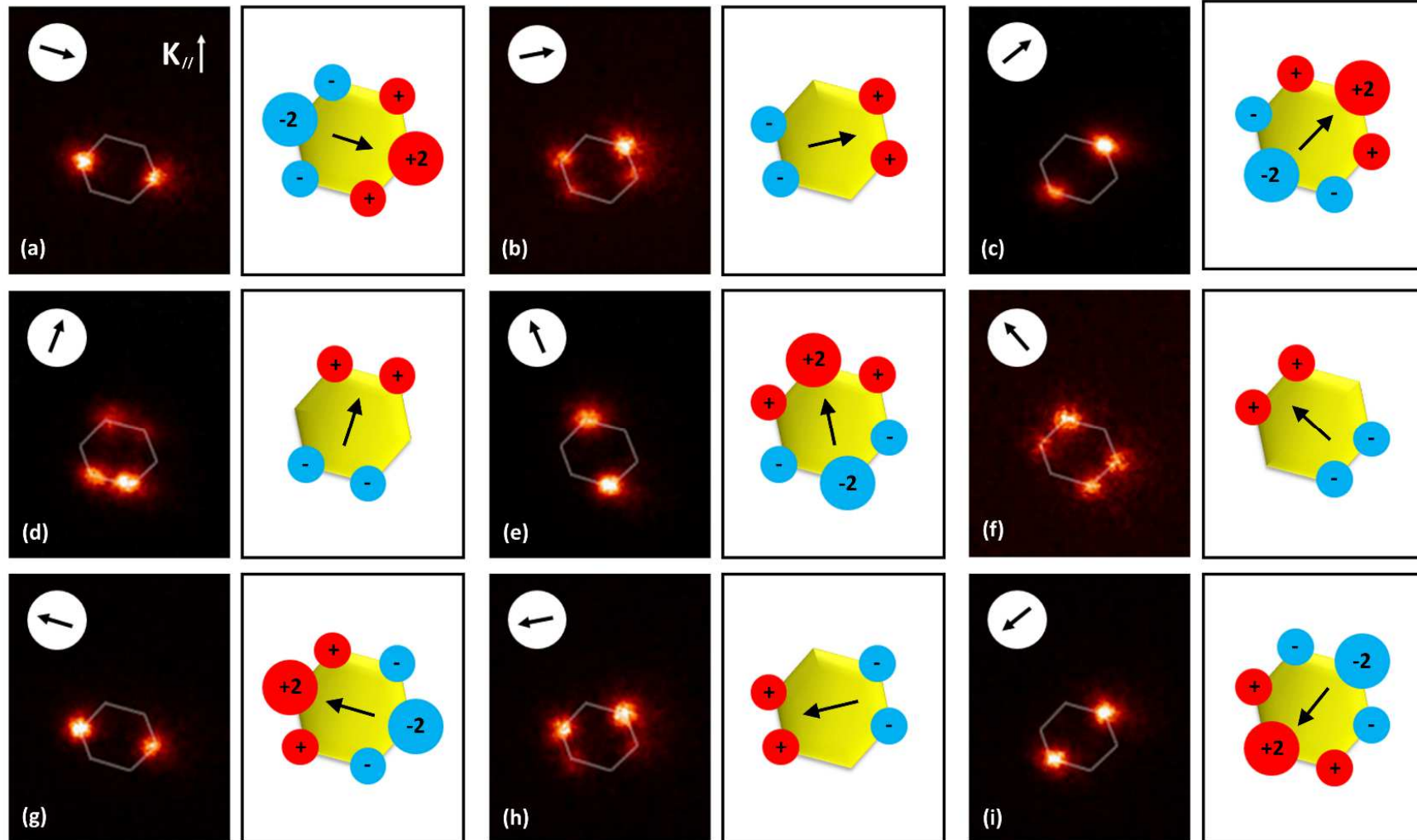
### ➤ Théorie des Groupes

Hexagone Au - Objet de symétrie  $D_{6h}$   
Etats propres de la résonance plasmon dipolaire  
sous polarisation linéaire

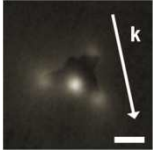


# Plasmonique de nanohexagones $D_{6h}$ - PEEM

## Cartographie du champ proche optique - Polarisation linéaire

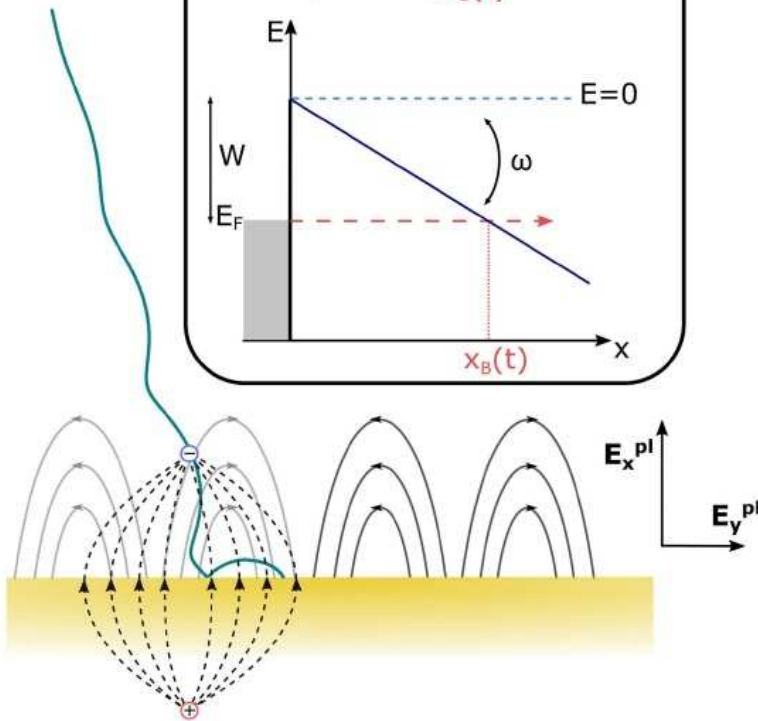
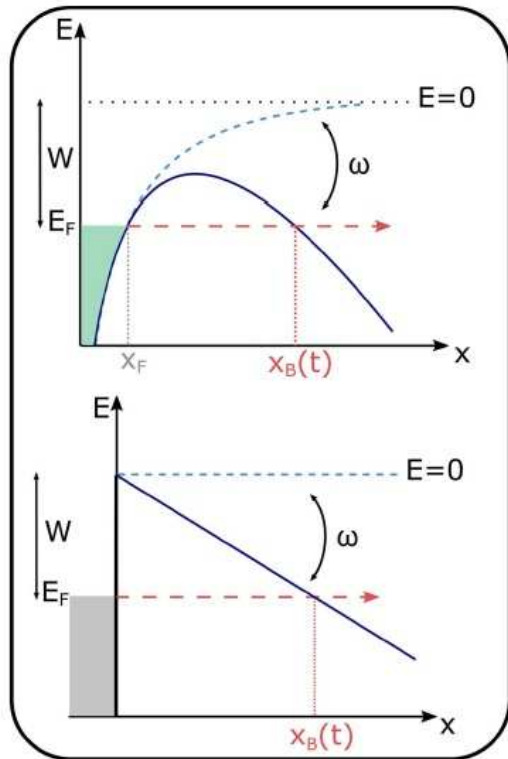


➤ Hexagones Au 150 nm – Résonance dipolaire ( $\lambda = 850$  nm) en pol. linéaire. Imagerie PEEM & Interprétation via la théorie des groupes (PhD S. Mitiche (2018) CEA Univ. Paris Saclay)



# Porteurs chauds d'origine plasmonique

## Photoémission par ionisation de champ – Principe



- Emission froide par effet de champ de type Fowler-Nordheim – Ionisation tunnel

$$R_{FN} \propto \frac{E_{surface}^2}{\phi_{m\acute{e}tal}} \exp\left(-\frac{Cste \phi_{m\acute{e}tal}^{3/2}}{E_{surface}}\right)$$

$R_{FN}$  densité de courant d'électrons [A/m<sup>2</sup>]

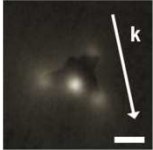
$E_{surface}$  champ plasmonique de surface [V/m]

$\phi_{m\acute{e}tal}$  travail de sortie du métal [eV]

- ❖ Couplage électrons / charges images — — — — —
- ❖ Emission d'électrons par effet de champ avec rebond (*rescattering phenomenon*) —————

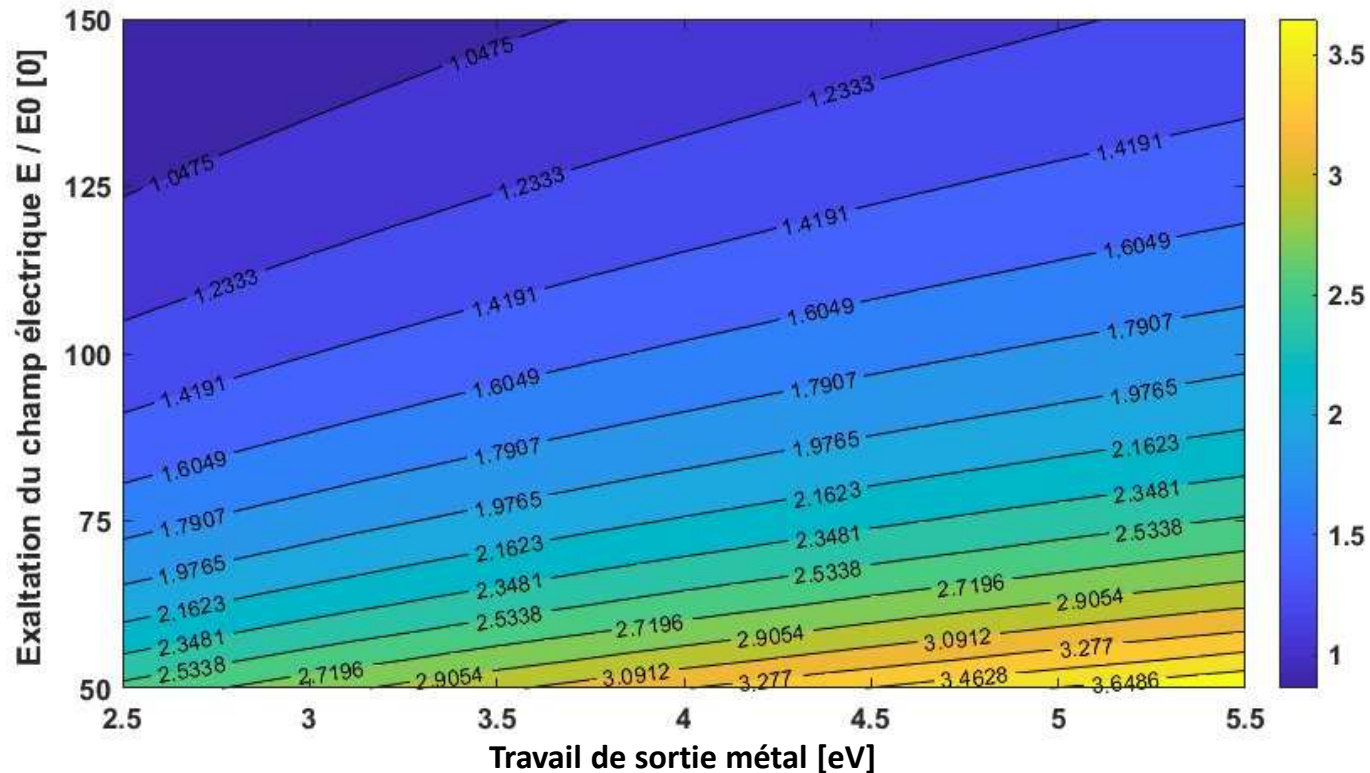
$x_B$  Position d'un électron à son entrée dans le continuum (*tunneling birth position*)





## Porteurs chauds d'origine plasmonique

### Emission d'électrons sous fort champ – Facteur de Keldysh



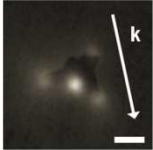
- Régimes de photoémission sous fort champ électrique

$$\text{Facteur de Keldysh } \gamma_{Keldysh} = \omega \sqrt{2m_e \phi_{\text{métal}}} / eE_{\text{Surface}}$$

$$\gamma_{Keldysh} \gg 1 \quad \Leftrightarrow \quad \text{Photoémission par absorption multiphotonique}$$

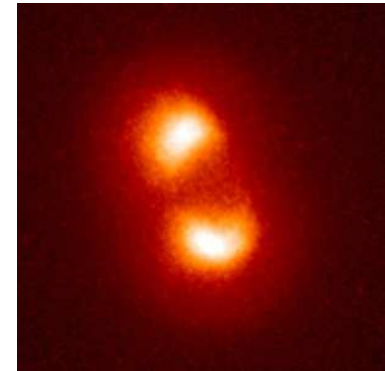
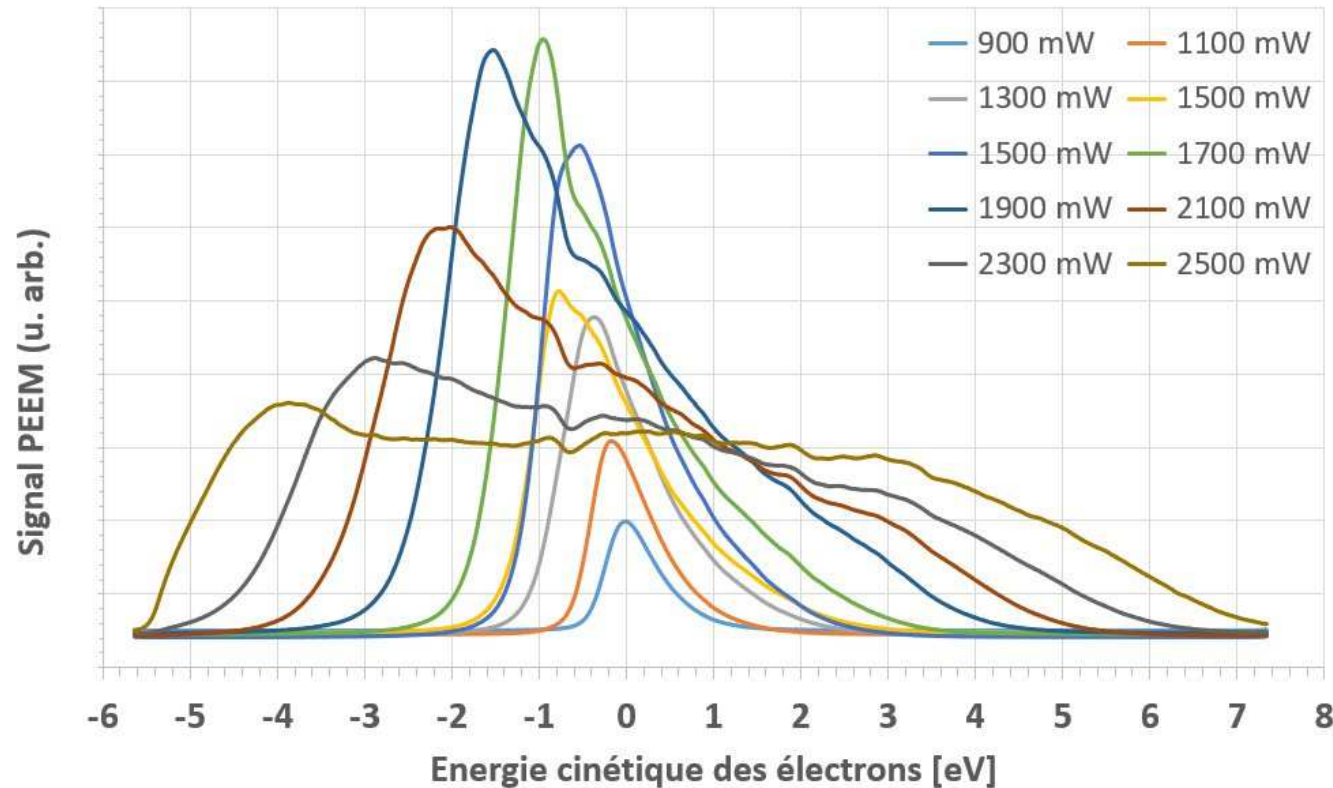
$$\gamma_{Keldysh} \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad \text{Photoémission par ionisation de champ}$$

- Pour un objet Au dont les points chauds présentent des exaltations de champ  $E / E_0 \geq 75$ , une émission d'électrons par effet de champ (ionisation tunnel) est possible (bâtonnets Au, 1030 nm, 1 GW/cm<sup>2</sup>)



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

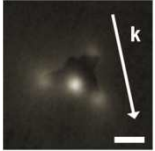
### Distribution des énergies cinétiques des électrons



### Mesures PEEM

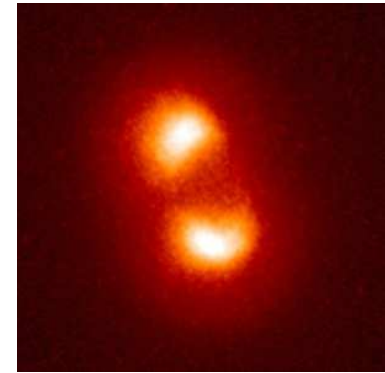
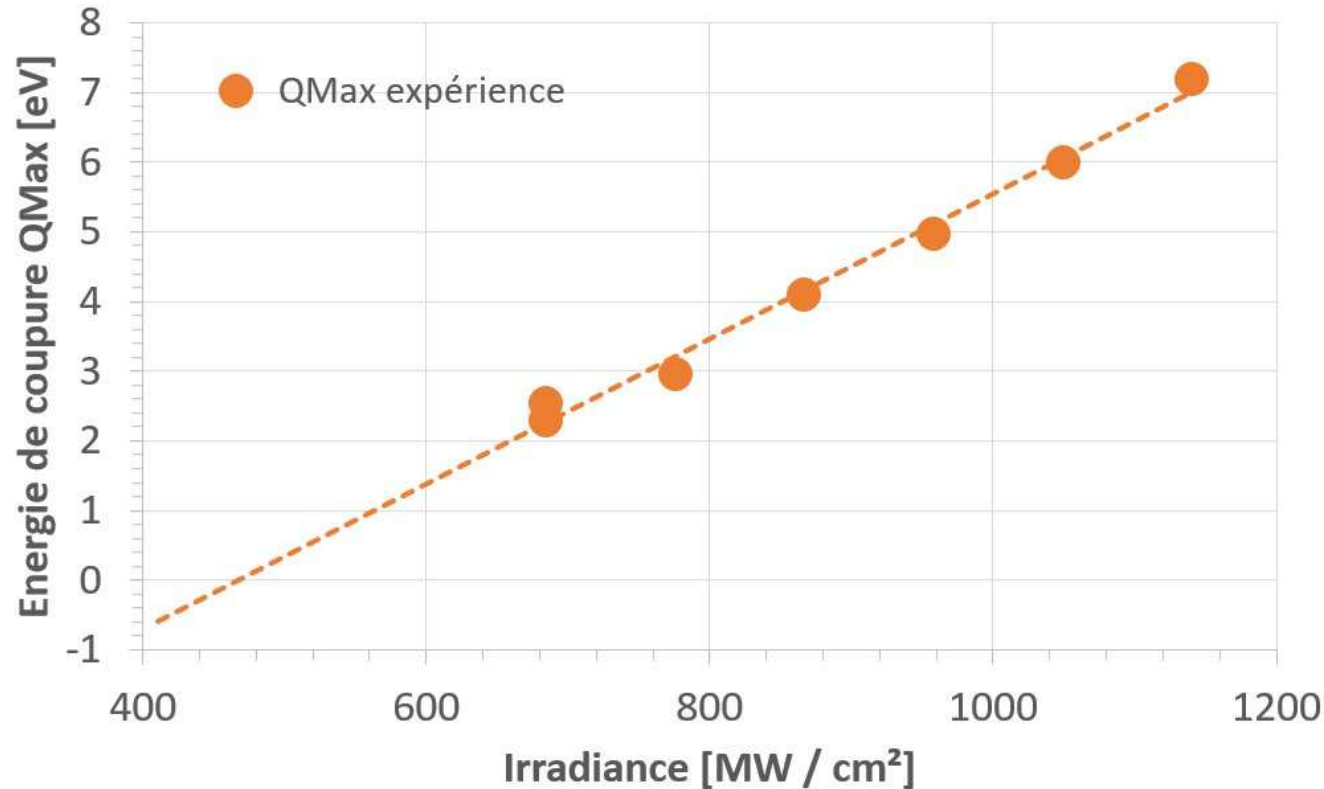
Bâtonnet Au 25x100 nm<sup>2</sup>  
Domaine d'irradiance [410, 1140 MW/cm<sup>2</sup>]

- Objet plasmonique individuel, émission e<sup>-</sup> sous fort champ électrique  
Distribution des énergies cinétiques sur une large plage [-5.5 eV, +7.5 eV]
- Émission d'électrons par effet de champ (ionisation tunnel)



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

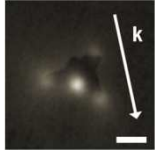
Distribution des énergies cinétiques – Energie de coupure  $Q_{\max} = f(\text{Irr.})$



### Mesures PEEM

Bâtonnet Au 25x100 nm<sup>2</sup>  
Domaine d'irradiance  
[410, 1140 MW/cm<sup>2</sup>]

- Régime d'émission électronique par effet champ. Dépendance linéaire de l'énergie de coupure  $Q_{\max}$  (énergie cinétique maximale) avec l'irradiance
- Voie d'accès au facteur d'exaltation  $E_{\text{total}} / E_0$  de l'objet plasmonique



## Porteurs chauds d'origine plasmonique

Emission d'électrons avec rebond électronique sur le potential de surface

### ➤ Mécanisme d'émission électronique avec rebond (*rescattering phenomenon*)

(i) Emission d'électrons par ionisation de champ, voire mixte multiphotonique + ionisation tunnel, facteur de Keldysh  $\gamma_{\text{Keldysh}} \sim 1$

(ii) Accélération  $e^-$  par le champ électrique total  $E_{\text{tot}} = E_0 + E_{\text{SPP}}$  avec **un unique rebond**

⇔ Champ plasmonique de courte durée de vie  $\tau_{\text{Drude}} \approx 10$  fs et

⇔ Champ évanescent de faible extension spatiale

$$Q_{\text{max}} = 10.007 \times \text{Energie pondéromotrice} + 0.538 \times \Phi_{\text{metal}}$$

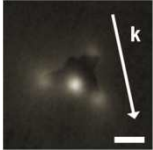
$$\text{Énergie pondéromotrice} = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega^2} \text{ [eV]}$$

$$\Phi_{\text{métal}} \text{ travail de sortie de l'échantillon [eV]}$$

Règle valide sous réserve

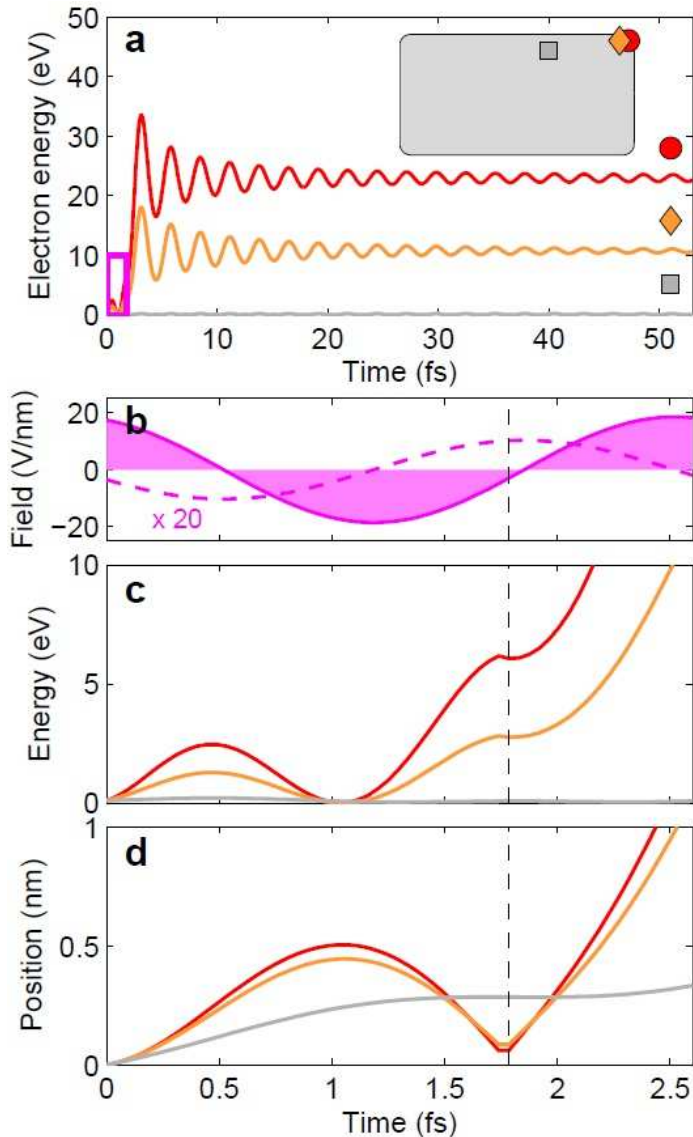
D'une impulsion de plus de trois cycles optiques

D'un ratio distance d'atténuation du champ évanescent / Énergie d'oscillation > 10



# Porteurs chauds d'origine plasmonique

## Emission d'électrons avec rebonds sur le potentiel de surface



### ➤ Détermination du facteur d'exaltation

(i) Emission  $e^-$  par ionisation de champ, voire mixte ( $n \cdot \hbar\omega$  + ionisation tunnel)

(ii) Accélération  $e^-$  par le champ électrique total  $E_{\text{tot}} = E_0 + E_{\text{SPP}}$  avec *un unique rebond sur la surface*

$$Q_{\text{max}} = 10.007 E_{\text{pondéromotrice}} + 0.538 \Phi_{\text{métal}}$$

A.N. PEEM, bâtonnet Au de travail de sortie  $\Phi_{\text{Au}} = 4.9 \text{ eV}$

$$Q_{\text{max}} = 7.20 \text{ eV @ } 1.14 \text{ GW/cm}^2$$

Facteur d'exaltation  $E / E_0 = 83$

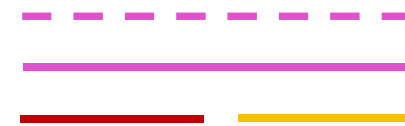
Facteur de Keldysh = 2.5 (régime mixte)

Champ incident  $E_0$

Champ plasmonique induit  $E_{\text{SP}}$

Trajectoires électrons

Instant du rebond @  $t = 1.75 \text{ fs}$





## Porteurs chauds d'origine plasmonique

### Excitations de paires ( $e^-$ , $h^+$ ) – Applications physiques

#### ➤ Action électrons chauds

Photodissociation assistée par plasmons. Cas du dihydrogène  $H_2$  à la surface d'une NP Au, Mukherjee, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 64; *Nano Lett.* **13** (2013) 240

Photopolymérisation assistée par plasmons. T. Ding *et al. ACS Photonics* **4** (2017) 1453–1458

...

#### ➤ Action trous chauds

Réaction d'oxydation d'ions citrate à la surface d'une molécule NP Ag, Wu, X. *et al. J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 12896; E.S. Thrall *et al. J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 26238–26247

Photodétecteur plasmonique T. Barman *et al. Scientific Reports* **5** (2015) 18276

...

#### ➤ Action de la température (Effet Arrhenius)

Croissance en phase vapeur assistée par plasmons D.A. Boyd *et al. Nano Lett.* **6** (2006) 2592-2597

Exaltation de réactions chimiques par augmentation de la température du milieu

$$K = K_0 \exp(-E_{\text{act}}/kT)$$

...