



HAL
open science

**Etude théorique et expérimentale de l'influence des
paramètres structuraux sur la relaxation thermique de
nano-composites excités par impulsions laser
femtoseconde**

Clémence Gingreau

► **To cite this version:**

Clémence Gingreau. Etude théorique et expérimentale de l'influence des paramètres structuraux sur la relaxation thermique de nano-composites excités par impulsions laser femtoseconde. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012. Français. NNT : 2012ESMA0016 . tel-00766093

HAL Id: tel-00766093

<https://theses.hal.science/tel-00766093>

Submitted on 18 Dec 2012

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.



THÈSE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET D'AÉROTECHNIQUE

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et
Aéronautique
Secteur de recherche : Mécanique des Milieux Fluides et Énergie, Thermique, Combustion

Présentée par

Clémence Gingreau

Étude théorique et expérimentale de l'influence des paramètres structuraux sur la relaxation thermique de nanocomposites excités par impulsions laser femtoseconde

Directeur de thèse : **Karl Joulain**

Soutenue le 2 novembre 2012
devant la Commission d'Examen

JURY

Stefan Dilhaire (rapporteur)	Professeur, Université Bordeaux 1
Bernard Perrin (rapporteur)	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Sophie Camélio (examinatrice)	Professeur ENSIP, Institut PPRIME
Aurélien Crut (examinateur)	Maître de conférence, Université Claude Bernard, Lyon 1
Younès Ezzahri (examinateur)	Maître de conférence, ENSIP, Institut PPRIME
Karl Joulain (examinateur)	Professeur ENSIP, Institut PPRIME

Étude théorique et expérimentale de l'influence des
paramètres structuraux sur la relaxation thermique de
nano-composites excités par impulsions laser
femtoseconde

Clémence Gingreau

3 décembre 2012

Table des matières

Remerciements	i
Nomenclature	v
Introduction	vii
1 Transfert de chaleur du macro au nano	1
1.1 Les limites des lois macroscopiques	1
1.1.1 Le rayonnement	1
1.1.2 La convection	3
1.1.3 La conduction	3
1.2 Méthode d’investigation : la technique pompe-sonde	4
1.2.1 La méthode synchrone	5
1.2.2 La méthode asynchrone	7
1.3 Propriétés optiques et physiques des métaux nobles à l’échelle du nanomètre	11
1.3.1 Structure en bandes de l’or et de l’argent	11
1.3.2 Propriétés optiques des nano-objets	11
1.3.3 La Résonance Plasmon de Surface	12
1.4 Transfert de chaleur à l’échelle du nanomètre : mécanismes et mise en équations	15
1.4.1 Cas des films minces	16
1.4.2 Cas des nanoparticules	18
1.5 Conclusion	22
2 Mise en place d’une expérience pompe-sonde	23
2.1 Le montage	23
2.1.1 Les composants électroniques	24
2.1.2 Les optiques	30
2.1.3 La géométrie	32
2.2 Les réglages de l’expérience	36
2.2.1 Longueur d’onde du laser	36
2.2.2 Fréquence de modulation	38
2.2.3 Puissances des faisceaux pompe et sonde	38

2.3	Le traitement du signal et le traitement des données	40
2.3.1	Les paramètres de mesure	41
2.3.2	Le traitement des données	42
2.4	Conclusion	43
3	Caractéristiques morphologiques et propriétés optiques des échantillons	45
3.1	Propriétés optiques des échantillons : des nanoparticules au film mince	46
3.2	Fabrication et caractéristiques morphologiques des échantillons	49
3.2.1	Caractéristiques Générales	49
3.2.2	Caractéristiques morphologiques des nanoparticules	55
3.2.3	Structure des échantillons	56
3.3	Paramètres structuraux retenus pour l'étude menée	60
3.3.1	Problème du couplage des paramètres : taille particule-forme particule- matrice	60
3.3.2	Solution apportée	61
3.3.3	Paramètres retenus pour l'étude thermique	62
4	Analyse des résultats expérimentaux	63
4.1	Le modèle à deux températures	63
4.2	Paramètres utilisés pour la modélisation	68
4.2.1	Propriétés physiques	69
4.2.2	Paramètres structuraux	69
4.3	Problème de zéro et de phase	71
4.3.1	Problème de zéro	73
4.3.2	Problème de phase	74
4.3.3	Base pour la normalisation	76
4.4	Analyse des résultats	77
4.4.1	Le film mince et le simple couche	78
4.4.2	Influence du paramètre forme	81
4.4.3	Influence de la matrice seule	85
4.4.4	Influence de la matrice couplée avec le paramètre forme	86
4.4.5	Nature des nanoparticules	92
4.4.6	Épaisseur de métal équivalente	93
4.4.7	Les multicouches	104
4.5	Conclusion	106
5	Conclusion	109
	Appendices	113
.1	Annexe A : Microscopie des échantillons	115

.2	Annexe B : Réponses des matrices	116
.3	Annexe C : Réponses thermiques et optiques des échantillons	117
	Bibliographie	161

Remerciements

La toute première personne que je remercie est, bien évidemment, mon directeur de thèse, Karl Joulain. Il est à l'origine de ce projet, à l'origine de cette aventure, et reste celui qui m'a permis de faire cette thèse, qui m'a fait confiance et m'a donné l'opportunité de travailler sur une étude de vaste ampleur, bien que rattachée à un monde tout petit !

Je remercie les membres de mon jury d'avoir accepté de juger mon travail et de me permettre de défendre ma thèse. Je remercie Aurélien Crut et Stefan Dilhaire pour avoir discuter avec moi et répondu à mes questions sur le plan expérimental et numérique. Je remercie tout particulièrement Sophie Camélio, David Babonneau et Lionel Simonot de m'avoir fourni tous les échantillons qui ont permis cette étude et d'avoir toujours répondu présents aux réunions "échantillons". Je me dois cependant de réserver à Sophie de plus amples remerciements, pour m'avoir soutenue, pour avoir répondu à toutes mes questions, mêmes celles que j'ai posées un nombre de fois indécent, d'avoir eu la patience de répondre à chacun de mes mails, de m'avoir donner toutes les caractéristiques des échantillons dont j'avais besoin et de m'avoir aidé à trouver celles manquantes. Je remercie Bernard Perrin pour nos échanges qui m'ont été précieux, pour m'avoir accueillie à l'Institut des Nanosciences de Paris, et pour être venu me voir jusque dans ma salle de manip à Poitiers afin de m'aider à résoudre quelques problèmes expérimentaux !

Bien entendu, il y a toutes les personnes qui m'ont aidée sur le montage, qui se sont arrachées les cheveux avec moi sur les problèmes expérimentaux qui ont été nombreux, sinon cela aurait été trop simple ! Merci à André, pour le nombre incalculable d'heures qu'il a passé avec moi sur le programme Labview, sur les tests de détection synchrone, et sur les diodes ! Je remercie Hélène pour toutes les heures qu'elle a passé avec moi à réparer, bricoler, reréparer, rebricoler et encore réparer et bricoler les différents éléments du montage pompe sonde. Je ne saurai dire combien de temps nous avons passé à faire de la plomberie en salle de manip, mais une chose est sûre, ne lui parlez plus de "chiller"... Merci à elle pour son soutien en salle de manip mais également en dehors (bien trop souvent dans son bureau peut-être !)

Il y a ensuite tous les membres de l'équipe TNR. Il s'agit d'une petite équipe, mais l'entente y est incroyable. Je ne peux les citer par ordre d'importance, de préférence ou autre, je vais le faire par ordre de bureau. Je remercie donc Jérémie en premier. Il est arrivé au labo lorsque je suis rentrée en thèse et l'entente à été immédiate, entre fumeurs, il été de toute façon indispensable de bien s'entendre. Il est un ami précieux, qui a su m'écouter et me botter les fesses dès

que cela était nécessaire. A lui et Marie-Laure je dis un grand merci. Et puis merci à Joachim d'être arrivé avant que je quitte Poitiers! Dans ce bureau, il y a Vital. Il est capable de vous tartiner des pages d'équations en un temps record et met autant d'énergie dans les équations que dans le maniement de son alto, qu'il maîtrise incontestablement, même si sa grande humilité et sa modestie sans précédent vous affirmeront le contraire. Il est d'une grande gentille, toujours d'accord pour une pause, toujours à l'écoute et toujours près à papoter de sa vie au Canada, des merveilles de la Bretagne ou de n'importe quel sujet de la vie. Ensuite il y a Elyès et Farah, les deux autres doctorants de l'équipe avec qui j'ai partagé mon bureau. A Farah, jeune doctorante au caractère bien trempé, je souhaite beaucoup de courage pour la suite. J'ai pour elle un immense respect et je lui souhaite de continuer jusqu'où son ambition l'emmènera, c'est à dire très loin! A Elyès je souhaite que la fin de sa thèse soit aussi chouette que la mienne, il n'y en a plus pour très longtemps, mais c'est la fin qui est le plus difficile. Je lui souhaite le meilleur pour la suite, il a été un super coloc de bureau et un ami précieux. Je ne compte pas le nombre de dîner au labo ou en dehors qu'il a partagé avec moi et durant lesquels son soutien a été sans faille! Ah Poupette, on en aura eu des débats sur la vie et le boulot ensemble, et ça me manquera!!! Dans le bureau suivant il y a Myriam et Younès, toujours en train de se chamailler et pourtant inséparables! A eux aussi je dis un grand merci, ils m'ont soutenue, écoutée et répondu à mes questions qu'elles soient d'ordre scientifique ou personnel. Ils ont été tous deux d'excellents piliers sur qui j'ai pu compter pendant ces années de thèse. Vient ensuite Hamou, avec qui discuter est toujours très enrichissant, puis Karl et Hélène déjà cités précédemment. Merci à tous pour votre soutien, et bon courage aux deux nouveaux arrivants : Amal et Florian.

Je me dois ensuite de remercier mes amis! Il y a tous ceux de l'institut, coéquipiers de foot ou de badminton mais surtout les meilleurs pour ce qui est de se vider la tête et se détendre : Laurent, Rémi, Damian, Yassine, Daniel, Antoine, Nicolas D., Jean-François, Damien, Nicolas C., Bastien, Nicolas B., Matthieu, Julien, Gildas et j'en oublie sûrement. A mes amis qui m'ont suivie depuis la première année de fac : Hélène, Claire, Maud et Antoine merci pour ces belles années. Enfin à ceux qui sont là depuis plus de 10 ans, ceux qui ont le plus soufferts de mes sautes d'humeur et de mon stress en thèse : Charles, Cédric, les deux Bastien(s), Carole et Pauline! Merci merci merci merci et encore merci pour avoir tout supporté, pour être restés, de ne pas trop m'en vouloir, pour ne pas m'avoir renvoyé chier (même lorsque je me suis énervée pour des histoires de vacances... N'est-ce pas Pauline?!) vous êtes bien les meilleurs et c'est pour ça que je vous aime!!!!

Merci à tous les doctorants qui ont laissé leur thèse sur internet, aux pages facebook "Et ta thèse elle avance?...Mais ta gueule" et "La thèse nuit gravement à la santé", voilà deux sources de réconfort incroyables!

Et enfin, un grand merci à ma famille, et à mon chéri, sans eux je ne serai pas grand chose...

A Marie-Christine, Michel, David, Céline et Kévin

Nomenclature

a/b	rapport d'aspect des particules	
c	vitesse de la lumière	m.s^{-1}
C	chaleur spécifique	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\langle D \rangle$	diamètre moyen des nanoparticules	nm
f	fréquence	s^{-1}
G_{th}	conductance thermique	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$\langle H \rangle$	hauteur moyenne des nanoparticules	nm
H/D	rapport de forme des particules	
l	libre parcours moyen	nm
n	indice de réfraction réel du milieu	
r_{th}	résistance thermique d'interface	$\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$

Lettres grecques

λ	longueur d'onde	nm
Λ	conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\Delta Tr/Tr$	variation relative du coefficient de transmission	
$\Delta R/R$	variation relative du coefficient de réflexion	
\tilde{n}	indice de réfraction du milieu	
κ	coefficient d'extinction du milieu	
ϵ	constante diélectrique du milieu	
α	coefficient d'absorption du milieu	m^{-1}
ω	pulsation	rad.s^{-1}

Indices

e	électrons
em	entre mesure
i	intégration
m	matrice
p	particules
s	sonde

Abréviations

APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
CSP	Cube Séparateur Polarisant
CVD	Chemical Vapor Deposition
HAADF-STEM	Hight Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
RPS	Résonance Plasmon de Surface

Introduction

Depuis plusieurs années, les nanosciences sont en pleine expansion. Le développement des nanotechnologies a conduit le monde de la recherche à s'intéresser à de nouveaux problèmes jusque là inconnus. De nombreuses technologies, telles que les lasers femtosecondes utilisés pour sonder des phénomènes aux échelles micro et nanoscopiques [1]; la microscopie à effet tunnel [2] et la microscopie à force atomique [3], les techniques de fabrication à l'échelle du micromètre et du nanomètre [4][5]... ont permis aux scientifiques d'explorer un monde resté longtemps invisible. De nombreuses questions se sont alors posées, et l'engouement pour le monde micro et nanoscopique ne cesse de s'accroître. La médecine a, par exemple, exploré l'utilisation des propriétés physiques des nanoparticules [6] et utiliser les propriétés des nanotubes de carbone dans la lutte contre le cancer [7]. En acoustique, le comportement des phonons a été étudié, offrant un vaste champ d'applications au monde industriel : mesure de la vitesse du son dans les solides et mesure d'épaisseur de couches minces [8]... La prise de conscience des enjeux énergétiques ne fait pas exception : en optique, par exemple, c'est l'optimisation de structures nanométriques qui est étudiée de près dans le but d'optimiser l'utilisation de l'énergie solaire [9] [10]. Les propriétés physiques des nano-objets ont largement été mises en avant : la conductivité thermique des nanotubes de carbone supérieure à celle du diamant, a été démontrée [11] [12]. Les phénomènes thermiques ayant lieu dans des structures de taille nanométrique, différent de ceux du monde macroscopique. Le rôle prédominant de la résistance thermique d'interface à l'échelle du nanomètre est par exemple, l'une des différences majeures entre le transfert de chaleur à l'échelle macroscopique et à l'échelle nanométrique. Comprendre et maîtriser les transferts de chaleur à l'échelle du nanomètre est devenu indispensable [13].

Dans cette optique, nous nous intéressons ici aux problèmes de transfert de chaleur entre des particules de métal et un milieu transparent.

Le transfert de chaleur s'effectue grâce à des porteurs (molécules pour les gaz, électrons et phonons pour les solides) qui lorsqu'ils entrent en collision, permettent le transfert d'énergie. Ces porteurs sont caractérisés par des échelles de temps et d'espace qui leurs sont propres. Le temps et la distance qui séparent deux porteurs de chaleur entre deux collisions sont appelés respectivement le temps de collision et le libre parcours moyen. Lorsque le nombre de collisions est assez important, on parle de transfert de chaleur par diffusion. Les lois régissant ces transferts de chaleur à l'échelle macroscopique, telle que la loi de Fourier, décrivent bien les phénomènes

thermiques en jeu. En revanche, lorsque le système étudié est petit et que les échelles de temps et d'espace caractéristiques du système sont de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen et du temps de collision, le régime qui était diffusif devient alors balistique et les lois connues n'ont plus de validité [14]-[15].

Nous présentons dans une première partie, un résumé de ce qu'est le transfert de chaleur à l'échelle du nanomètre. Nous montrerons dans un premier temps quelles sont les limites des lois macroscopiques et pourquoi elles ne sont plus valables lorsque l'on considère des nano-objets. Nous donnerons dans un second temps quelques explications concernant les techniques expérimentales permettant l'étude du transfert d'énergie à l'échelle du nanomètre ainsi que les propriétés physiques des métaux nobles lorsqu'ils sont réduits à un système nanométrique. Puis, nous présenterons les mécanismes du transfert de chaleur à l'échelle du nanomètre et les équations les décrivant.

Dans un deuxième chapitre, nous nous intéresserons à la mise en place d'une expérience de thermoréfectance pompe-sonde. Nous justifierons dans cette partie les choix liés au montage : géométrie choisie, appareillage électronique, paramètres de manipulation, traitement des données...

Le troisième chapitre sera consacré aux échantillons étudiés. Nous présenterons tout d'abord les propriétés optiques des échantillons, depuis le film mince jusqu'aux nanoparticules. Les techniques de fabrication ainsi que le détail de la composition des échantillons seront ensuite rapportés. Dans une dernière partie, nous discuterons des paramètres structuraux retenus pour l'étude thermique.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit sera consacrée aux résultats obtenus. Nous donnerons, tout d'abord, quelques explications sur le raisonnement théorique établi pour modéliser le transfert d'énergie d'une nanoparticule vers un milieu diélectrique, puis nous donnerons les paramètres utilisés pour la modélisation. Nous présenterons alors quelques problèmes liés aux expériences et les solutions que nous avons pu apporter pour contourner les difficultés d'interprétation des résultats. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une étude comparative des résultats expérimentaux et numériques obtenus pour différents groupes d'échantillons pour lesquels nous avons des paramètres structuraux isolés.

Chapitre 1

Transfert de chaleur du macro au nano

On rappelle dans ce chapitre, les mécanismes entrant en jeu dans le transfert d'énergie à l'échelle nanoscopique. On présente tout d'abord les limites des lois utilisées classiquement à l'échelle macroscopique, puis les techniques optiques mises en place pour l'investigation des transferts d'énergie à l'échelle du nanomètre. Enfin nous présenterons les lois établies permettant d'expliquer les mécanismes physiques du transfert de chaleur en jeu aux courtes échelles de temps et d'espace.

1.1 Les limites des lois macroscopiques

On identifie trois grands types de transfert de chaleur :

- le rayonnement : qui caractérise les transferts de chaleur au travers des ondes électromagnétiques et ne nécessite pas la présence d'un milieu pour se propager. Il est le seul mode de transfert thermique pouvant avoir lieu dans le vide.
- la convection : qui régit les échanges faisant intervenir un fluide en mouvement.
- la conduction : qui définit les échanges de chaleur au sein même d'un système ou entre deux matériaux sans mouvement macroscopique.

Les limitations des lois macroscopiques régissant ces transferts d'énergie se produisent lorsque les échelles mises en jeu sont inférieures à des échelles caractéristiques du système.

1.1.1 Le rayonnement

Lorsqu'on parle de rayonnement quelques longueurs caractéristiques viennent immédiatement à l'esprit [16]-[17] :

- la longueur d'onde λ . Lorsque les distances prises en compte sont grandes devant la longueur d'onde, il n'y a pas de diffraction et le rayonnement se déplace en ligne droite. D'autre part, à des distances inférieures à la longueur d'onde, les phénomènes de type ondulatoire comme l'effet tunnel sont négligeables.
- la longueur de cohérence. Pour une source lumineuse, c'est la distance qui sépare deux

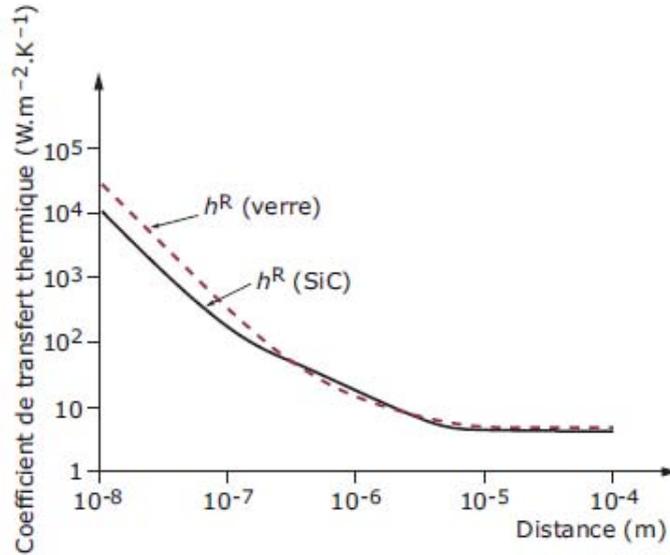


FIGURE 1.1 – Évolution du coefficient de transfert radiatif h^R entre deux demi-espaces (verre-verre courbe en pointillée et SiC-SiC courbe pleine) séparés d'une distance d [18]

points de la source capables de produire des interférences. Pour une source thermique, cette distance est de l'ordre de la longueur d'onde. Lorsque les distances mises en jeu sont plus petites que la longueur de cohérence, il n'y a pas d'interférence.

- l'épaisseur de peau δ . Il s'agit de l'épaisseur typique sur laquelle le rayonnement pénètre dans un corps considéré.

A l'échelle micro ou nanométrique et à température ambiante, les dimensions typiques prises en compte sont plus petites que la longueur d'onde typique du rayonnement thermique. Cette dernière est en effet donnée par la loi de Wien $\lambda_W T = 2898 \mu\text{m K}$, c'est-à-dire une longueur de l'ordre de la dizaine de microns à température ambiante.[18]

L'étude du transfert entre deux demi-espaces séparés par une distance d illustré sur la figure 1.1 montre le changement de régime qui s'opère lorsque l'on passe d'une distance de séparation plus grande que la longueur d'onde à une distance plus petite. A l'échelle macroscopique, c'est-à-dire plus grande que la longueur d'onde de Wien, le rayonnement thermique échangé reste indépendant de la taille du système. Il ne dépend que de la température des corps et de leurs propriétés optiques. Aux échelles sublongueurs d'onde, des termes supplémentaires apparaissent dus à la présence d'ondes évanescentes s'atténuant exponentiellement lorsque l'on s'éloigne de l'interface. On peut comprendre ce phénomène en comprenant qu'aux courtes échelles, chaque élément de volume de la matière se comporte comme un dipôle en créant des champs qui décroissent en $1/kr$ (ondes propagatives), $1/k^2 r^2$ et $1/k^3 r^3$ avec $k = 2\pi/\lambda$. Lorsque $r \ll 1/k$ on observe que les termes de courte portée deviennent prédominants provoquant une augmentation du transfert de chaleur par ces ondes [19].

1.1.2 La convection

En convection, on distingue deux types de régime :

- la convection naturelle
- la convection forcée

L'adimensionnement des principales équations utilisées en convection conduit à deux nombres adimensionnés déterminant le régime dans lequel on se trouve :

- Le nombre de Grashof (Gr) pour la convection naturelle
- Le nombre de Reynolds (Re) pour la convection forcée

définis tels que :

$$Gr = \frac{g\beta\Delta TD^3}{\nu^2} \quad (1.1)$$

$$Re = \frac{uD}{\nu} \quad (1.2)$$

Où D représente une dimension caractéristique du système, ν est la viscosité cinématique du fluide, en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, β est le coefficient de dilatation en K^{-1} et u la vitesse du fluide, en $\text{m}.\text{s}^{-1}$.

On s'aperçoit que plus D est petit, plus ces nombres sont petits. Or pour $Gr < 10$, le régime est considéré comme statique. Le problème de transfert de chaleur se ramène alors à un problème de conduction dans les fluides. De même lorsque le nombre de Reynolds est faible ($Re < 2500$ pour un écoulement classique en conduite cylindrique), l'écoulement est laminaire et le régime de transfert de chaleur par diffusion est pertinent [19].

1.1.3 La conduction

La conduction est décrite classiquement par la loi de Fourier qui relie l'échange de flux au gradient de température et à la conductivité thermique Λ du système étudié par la relation :

$$\phi(\mathbf{r}, t) = -\Lambda \nabla T \quad (1.3)$$

Cette description repose sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local (ETL) et donc sur le fait que les porteurs de chaleur puissent suffisamment interagir pour pouvoir définir localement une température. Il s'agit de savoir si les distances mises en jeu sont grandes ou petites devant le libre parcours moyen des porteurs.

Le nombre de Knudsen permet de définir dans quel régime de transport on se place :

$$Kn = \frac{l}{L} \quad (1.4)$$

Avec : l : le libre parcours moyen (lpm) : distance moyenne parcourue entre deux collisions et L : une longueur caractéristique du système.

Lorsque $Kn \ll 1$; la description spatiale du transfert de chaleur par la loi de Fourier est pertinente : les porteurs de chaleur ont le temps et l'espace pour entrer en collision les uns avec les autres, aux échelles de temps et d'espace caractéristiques du système ; assurant ainsi l'ETL.

En revanche, lorsque $Kn = 1$ ou $Kn \gg 1$; les porteurs de chaleur traversent le système sans interaction. Le régime qui était diffusif est alors dit : balistique. On comprend alors l'importance de la dimension du système lorsqu'on parle de conduction thermique et quelques dimensions caractéristiques deviennent primordiales dans la description des phénomènes telles que :

- le libre parcours moyen des porteurs de chaleur (lpm)
- le temps de collision des porteurs (τ)
- le temps de conduction propre au système (t)
- la profondeur de pénétration (ξ)

Typiquement, le lpm varie de 10 à 100 nm dans les cristaux et τ est de l'ordre de la dizaine de ps.

Il est possible de déterminer, à l'échelle macroscopique, le temps nécessaire pour qu'un solide devienne isotherme. En considérant la diffusivité thermique a d'un système et une longueur L caractéristique de ce système; on peut estimer le temps t nécessaire à sa thermalisation à travers le rapport : L^2/a .

Soit une sphère d'or de diamètre $D = 10$ nm et de diffusivité thermique $a = 130.10^{-6}$ m²/s; on a alors :

$$t = 1\text{ps}$$

Or les différentes expériences montrent qu'une nanoparticule métallique se thermalise en un temps de l'ordre de quelques dizaines de ps [18]. De plus, on remarque avec ce résultat que la thermalisation de la nanoparticule et le temps de collision des porteurs de chaleur sont du même ordre : il y aurait donc thermalisation avant même que les porteurs de chaleur n'aient eu le temps d'entrer en collision.

L'instantanéité de la réponse thermique décrite par la loi de Fourier suggère une réponse immédiate du système à une excitation. Or cette hypothèse n'est plus valable dès que les échelles du système étudié et les échelles mises en jeu dans la description du transfert d'énergie sont du même ordre de grandeur. On voit bien les limites d'application de ces lois quand les échelles mises en jeu dans les échanges d'énergie sont du même ordre de grandeur que les échelles du système étudié. Afin de comprendre et de modéliser les phénomènes observés aux courtes échelles, des techniques de mesure ont été mises au point. Il s'agit de techniques optiques, dont la technique pompe-sonde, que nous présentons par la suite.

1.2 Méthode d'investigation : la technique pompe-sonde

L'observation de phénomènes thermiques aux échelles de temps et d'espace ultra courtes est impossible avec des systèmes classiques tels que les thermocouples. En effet, la taille du système ne permet pas la mise en place d'instrumentation de mesure directe des champs de température. De même, l'échelle de temps ultracourte des phénomènes engendrés implique la

mise en place d'instruments répondant plus vite que les phénomènes observés, soit en-deçà de la picoseconde. Pour comprendre et observer les mécanismes entrant en jeu dans les échanges d'énergie, il est nécessaire de passer par l'investigation des propriétés optiques du système. Ces propriétés sont liées à la température du système. Atteindre l'évolution de température via l'évolution des propriétés optiques d'un système est une solution.

Des techniques optiques ont ainsi été mises en place car elles permettent une mesure sans contact. De plus la longueur de pénétration peut être très courte et elles offrent une grande dynamique temporelle [20]. Ces techniques, dites techniques picosecondes ultra-courtes, ont été créées avec l'apparition des lasers impulsions pico et femtoseconde [21] et ont permis le développement des montages pompe-sonde.

Dans une expérience pompe-sonde, deux faisceaux lasers sont utilisés : la pompe et la sonde. Le premier faisceau, intense, est utilisé comme excitation du système. A son arrivée sur l'échantillon, il chauffe le système étudié. Le second faisceau, la sonde, moins intense, est contrôlé temporellement pour arriver après la pompe sur l'échantillon. Le contrôle du retard de la sonde sur la pompe permet d'obtenir des informations sur l'évolution en temps des propriétés de l'échantillon.

Deux catégories de montages existent : les montages synchrones (ou homodynes) et asynchrones (ou hétérodynes).

1.2.1 La méthode synchrone

Sur les montages synchrones, le retard de la sonde sur la pompe est contrôlé par un rétro-reflecteur. Il s'agit d'un système de trois miroirs en coin de cube montés sur une motorisation, qui se déplace sur un rail de taille variable. En se déplaçant, le coin de cube permet l'augmentation du chemin optique parcouru par la sonde, et donc permet le contrôle de son retard. Pour connaître son évolution par rapport à la pompe, il est nécessaire de connaître la coïncidence : position du coin de cube pour laquelle pompe et sonde parcourent le même chemin. A partir de la coïncidence, dès que le rétroreflecteur recule, la sonde est retardée sur la pompe et son retard est déterminé en fonction de la position du coin de cube et de la vitesse de la lumière. Après l'échantillon, le signal sonde initial est modifié suivant l'état de l'échantillon au moment du passage du faisceau. Soit S_0 le signal sonde initial. Après l'échantillon, le signal détecté par la diode devient :

$$S(t) = S_0 + s(t)$$

où $s(t)$ est la variation du signal sonde induite par l'excitation. Typiquement dans les systèmes nanométriques étudiés ici on a $s(t) \sim 10^{-5}S_0$ [20]. L'information recherchée se trouve noyée dans le signal sonde initial. Pour extraire cette information, un traitement du signal est effectué. La pompe est modulée et les phénomènes énergétiques engendrés par son excitation dans l'échantillon le sont également. L'information contenue par le signal sonde est donc elle aussi modulée et en envoyant le signal détecté sur une détection synchrone réglée sur la fréquence de

modulation de la pompe ; il est possible d'extraire $s(t)$ à $S(t)$.

Les données sont ensuite envoyées et moyennées sur un ordinateur de manière à s'affranchir au mieux du bruit.

Prenons, par exemple, l'évolution du coefficient de réflexion (noté R_0) à la surface d'un échantillon comme indiqué sur la figure 1.2

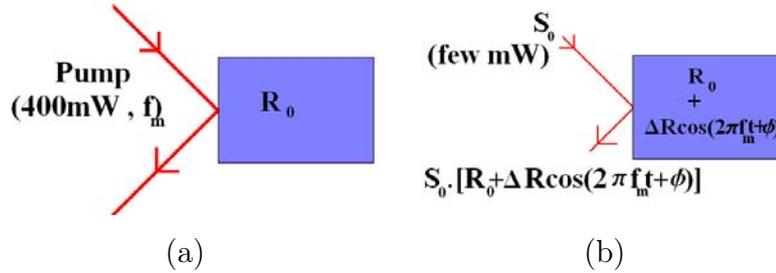


FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement d'une expérience pompe-sonde : a) excitation lumineuse induite par le faisceau pompe modulé à la fréquence f_m et b) signal sonde réfléchi après passage de la pompe

Lorsque l'impulsion pompe atteint la surface de l'échantillon, elle induit une variation du coefficient de réflexion. Cette variation est fonction de la fréquence de modulation de la pompe f_m . Lorsque l'impulsion sonde S_0 est focalisée sur l'échantillon, après passage de la pompe, le faisceau est réfléchi et le signal réfléchi s'écrit :

$$S(t) = S_0 \times R(t) \quad (1.5)$$

où $R(t)$ est un signal périodique de période f_m qui peut donc être décomposé en série de Fourier. Considérant un signal pair et en se limitant au premier ordre du développement en série de Fourier, le signal réfléchi devient donc :

$$S(t) = S_0 \times [R_0 + \Delta R \cos(2\pi f_m t + \phi)] \quad (1.6)$$

Ce signal est détecté par une photodiode puis envoyé vers une détection synchrone permettant d'obtenir l'évolution en temps du coefficient : $\Delta R/R_0$, où ΔR est la variation de réflectivité de l'échantillon.

Malgré leur avantage de coût, les méthodes synchrones présentent de nombreuses limitations. Par exemple, le contrôle du retard de la sonde est géré par la ligne à retard et est donc limité par la taille du rétroreflécteur utilisé. Typiquement, pour une ligne à retard de 25 cm de long, le chemin optique de la sonde est augmenté au mieux de 50 cm par rapport à la pompe. En considérant que la vitesse de la lumière dans l'air est approximativement : $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$, le retard de la sonde sur la pompe ne peut excéder 1,67 ns. Afin d'augmenter le temps de retard du faisceau sonde sur le faisceau pompe, on peut par exemple augmenter la taille de la ligne à retard, ou ajouter des miroirs au bout de la ligne afin d'assurer un passage multiple de la

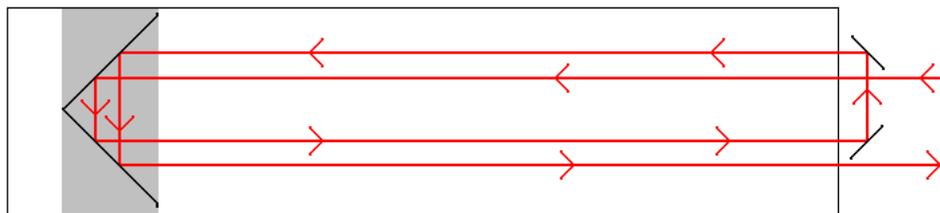


FIGURE 1.3 – Schéma d'une ligne à retard avec passage multiple du faisceau sonde dans le coin de cube

lumière dans le miroir en coin de cube comme indiqué sur la figure 1.3.

De même, le bruit généré par l'instrumentation mise en place (issu par exemple des vibrations mécaniques de la ligne à retard) nécessite de faire un grand nombre d'expériences et de moyenner ensuite les données. Cela entraîne des expériences longues (pouvant aller jusqu'à plusieurs heures) durant lesquelles la stabilité du laser et la reproductibilité des mesures ne sont pas pleinement garanties.

David G. Cahill [22] propose de comparer les parties réelles et imaginaires des signaux détectés afin de mieux interpréter les signaux extraits de la détection synchrone et de réduire le bruit inhérent aux montages synchrones. Le signal $S(t)$ extrait de la détection est composé d'une partie réelle et d'une partie imaginaire tel que :

$$S(t) = Re[S(t)] + iIm[S(t)] \quad (1.7)$$

Les parties réelles et imaginaires du signal extrait sont affectées du même facteur lorsque le recouvrement des faisceaux pompe et sonde varie. Ainsi en utilisant le rapport $Re[S(t)]/Im[S(t)]$, on s'affranchit de ce facteur. Par exemple, en modifiant volontairement le recouvrement des faisceaux pompe et sonde de manière à diminuer de 50% l'amplitude du signal extrait de la détection, la modification du rapport $Re[S(t)]/Im[S(t)]$ est elle inférieure à 5% [22]. On obtient alors une méthode plus robuste pour déterminer, par exemple, la conductivité thermique ou la résistance thermique d'interface d'un film mince. Pour cela on utilise un modèle numérique dans lequel les paramètres recherchés sont laissés libres et on optimise la comparaison des rapports $Re[S(t)]/Im[S(t)]$ expérimentaux et numériques [23][24].

1.2.2 La méthode asynchrone

L'interprétation du signal détecté est la difficulté première des montages pompe-sonde. Concernant les méthodes homodynes, le signal de la détection synchrone est souvent "pollué" par différents artefacts : résidus de pompe, mauvais recouvrement des faisceaux pompe et sonde... Afin de s'affranchir au mieux de ces artefacts, les techniques asynchrones ont été développées.

La méthode asynchrone, contrairement à la méthode précédente, n'utilise pas de ligne à retard et dans la plupart des cas, ni modulation ni détection synchrone. Il est cependant possible

d'ajouter une modulation et une détection synchrone à un montage en configuration hétérodyne afin d'améliorer le rapport *Signal/Bruit* [25].

Le retard de la sonde sur la pompe est réalisé grâce à un montage en parallèle de deux lasers impulsionnels dont les taux de répétition sont très proches. En introduisant un léger décalage sur le taux de répétition d'un des deux lasers, on obtient un décalage entre les impulsions.

Soient : F_p et F_s les fréquences des lasers pompe et sonde respectivement, et $\Delta F = F_s - F_p$ le décalage en fréquence des deux lasers. Classiquement on trouve : $\Delta F \sim 500$ Hz. Sur la figure 1.5 on peut voir un schéma d'un montage pompe-sonde en configuration asynchrone et la figure 1.4 représente les principaux signaux en configuration synchrone.

Les deux lasers lancent une première impulsion synchrone. Pour les impulsions suivantes, sachant que le taux de répétition des deux lasers est légèrement différent, la sonde est en retard sur la pompe. Outre le fait que cette technique permet de s'affranchir du bruit inhérent à la technique homodyne (vibrations mécaniques de la ligne à retard...), l'échantillonnage en configuration asynchrone est beaucoup plus rapide et permet d'atteindre des temps de relaxation plus importants qu'avec une technique synchrone. Sur la première méthode présentée, l'observation des phénomènes thermiques n'excède pas 1.67 ns (pour une ligne à retard de 25 cm de long). Avec une technique hétérodyne, le temps de retard est limité par la période de répétition du laser soit 12 ns si les lasers ont un taux de répétition de 80 MHz. En effet, le décalage en fréquence des deux lasers permet le contrôle du retard de la sonde sur la pompe mais également le contrôle de la vitesse d'acquisition. Le signal détecté dans cette configuration est exprimé par le produit de deux signaux avec deux périodes légèrement différentes. Ainsi, la période T_d du signal détecté $S(t)$ est le plus petit multiple commun de T_p et $T_s = T_p + \Delta T$ où T_p , T_s et ΔT représentent : la période du signal pompe, la période du signal sonde et le décalage des périodes entre les deux lasers respectivement. On trouve alors :

$$T_d = \Delta T \left(\frac{T_p}{\Delta T} \right) \left(\frac{T_p}{\Delta T} + 1 \right) = \frac{T_p(T_p + \Delta T)}{\Delta T} = \frac{1}{\Delta F} \quad (1.8)$$

Avec un décalage en fréquence de l'ordre de 500 Hz, la période du signal détecté est donc de l'ordre de 2 ms. En configuration synchrone, la durée d'un échantillonnage est de l'ordre de 30 s, soit 15000 fois plus long. Le tableau 1.1 compare les caractéristiques principales des deux montages. Alors qu'une expérience de thermoreflectance en configuration hétérodyne permet l'acquisition de 15000 moyennes en 30 s, la configuration homodyne nécessite 5 jours d'expérimentation. Le tableau précédent ne fait pas état du rapport *Signal/Bruit*. Hélène Michel et Gilles Pernot rapportent dans leurs thèses une comparaison de ce rapport pour les deux configurations [26] [27]. Pour un rapport *Signal/Bruit* identique pour les deux montages, la configuration synchrone nécessite 145 moyennes (soit 4350 s pour une vitesse de chariot de 10 mm.s⁻¹, soit 1h20 min) contre 2.10⁵ moyennes (~ 7 minutes) en configuration asynchrone.

En configuration asynchrone certaines informations sont cependant perdues si on ne module pas le signal pompe. Si le système étudié n'a pas atteint son équilibre avant l'arrivée de l'impulsion suivante, la réponse mesurée est alors la somme de toutes les réponses de toutes les impulsions

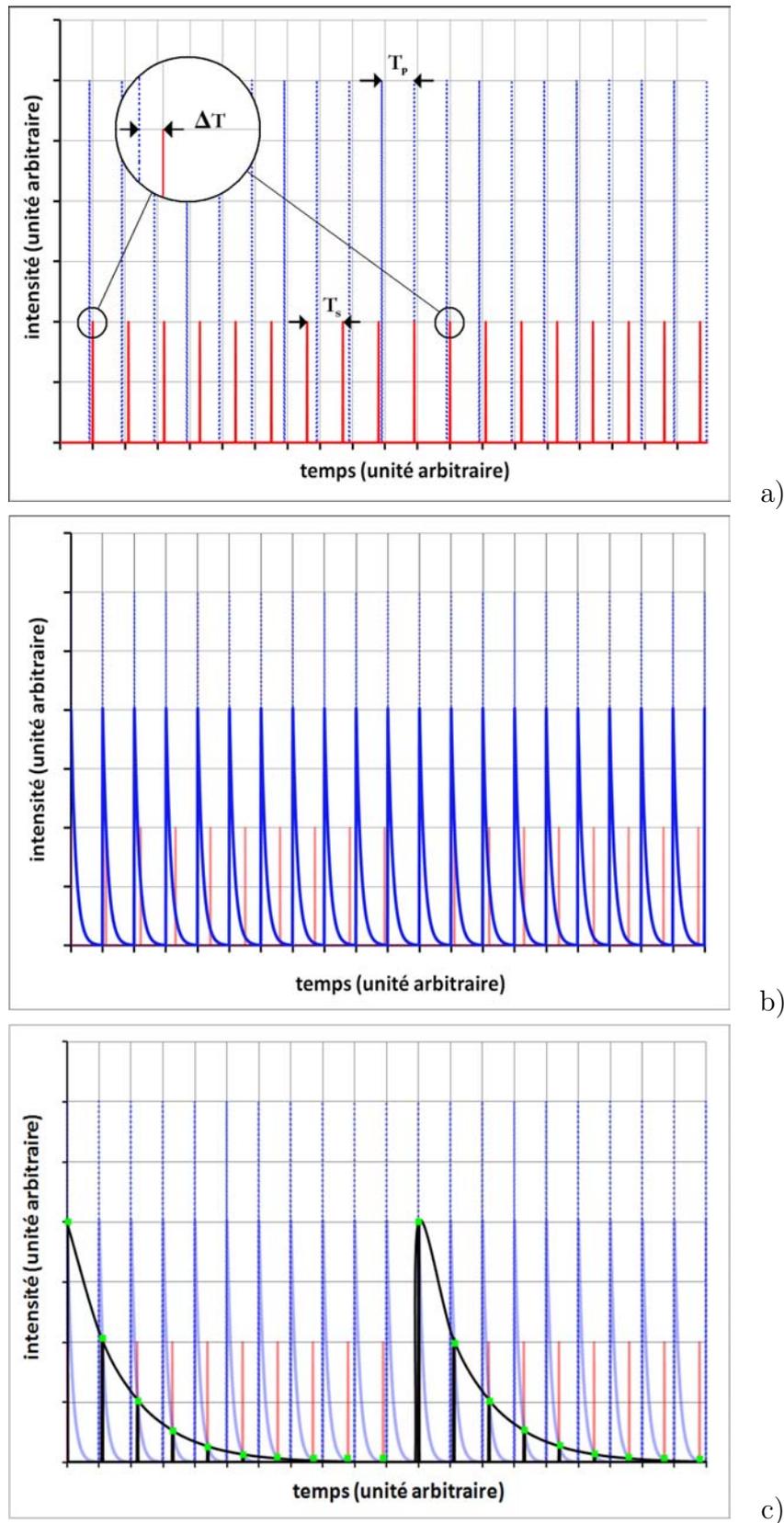


FIGURE 1.4 – Représentation de l'échantillonnage en configuration asynchrone : a) : train d'impulsions pompe (tirets bleus) et sonde (courbe rouge), b) : décroissance thermique schématisée (courbe bleue) pouvant correspondre à une variation relative de réflectivité ou de transmittivité et c) : signal détecté par la photodiode (courbe noire)

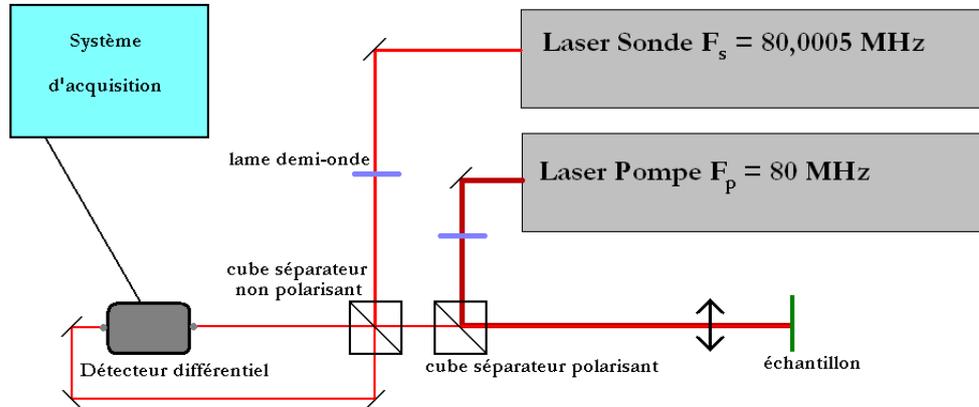


FIGURE 1.5 – Schéma d'un banc de thermoréflexance en configuration asynchrone

caractéristiques	notation	valeur (synchrone)	valeur (asynchrone)	unité
fréquence pompe	F_p	80	80	MHz
fréquence sonde	F_s	80	80,0005	MHz
durée impulsions	τ	~ 100	~ 100	fs
décalage fréquence	ΔF	/	500	Hz
nombre de points par acquisition	n	~ 1000	~ 100000	/
durée d'une acquisition	T_d	30	0,002	s
durée de 15000 acquisitions	T_{md}	$4,5 \cdot 10^5$	30	s

TABLE 1.1 – Comparaison des caractéristiques des montages synchrones et asynchrones

précédentes. Cet effet cumulatif conduit à une perte d'information si on sonde la réponse du matériau à la même fréquence que la source d'excitation. En effet, dans le domaine fréquentiel, l'excitation est un peigne de Dirac de période F . La réponse thermique du matériau est donc mesurée tous les kF (où k est un entier). Il y a donc une perte d'information entre deux fréquences adjacentes kF et $(k + 1)F$. En ajoutant une modulation f_m et en faisant varier cette modulation de manière à avoir : $0 \leq f_m \leq F$, on retrouve l'information perdue. On ajoute alors au montage 1.5 un modulateur acousto-optique et une détection synchrone pour récupérer le signal souhaité [25].

1.3 Propriétés optiques et physiques des métaux nobles à l'échelle du nanomètre

Dans l'étude réalisée, la mesure directe de température n'étant pas possible, nous nous appuyons sur l'évolution des propriétés optiques des échantillons pour connaître leur évolution thermique.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'or et à l'argent massif afin de comprendre ce qui gouverne leurs propriétés optiques. Dans un second temps nous étudierons de plus près les phénomènes mis en jeu lorsque l'échelle du système se réduit au nanomètre.

1.3.1 Structure en bandes de l'or et de l'argent

Les métaux nobles tels que l'or et l'argent sont constitués d'une structure de bandes électroniques assez similaire. Ces bandes sont constituées d'une part : d'un ensemble de bandes formé à partir des états électroniques des gaz rares qui se situent avant les métaux nobles dans la classification périodique des éléments, et d'autre part de cinq bandes remplies issues des orbitales d et une bande sp à moitié remplie.

Les bandes d sont celles d'énergie les moins élevées et sont appelées bandes de valence. La bande sp est la bande de conduction, d'énergie plus importante, partiellement remplie.

Dans cette étude, le domaine optique considéré se situe dans le proche infra-rouge, à 800 nm (longueurs d'onde de travail) et correspond à des photons d'énergie $E=1.55$ eV. En examinant attentivement la structure en bandes de l'or calculée par N.E. Christensen et al [28] figure 1.6, on s'aperçoit que les photons visibles et proches IR ne peuvent exciter que les électrons des bandes de valence et de conduction. Ce sont donc les bandes d et sp qui gouvernent la réponse optique de l'or et de l'argent dans le domaine spectral de notre étude.

1.3.2 Propriétés optiques des nano-objets

Lorsque la taille des objets diminue, leurs propriétés optiques peuvent être affectées : un changement de couleur peut être, par exemple, observé. L'or et l'argent, dans leur état massif,

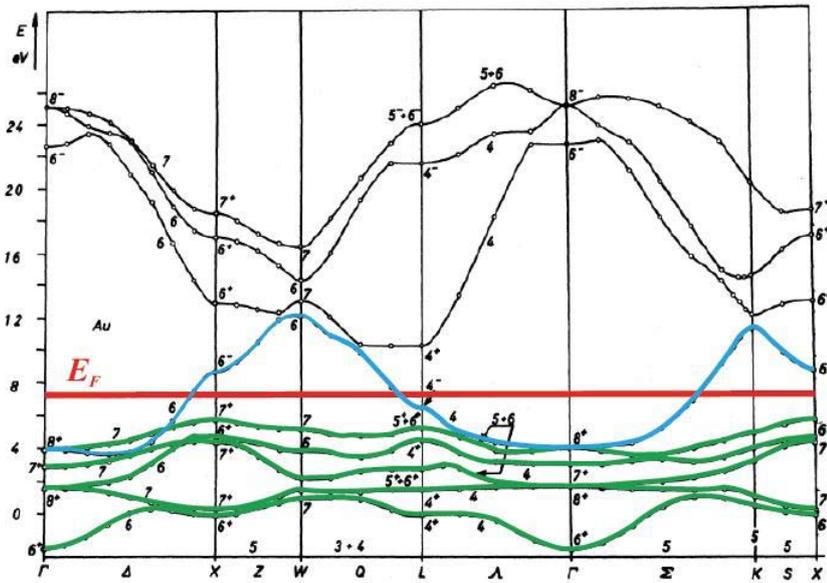


FIGURE 1.6 – Structure de bandes de l'or. En vert correspondent les bandes de valence et en bleu la bande de conduction. L'énergie du niveau de Fermi est représentée en rouge [28]

sont de couleur jaune et grise respectivement. Or, lorsque ces métaux sont réduits à l'échelle du nanomètre, un changement de couleur se produit, indiquant l'apparition de propriétés optiques spécifiques [29]-[30]. De même, le changement de forme ou de taille d'une nanoparticule d'or peut entraîner un changement de couleur comme le montre la figure 1.7. Ces changements de propriétés optiques aux échelles nanométriques (modifications du coefficient d'absorption) sont dus à un phénomène électronique résonnant dans une particule : la résonance plasmon de surface.

1.3.3 La Résonance Plasmon de Surface

Les propriétés optiques des métaux sont liées au comportement des électrons de conduction. Lorsque la taille des particules considérées est petite devant la longueur d'onde de la lumière incidente (typiquement ici $d \ll \lambda$ où d représente le diamètre d'une nanoparticule et λ la longueur d'onde de la lumière induite), tous les électrons de la nanoparticule sont soumis à un même champ électromagnétique. Ces électrons oscillent alors de manière collective et en phase, créant un dipôle oscillant à l'échelle de la nanoparticule.

L'oscillation collective des électrons de conduction, sous l'action du champ électromagnétique, entraîne un pic d'absorption dans la réponse optique du nano-composite. Ce phénomène est appelé résonance plasmon de surface (RPS). Il traduit l'effet du confinement diélectrique qui modifie les propriétés optiques du métal.

Considérons une sphère métallique de rayon $r \ll \lambda$, où λ est la longueur de l'onde incidente, de fonction diélectrique complexe :

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = [n(\omega) + i\kappa(\omega)]^2 \quad (1.9)$$



FIGURE 1.7 – Couleur de l’or à l’échelle du nanomètre : en rouge à gauche, solution contenant des nanoparticules d’or sphériques de 15 nm de diamètre; en violet solution identique mais contenant des particules agglomérées entre elles; et en bleu solution contenant des nanobâtonnets d’or de 5 nm [31]

Avec : $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ respectivement les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du métal; $n(\omega)$ et $\kappa(\omega)$ respectivement l’indice de réfraction réel et le coefficient d’extinction du milieu considéré tels que :

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (1.10)$$

Avec \tilde{n} le coefficient de réfraction complexe du milieu.

Soit ϵ_d la constante diélectrique de la matrice entourant la nanoparticule de métal. ϵ_d est réelle puisque la matrice est transparente dans le domaine spectral auquel nous travaillons. Soit E_0 un champ électromagnétique appliqué à une nanoparticule comme indiqué sur la figure 1.8.

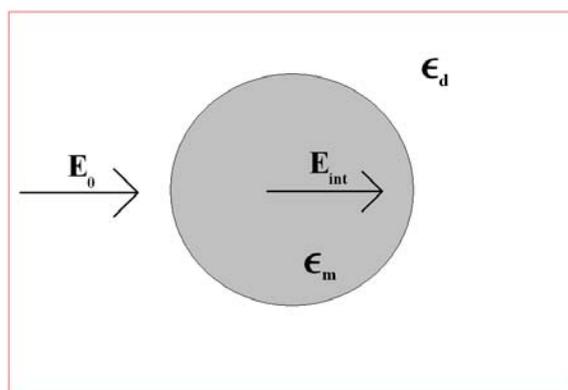


FIGURE 1.8 – Polarisation d’une nanoparticule sphérique sous l’action d’un champ électromagnétique.

Le champ E_0 appliqué entraîne la polarisation de la sphère métallique et il apparaît un champ dépolarisant. La résultante du champ appliqué et du champ dépolarisant donne le champ électrique interne E_{int} de la sphère métallique. Les charges positives et négatives situées de part

et d'autre de la particules, sont vues comme un dipôle à l'extérieur de la sphère, de moment dipolaire :

$$p = 4\pi r^3 \epsilon_0 \epsilon_d \times \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \times E_0 \quad (1.11)$$

Le champ électrique interne s'exprime également en fonction du champ appliqué :

$$E_{int} = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \times E_0 \quad (1.12)$$

E_{int} est maximal quand : $|\epsilon_m + 2\epsilon_d|$ est minimum

Soit pour : $\{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d\}^2 + \epsilon_2^2(\omega)$ minimum.

Si $\epsilon_2(\omega)$ varie peu avec la pulsation ω , et si $\epsilon_2(\omega) \ll 1$, alors la condition de résonance est satisfaite pour $\omega = \omega_{RPS}$ telle que :

$$\epsilon_1(\omega_{RPS}) = -2\epsilon_d(\omega_{RPS}) \quad (1.13)$$

Dans notre cas, la taille des particules contenues dans la matrice est petite, l'extinction de la lumière est principalement due à l'absorption dipolaire. Si de plus, la fraction volumique V de métal est suffisamment faible (quelques pourcents), alors le coefficient d'absorption caractérisant le milieu composite est donné par [32] :

$$\alpha(\omega) = \frac{9V\omega}{c} \times \frac{\epsilon_d^{3/2}(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d(\omega)\}^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (1.14)$$

D'où, à la résonance :

$$\alpha(\omega_{RPS}) = \frac{9V\omega_{RPS}}{c} \times \frac{\epsilon_d^{3/2}(\omega_{RPS})}{\epsilon_2(\omega_{RPS})} \quad (1.15)$$

A la résonance plasmon, l'absorption est donc maximale [33].

La position spectrale de la résonance plasmon de surface ainsi que son amplitude sont dépendantes de la taille des particules considérées [34] (voir figure 1.9), de leur forme [35] (voir figure 1.9), de leur organisation [36], du métal utilisé [37] ainsi que du milieu environnant les particules [38][39].

Dans le cas de nanoparticules de métaux nobles contenues dans un milieu diélectrique, la position spectrale de la résonance plasmon de surface se trouve dans le domaine du visible.

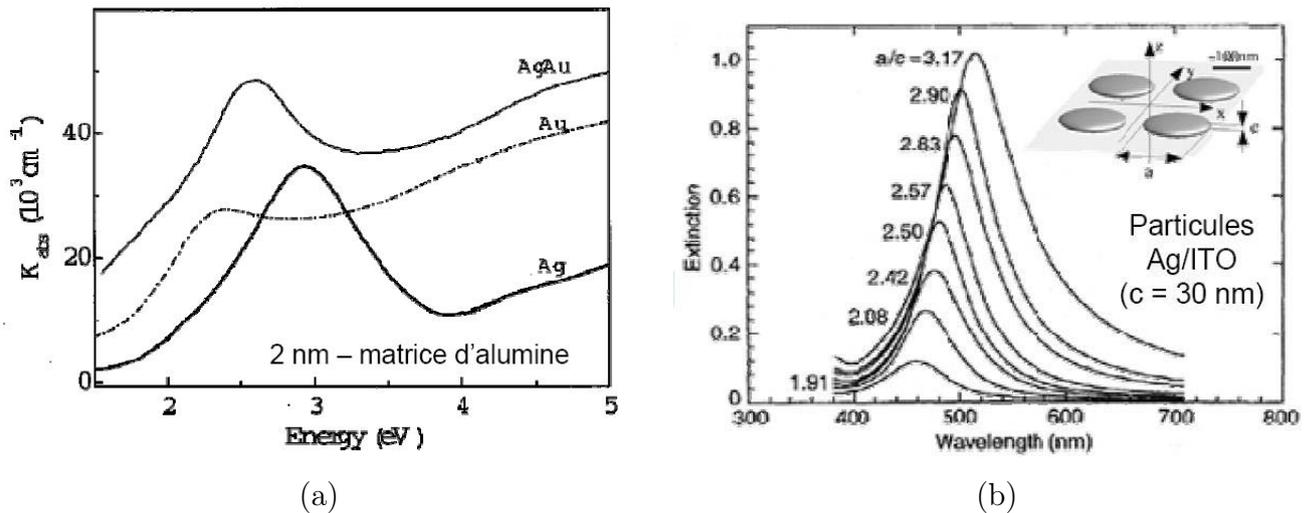


FIGURE 1.9 – Modification des propriétés optiques des nanocomposites en fonction (a) du métal utilisé [37] et (b) de la forme des particules [35]

Les propriétés optiques et thermiques¹, des nano-objets étudiés sont donc fortement dépendantes des différents paramètres structuraux des échantillons qui sont décrits par la suite.

1.4 Transfert de chaleur à l'échelle du nanomètre : mécanismes et mise en équations

Dans cette étude, deux types d'échantillons ont été étudiés : des films minces métalliques et des nanocomposites de particules de métaux nobles en matrices diélectriques.

Les phénomènes de transfert d'énergie ayant lieu dans les films minces métalliques ont des échelles de temps typiques plus longues et les niveaux de signaux sont supérieurs à ceux mesurés dans le cas de nanocomposites : *nanoparticules métalliques + matrice diélectrique*. Par exemple, en 1986, *C.A.Paddock* et *G.L.Esley* rapportent, pour des films minces métalliques de 60 à 500 nm d'épaisseur, des variations de réflectivité de l'ordre de 10^{-4} [40]. Sachant que les variations de réflectivité attendues pour des effets thermiques sont typiquement de 10^{-6} à 10^{-4} [20], les niveaux des signaux mesurés sur des films minces sont donc les plus élevés et sont ainsi plus faciles à détecter. Nous avons donc commencé cette étude avec un film mince de 100 nm d'aluminium sur un substrat de silicium.

Nous exposons ici les mécanismes de transfert d'énergie pour les deux types d'échantillons étudiés : film mince et nanocomposites.

1. Le lien entre propriétés optiques et thermiques sera expliqué dans la partie suivante et dans le chapitre 4 du manuscrit

1.4.1 Cas des films minces

A l'échelle nanométrique, les phénomènes de transfert d'énergie sont étudiés grâce à l'évolution des propriétés optiques d'un échantillon soumis à une excitation lumineuse par un laser en régime impulsif. Dans le cas des films minces métalliques, l'impulsion lumineuse de pompe est absorbée. Cette absorption est confinée en surface dans un volume caractérisé par la profondeur de pénétration optique. L'énergie est d'abord communiquée aux électrons dans ce volume. Ces électrons chauds se thermalisent et transfèrent leur énergie aux phonons en quelques picosecondes. La chaleur générée se diffuse ensuite à travers l'échantillon.

Prenons le cas d'un film mince de 100 nm d'aluminium. Ici, c'est la variation de la réflectivité ΔR qui permet d'évaluer les variations de température.

Lorsque l'impulsion pompe atteint l'échantillon, la réflectivité R du film considéré, varie de $\Delta R(t)$ car les constantes optiques du film sont modifiées par la propagation de l'énergie. La présence d'un gradient thermique induit un gradient de la constante diélectrique du milieu tel que $\epsilon(z, t) = \epsilon + \Delta\epsilon(z, t)$ et on a :

$$\Delta n(z, t) = \frac{\partial n}{\partial T} T(z, t) \quad (1.16)$$

$$\Delta \kappa(z, t) = \frac{\partial \kappa}{\partial T} T(z, t) \quad (1.17)$$

où :

T représente la température du film en fonction du temps et de la distance dans le film

$\Delta n(z, t)$ représente la variation de la partie réelle du coefficient de réfraction complexe \tilde{n} du film

$\Delta \kappa(z, t)$ représente la variation de la partie imaginaire du coefficient de réfraction complexe \tilde{n} du film.

Pour calculer le changement de réflectivité dû au gradient de température, on résout les équations de Maxwell dans le film lorsque les propriétés optiques varient avec la position. On trouve alors [41][42][20] :

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \int_0^\infty f(z) \cdot \Delta T(z, t) dz \quad (1.18)$$

avec : $f(z)$ la fonction de sensibilité optique telle que :

$$f(z) = f_0 \cdot \left[\frac{\partial n}{\partial T} \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda_0} nz - \phi\right) + \frac{\partial \kappa}{\partial T} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda_0} nz - \phi\right) \right] e^{-\frac{z}{\xi}} \quad (1.19)$$

et :

$$f_0 = \frac{16\pi}{\lambda_0} \times \frac{[n^2(n^2 + \kappa^2 - 1)^2 + \kappa^2(n^2 + \kappa^2 + 1)^2]^{1/2}}{[(n + 1)^2 + \kappa^2]^2} \quad (1.20)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{\kappa^2(n^2 + \kappa^2 + 1)}{\kappa^2(n^2 + \kappa^2 - 1)} \right] \quad (1.21)$$

où : $\tilde{n} = n + i\kappa$, λ_0 la longueur d'onde de la sonde et $\xi = \frac{\lambda_0}{4\pi\kappa}$.

Lorsque la profondeur de pénétration ξ est faible devant l'épaisseur du film métallique, l'énergie

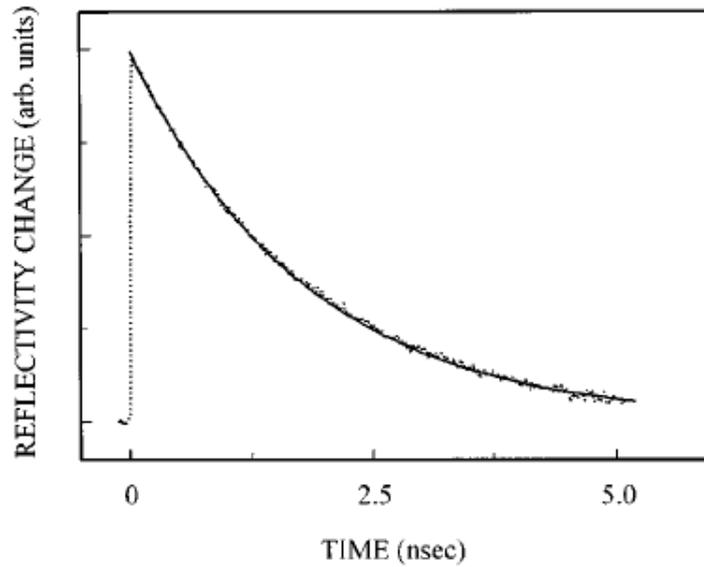


FIGURE 1.10 – Changement de réflectivité en fonction du retard pompe sonde par thermoréflexance en configuration homodyne sur un film de 36 nm d'épaisseur d'aluminium (courbe en pointillé) et modélisation par une décroissance exponentielle (courbe en trait plein)[44]

lumineuse est entièrement absorbée par le film, les bornes de l'intégrale dans 1.18 peuvent être limitées à l'épaisseur du métal. De plus, le temps caractéristique de diffusion thermique dans le métal est très court (inférieur à 30 ps pour un film d'aluminium de 100 nm d'épaisseur [43]). La température au sein du film est alors homogène :

$$\Delta T_{film}(z, t) \propto \Delta T_{film}(z = 0, t) \quad (1.22)$$

Dans l'équation 1.18, le terme de température ne dépend plus que de t et l'intégrale contenant la fonction de sensibilité ne dépend pas du temps. La variation relative à la réflectivité peut alors être réécrite sous la forme :

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \Theta \cdot \Delta T_{film}(t) \quad (1.23)$$

Avec Θ défini comme le coefficient de thermoréflexivité. Il dépend notamment des propriétés thermo-optiques du métal ainsi que des faisceaux pompe et sonde.

On peut voir sur les figures 1.10 et 1.11, quelques résultats expérimentaux et numériques extraits de [44] et [45] respectivement. Les courbes représentent la variation de la réflectivité en fonction du retard du faisceau sonde par rapport au faisceau pompe obtenue sur des montages en configuration homodyne.

Sur la figure 1.10 sont présentés les résultats obtenus sur un film d'aluminium de 36 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de diamant. La courbe en pointillé est obtenue expérimentalement, celle en trait plein est obtenue en modélisant la variation de réflectivité par une fonction exponentielle.

Les courbes sur la figure 1.11 représentent la variation de réflectivité en fonction du temps

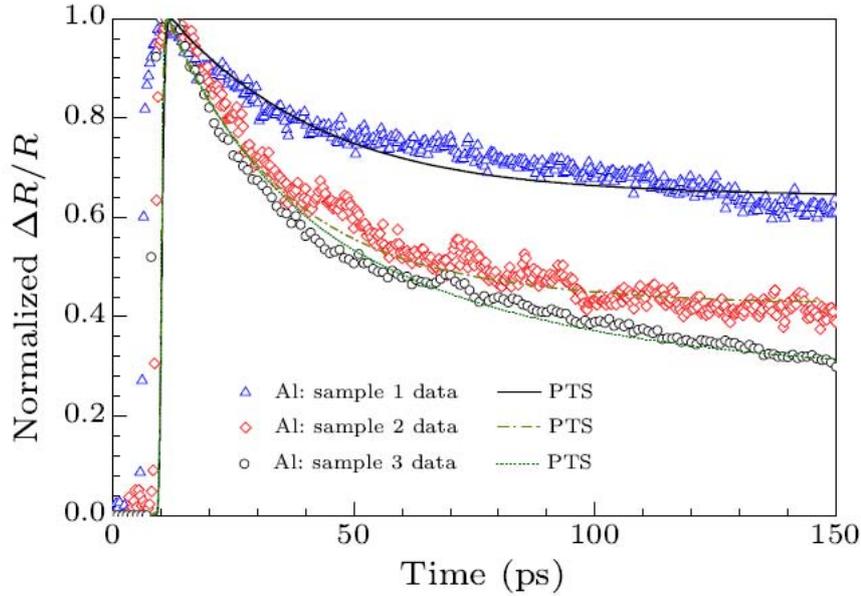


FIGURE 1.11 – Courbes expérimentales (triangles bleus, losanges rouges et cercles noirs) et modélisées (traits pleins noirs, verts et bleus) normalisées obtenues pour des films d'aluminium de 52 nm, 103 nm et 198 nm respectivement sur un substrat de silicium [45].

pour trois échantillons de film d'aluminium d'épaisseur différente déposés sur un substrat de silicium. Les courbes en triangles bleus, losanges rouges et cercles noirs sont les résultats expérimentaux. Les courbes en trait plein sont obtenues en utilisant un modèle à deux températures (PTS model : parabolic two-step model) prenant en compte la température des électrons et la température du réseau métallique. En effet, les échanges d'énergie dans le films sont gouvernés par deux mécanismes principaux : absorption de l'énergie par les électrons puis relaxation vers le réseau métallique. Les échanges d'énergie entre les électrons et le réseau sont alors décrits par deux équations couplées [46][47] :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [\Lambda_e(T_e, T_l) \frac{\partial T_e}{\partial z}] - G(T_e - T_l) + P_{abs}(t) \quad (1.24)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(T_e - T_l) \quad (1.25)$$

Avec : C_e et C_l les chaleurs spécifiques du bain d'électrons et du réseau métallique respectivement, G la constante de couplage électrons-phonons, P_{abs} la puissance absorbée due à l'impulsion pompe, T_e et T_l les températures associées respectivement aux électrons et au réseau et enfin, Λ_e la conductivité thermique effective des électrons.

Le modèle PTS utilisé pour les résultats figure 1.11 est basé sur ces équations.

1.4.2 Cas des nanoparticules

On s'intéresse ici à des nanoparticules de métaux nobles (or et argent) immergées dans des milieux diélectriques de différentes natures (alumine, nitrure de bore, nitrure de silicium

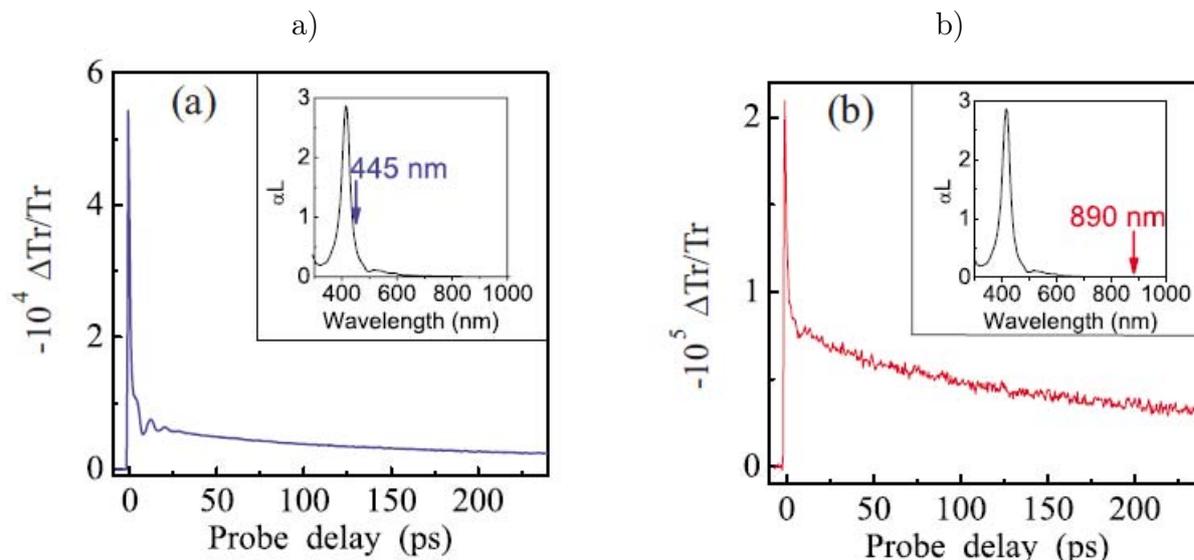


FIGURE 1.12 – Évolution du coefficient de transmission en fonction du retard du faisceau sonde sur le faisceau pompe en configuration homodyne sur un échantillon de nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre incluses dans un verre (composé de 50% de BaO et 50% de P_2O_5) pour différentes longueurs d'onde λ_s de sonde : a) : $\lambda_s = 445$ nm et b) : $\lambda_s = 890$ nm [48]

et oxyde d'yttrium)². Pour ce type d'échantillons, il est possible d'accéder à l'évolution des coefficients de transmission ou de réflexion car les échantillons ne sont pas opaques.

Considérons le cas d'une nanoparticule métallique sphérique unique plongée dans un milieu diélectrique infini et soumise à une impulsion lumineuse laser.

Pour décrire les phénomènes entrant en jeu, plusieurs températures interviennent : la température des électrons, la température du réseau métallique et la température du milieu hôte.

Lorsque l'impulsion laser interagit avec la nanoparticule, les électrons dans un volume caractérisé par la profondeur de pénétration optique, absorbent les photons. La distribution des électrons est alors hors équilibre et ne peut plus être décrite par une température interne : on parle de régime athermal. Les interactions électrons-électrons conduisent alors à la thermalisation à température T_e du bain électronique. Cette température est atteinte très rapidement (quelques centaines de femtosecondes). Sachant que la durée des impulsions est de l'ordre de la centaine de femtoseconde, on peut considérer que l'équilibre interne du gaz d'électrons est atteint instantanément.

L'énergie absorbée est ensuite transférée vers le réseau métallique via les interactions électrons-phonons. La thermalisation de la particule métallique se fait en quelques picosecondes. Puis l'énergie est transférée de la nanoparticule vers la matrice diélectrique en plusieurs dizaines de picosecondes. Dans le cas des nanocomposites (nanoparticules + matrice diélectrique), deux types de modélisation des phénomènes de transfert d'énergie font référence dans la littérature : les modèles à deux et à trois températures.

2. Les métaux et milieux hôtes énoncés ici sont ceux utilisés au cours de cette étude mais il existe dans la littérature des résultats pour des nanocomposites de natures différentes

Dans le premier cas, on ne considère que la température de la particule et la température de la matrice. Dans le modèle à trois températures, la température de la particule est décrite par une température du gaz d'électrons et une température du réseau métallique.

Les phénomènes thermiques responsables des modifications optiques des métaux nobles sont schématisés sur la figure 1.13.

a) Le modèle à trois températures :

Considérons une nanoparticule unique d'or plongée dans une matrice diélectrique. Nous avons vu précédemment que l'énergie transférée au sein de l'échantillon peut se décomposer en trois étapes :

- * absorption de l'impulsion laser par les électrons
- * transmission de l'énergie au réseau métallique
- * diffusion de la chaleur de la particule vers la matrice

Les deux premières étapes sont décrites par des équations similaires à celles obtenues pour les films et décrivent les phénomènes de transfert d'énergie au sein du métal. Considérant un terme source $P_{abs}(t)$ correspondant à la puissance du faisceau laser pompe absorbée par les électrons, la première étape du transfert d'énergie s'écrit [49] [50] :

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e - T_l) + P_{abs}(t) \quad (1.26)$$

Avec : C_e la chaleur spécifique du bain d'électrons, G la constante de couplage électrons-phonons, et en négligeant ∇T_e

En supposant un contact parfait entre la particule et la matrice, c'est-à-dire en ne supposant aucune résistance thermique de contact, la deuxième étape peut être décrite en considérant les contributions du couplage électrons-phonons et du transfert de chaleur vers la matrice à l'interface, de la façon suivante :

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(T_e - T_l) + \frac{S}{V} \Lambda_m \times \frac{\partial T_m}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (1.27)$$

Avec : C_l la chaleur spécifique du métal, S/V le rapport surface sur volume de la particule, Λ_m la conductivité thermique de la matrice.

La diffusion de chaleur dans le milieu environnant obéit à l'équation qui dans le système de coordonnées sphériques s'écrit [51] :

$$\frac{\partial T_m}{\partial t} = D_m \times \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_m}{\partial r} \right) \quad (1.28)$$

Où : D_m représente la constante de diffusion de chaleur de la matrice. Le couplage de ces trois équations permet de décrire l'ensemble des phénomènes électroniques et thermiques ayant lieu depuis l'absorption de l'impulsion lumineuse jusqu'au refroidissement de l'échantillon. Ces phénomènes sont reportés sur les courbes expérimentales 1.12³. Le pic à $t = 0$ représente

3. Les courbes expérimentales représentent la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps de retard de la sonde sur la pompe. Comme pour la variation relative du coefficient de réflexion décrite

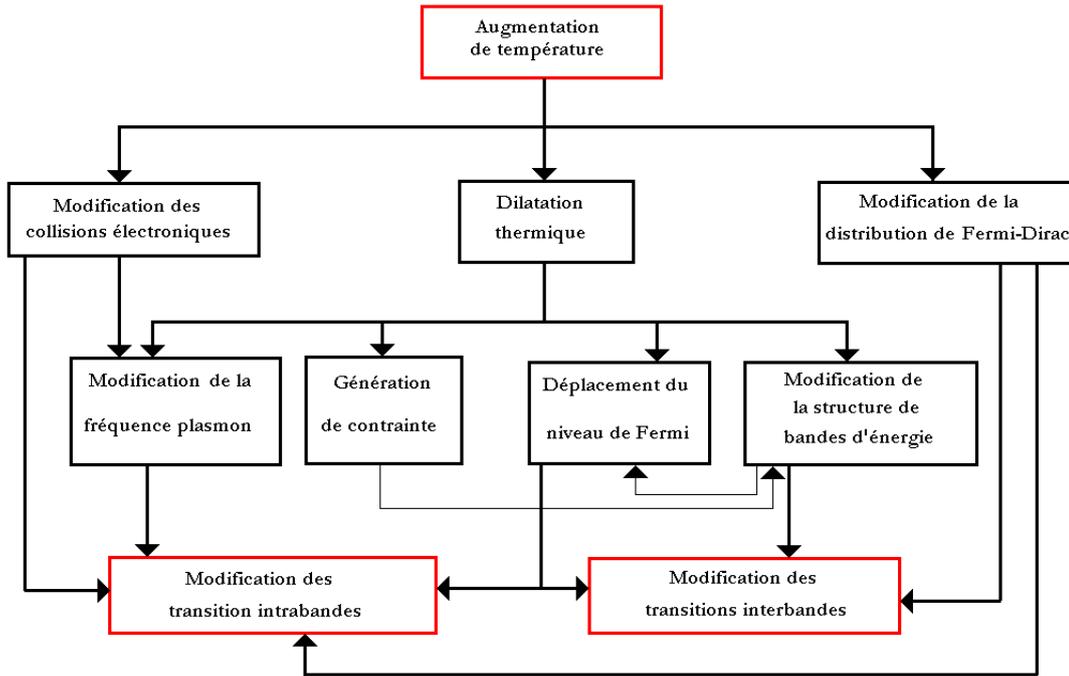


FIGURE 1.13 – Schéma des différents effets thermiques conduisant à une modification des propriétés optiques dans le cas de métaux nobles [52]

l'absorption de la lumière : c'est la montée en température du gaz d'électrons. Les 10 à 20 premières picosecondes représentent les interactions électrons-électrons et électrons-phonons qui conduisent à la thermalisation de la particule. On note la présence d'oscillations durant cette période qui correspondent à un phénomène de dilatation de la particule. Ces oscillations sont couramment appelées : *respirations* de la particule [48]. On voit bien alors que les premiers instants représentent à la fois des phénomènes thermiques et électroniques. La décroissance observée après les premières picosecondes quant à elle, reflète uniquement le transfert de chaleur de la particule vers la matrice. Ainsi, pour la description des phénomènes thermiques, il semble judicieux de ne s'intéresser qu'aux phénomènes ayant lieu après les 40 premières picosecondes.

b) Le modèle à deux températures :

Le modèle à deux températures permet de coupler deux équations décrivant la partie thermique uniquement. Ces équations font intervenir les températures de la particule (T_p) et de la matrice (T_m) ainsi que la résistance thermique de contact, dont le rôle est prédominant dans le transfert d'énergie entre particule et matrice [48]. La température de la particule T_p est le résultat de la thermalisation des électrons à température T_e et du réseau à température T_l dans

dans le cas des films minces (voir paragraphe 1.4.1), il existe un lien entre la température et la variation relative du coefficient de transmission. Les équations permettant de relier le coefficient de transmission et la température seront décrites dans un prochain chapitre.

chaque particule. On a alors :

$$\frac{\partial T_p(t)}{\partial t} = \frac{-3G_{th}}{RC_p} \times [T_p(t) - T_m(R, t)] \quad (1.29)$$

$$C_m \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial t} = \Lambda_m \times \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r T_m(r, t)] \quad (1.30)$$

Avec : C_m et C_p les chaleurs spécifiques de la matrice et de la particule respectivement, G_{th} la conductance thermique d'interface, R le rayon de la particule et Λ_m la conductivité thermique de la matrice, T_p et T_m les températures respectivement de la particule et de la matrice.

L'équation 1.29 décrit les transferts de chaleur entre la particule et la matrice, en prenant en compte la résistance thermique rencontrée à l'interface. L'équation 1.30 quant à elle décrit la diffusion de chaleur au sein du milieu diélectrique. On considère ici une particule thermalisée, à température T_p qui transfère son énergie au milieu hôte à température T_m comme schématisé sur la figure 1.14 où la résistance thermique d'interface est schématisée par un cercle noir représentant l'interface particule-matrice.

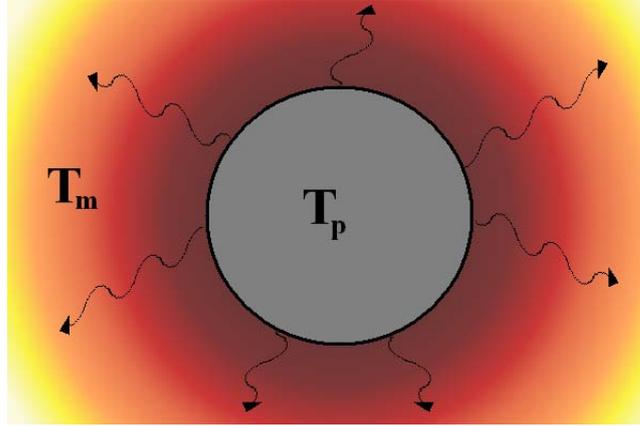


FIGURE 1.14 – Schéma de la diffusion de chaleur d'une nanoparticule métallique (de température T_p) vers un milieu diélectrique (de température T_m). Le cercle noir schématise la résistance thermique de contact à l'interface des deux milieux.

1.5 Conclusion

A l'échelle du nanomètre, les phénomènes de relaxation thermique engendrés par l'absorption d'un faisceau de lumière continuent d'obéir aux lois connues à l'échelle macroscopique (loi de Fourier) mais dépendent du régime temporel.

Nous avons vu (paragraphe 1.4.1) qu'il existe un lien entre les propriétés optiques et thermiques de nanocomposites. Nous nous proposons ici de déterminer l'impact de la structure et de la morphologie de nanocomposites sur leur réponse optique à une impulsion lumineuse.

Le montage expérimental de thermoreflectance en configuration homodyne est décrit dans le chapitre suivant. Les échantillons : composition, forme des particules, propriétés optiques... seront décrits dans le chapitre 3.

Chapitre 2

Mise en place d'une expérience pompe-sonde

Au chapitre précédent, il a été vu que la mesure directe de température n'était pas possible sur les échantillons étudiés, en raison des temps de réponse trop longs des dispositifs classiques de mesure. Le montage pompe-sonde réalisé permet la mesure des propriétés optiques des échantillons, liées à la température du nano-objet.

Le banc expérimental que j'ai mis en place au laboratoire fonctionne en mode synchrone, bien que les méthodes asynchrones soient meilleures en qualité de signal et en temps de manipulation. Les montages synchrones restent très utilisés en raison de leur moindre coût (ils n'utilisent qu'un seul laser).

La principale difficulté rencontrée lors des mesures est liée au bruit. En effet les signaux recherchés sont très faibles comparés aux signaux initiaux, typiquement pour une mesure en réflexion [20] :

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = 10^{-5} \quad (2.1)$$

De manière à obtenir le meilleur rapport signal/bruit, un travail important a été réalisé sur :

- * le montage : choix des composants électroniques, choix des optiques, géométrie mise en place...
- * les réglages de l'expérience : longueur d'onde de travail, puissance des faisceaux pompe et sonde, fréquence de modulation...
- * les paramètres des essais : temps d'intégration, nombre de balayages, le traitement du signal...

Ces choix vont être détaillés par la suite.

2.1 Le montage

Afin de mesurer l'évolution des propriétés thermiques de différents échantillons quelles que soient leur opacité ou leur nature, le banc expérimental réalisé permet les mesures de transmis-

sion et de réflexion.

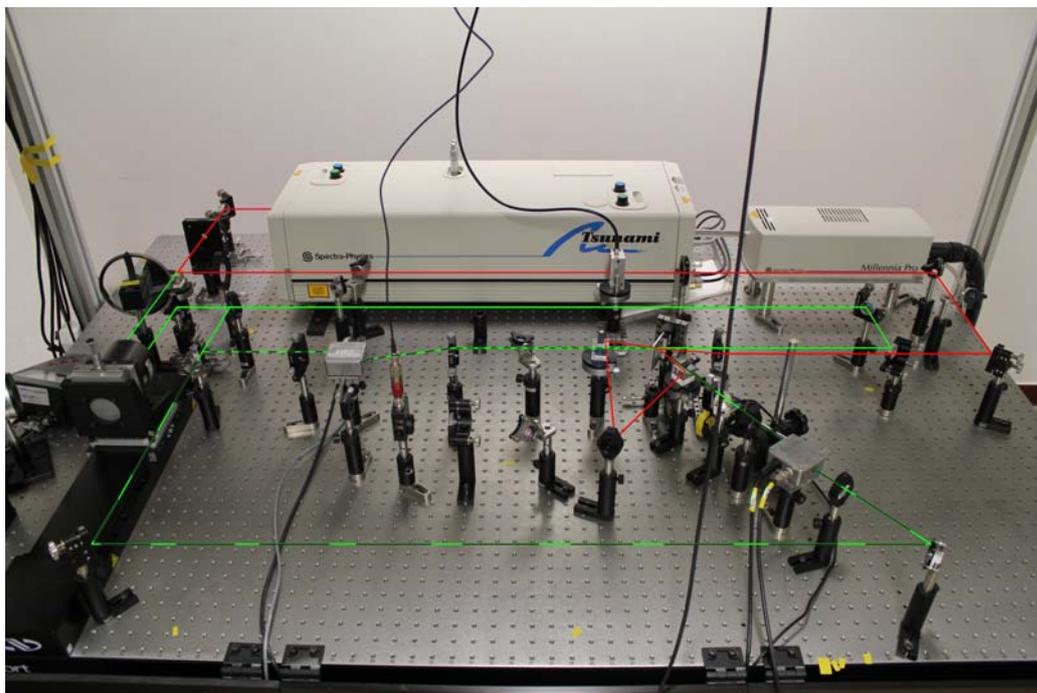


FIGURE 2.1 – Schéma du trajet des faisceaux pompe et sonde

La photographie 2.1 montre le montage expérimental mis en place. A la sortie de la cavité laser, le faisceau est séparé en deux parties : pompe (représentée en rouge sur la photographie 2.1) et sonde (représentée en vert sur la photographie 2.1). La pompe, intense, est modulée et envoyée sur l'échantillon. La sonde, moins intense et non modulée, est retardée par rapport au faisceau pompe, par une ligne à retard et, après passage dans diverses optiques, est focalisée sur l'échantillon au même endroit que la pompe. Le contrôle du retard temporel de la sonde par rapport à la pompe, permet d'obtenir les informations sur les phénomènes de relaxation résultant de l'excitation imposée par la pompe sur l'échantillon. Deux photodiodes sont placées après l'échantillon, pour détecter le signal sonde, lorsque celui-ci est soit transmis (chemin optique vert à petits pointillés noirs sur la photographie 2.1), soit réfléchi (chemin optique vert à traits noirs sur la photographie 2.1).

2.1.1 Les composants électroniques

La technique pompe-sonde est beaucoup utilisée dans les domaines de l'optique et de l'acoustique car elle permet d'accéder à des phénomènes situés aux courtes échelles de temps et d'espace. Nous détaillerons ici les différents composants électroniques intervenant dans la chaîne d'excitation des échantillons et de détection des phénomènes thermiques.

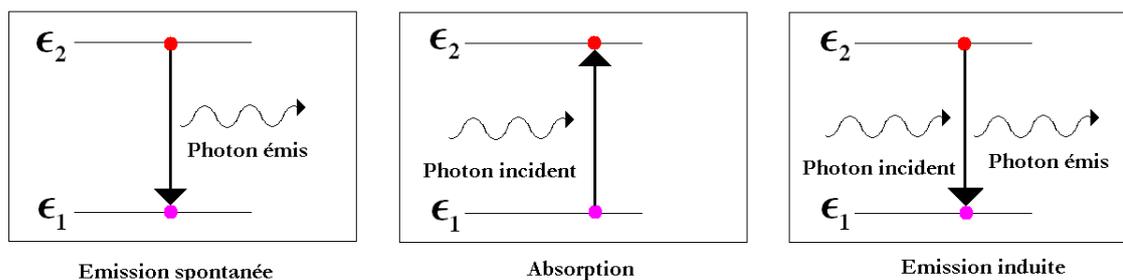


FIGURE 2.2 – Représentation des trois types de transition entre deux niveaux atomiques

a) Le Laser

L'émission de lumière résulte de la transition des atomes d'un niveau d'énergie vers un niveau d'énergie plus faible. Il existe trois types de transition entre deux niveaux atomiques (figure 2.2) [53][54] :

- * l'émission spontanée : un atome d'énergie ϵ_2 cède spontanément l'énergie $\epsilon_2 - \epsilon_1$ en émettant un photon.
- * l'absorption : lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau constitué de deux niveaux d'énergie, elle cède de l'énergie aux atomes qui passent du niveau d'énergie le plus bas au niveau d'énergie supérieure en absorbant un photon : l'onde s'amortit.
- * l'émission induite : émission d'une onde stimulée ou induite par l'onde incidente. Les ondes ainsi émises ont les mêmes propriétés que l'onde incidente : contrairement à l'émission spontanée, l'émission stimulée est cohérente.

En considérant une onde électromagnétique de fréquence ν se propageant dans un matériau à deux niveaux d'énergie ϵ_1 et ϵ_2 , dans la direction \mathbf{z} ; son intensité peut s'écrire :

$$I = I_0 \exp(-\mu z)$$

et μ représente le coefficient d'atténuation. Soient N_1 et N_2 le nombre d'atomes pouvant absorber un photon et, respectivement, émettre un photon. Le coefficient d'atténuation étant proportionnel à $(N_1 - N_2)$, en inversant les populations atomiques ($N_2 > N_1$) alors μ est négatif. A l'équilibre thermodynamique, $N_2/N_1 = \exp[(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(k_b T)]$, μ est donc positif. Dans le cas où le coefficient d'atténuation est négatif, le milieu est dit actif et amplificateur et on a : $I > I_0 > 0$.

L'inversion de population est généralement réalisée grâce à une opération de pompage optique : des atomes sont excités à un troisième niveau d'énergie ϵ_3 de manière à avoir : $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3$. Les atomes excités dans le troisième niveau se dés excitent vers le deuxième niveau. Lorsque le taux d'émission spontanée est plus important du niveau 3 vers le niveau 2 que du niveau 2 vers le niveau 1 alors il y a inversion de population et $N_2 > N_1$.

Le montage mis en place fonctionne avec un laser impulsif Ti :Saphir, à milieu amplificateur solide composé d'un cristal de saphir dopé aux ions Ti^{3+} . L'inversion de population est réalisée

grâce au pompage d'un laser continu solide à semi-conducteur Nd :YVO₄, qui émet dans le vert à 532 nm. Le milieu amplificateur est constitué d'ions Ti³⁺ qui possèdent une structure énergétique à quatre niveaux comme le montre la figure 2.3 permettant l'amplification de la lumière.

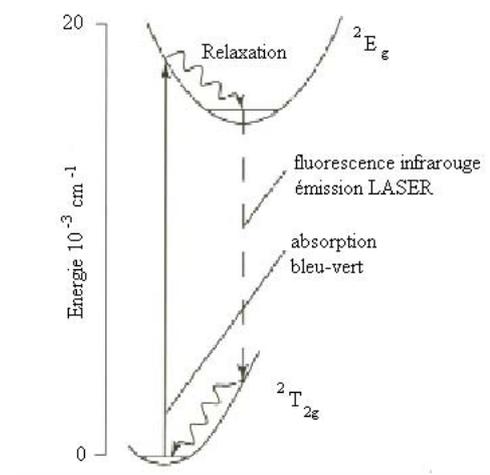


FIGURE 2.3 – Absorption et émission des ions Ti³⁺ dilués dans une matrice de saphir [55]

La longueur de la cavité du laser étant de 1,8 m, le taux de répétition des impulsions est de 82 MHz et leur durée est de l'ordre de 150 fs. Les longueurs d'onde accessibles se situent dans le visible et le proche infra-rouge entre 690 et 1064 nm. Afin d'obtenir une puissance de sortie et une durée d'impulsion optimales, la longueur d'onde du laser a été centrée autour de 810 nm [55]. Le faisceau en sortie de cavité, possède une largeur spectrale de 40 nm. La génération d'impulsions est assurée par le blocage de modes par effet Kerr [56].

La propagation de la lumière dans un milieu optique d'indice de réfraction non-linéaire conduit à un phénomène d'auto-focalisation [57] appelé effet Kerr. Cet effet Kerr implique de légers changements dans le profil spatial d'intensité lumineuse dans la cavité laser. La modulation d'amplitude induite par auto-focalisation simule l'action d'un absorbant saturable ultra-rapide, privilégiant le mode impulsionnel, jusqu'à la subfemtoseconde, au détriment du continu.

b) Diodes

Les photodiodes sont des composants essentiels des montages de type pompe-sonde. Il est nécessaire de bien comprendre leur fonctionnement afin de mettre en place les détecteurs les plus adaptés aux signaux observés.

Plusieurs types de photodiodes sont couramment utilisés : les diodes à avalanche, les détecteurs ultra-rapides, des détecteurs à polarisation inversée... Les puissances des faisceaux de pompe et de sonde sont de plusieurs dizaines de milliwatts, et l'énergie contenue dans une impulsion laser est de l'ordre de 12 nJ. Les détecteurs utilisés doivent supporter de telles puissances et de telles intensités.

Les photodiodes utilisées supportent les conditions expérimentales du montage pompe-sonde.

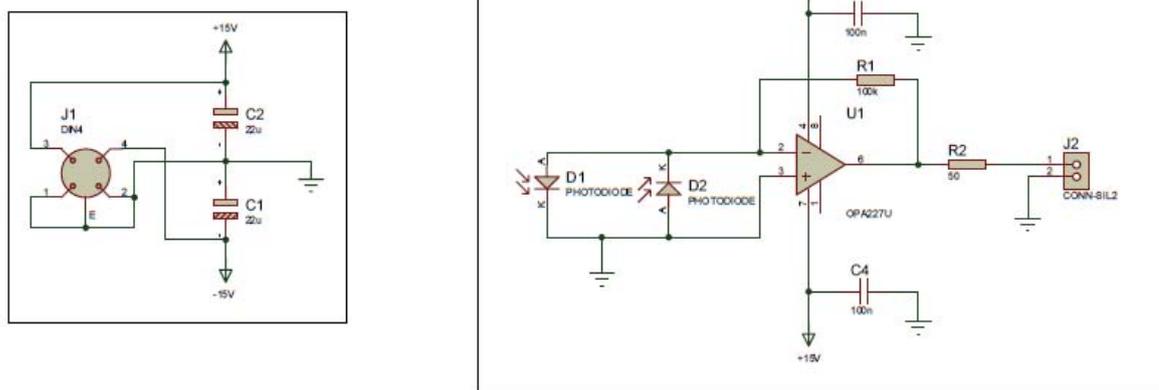


FIGURE 2.4 – Schéma du montage électronique des détecteurs utilisés sur l'expérience pompe-sonde

Les détecteurs, fabriqués au laboratoire, comportent chacun deux diodes fonctionnent en différentiel (voir schéma du montage électronique figure 2.4). Nous expliquerons dans un prochain paragraphe les avantages de tels montages.

c) La modulation

La plus grande difficulté rencontrée dans la mesure de phénomènes ultra-courts réside dans la présence de bruit permanent. Ce bruit est très important aux basses fréquences : fluctuations de l'air, vibrations mécaniques... Pour obtenir le signal que l'on souhaite, on module le signal d'excitation et on utilise un amplificateur à détection synchrone.

La pompe est modulée soit mécaniquement, soit par un modulateur acousto-optique. Le signal sonde est ensuite détecté puis transmis à une détection synchrone qui filtre le signal d'entrée pour ne traiter que la réponse à la modulation de la pompe.

Les systèmes mécaniques sont simples à mettre en place et peu coûteux comme les choppers, ou modulateurs mécaniques. Ils permettent d'atteindre des fréquences de modulation de plusieurs dizaines de kilohertz mais génèrent du bruit et sont peu stables.

Les systèmes de modulation acousto-optiques (MAO) présentent de nombreux avantages. Ils sont plus stables que les modulateurs mécaniques, et permettent d'atteindre des fréquences de modulation allant jusqu'au mégahertz. Un courant électrique est envoyé sur le milieu piézo-électrique et génère un réseau d'ondes acoustiques, à une fréquence de l'ordre de la centaine de mégahertz, qui se propagent dans un cristal (Telenium). Le réseau est lui-même modulé à la fréquence de travail choisie. Lorsque l'angle du faisceau pompe obéit à la condition de Bragg, le faisceau est diffracté en plusieurs ordres. Le faisceau initial, l'ordre zéro, sort du MAO sans être diffracté et sans être modulé, que le réseau acoustique soit présent ou non, l'ordre zéro est toujours présent. Les ordres suivants sont eux diffractés suivant plusieurs angles et la puissance du faisceau initial est distribuée sur tous les ordres : environ 90 % sur l'ordre 1 et le reste de la puissance sur les ordres suivants. Le principe de fonctionnement d'un modulateur

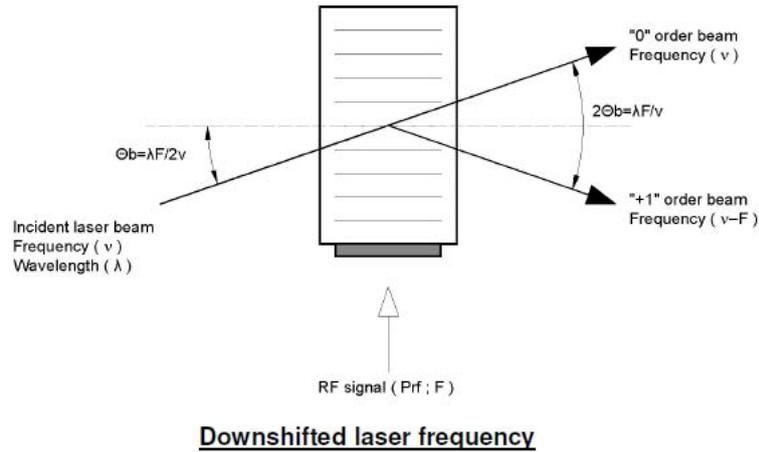


FIGURE 2.5 – Principe de fonctionnement d'un modulateur acousto-optique [58]

acousto-optique est expliqué sur la figure 2.5 [58]. En reliant le modulateur acousto-optique à un générateur de fonctions, il est possible de choisir la forme du signal de modulation, son amplitude et sa fréquence. Ainsi, lorsque l'on choisit une modulation créneau, avec une amplitude de 5 V a une fréquence f , on obtient un train d'impulsions modulé comme montré sur la figure 2.6.

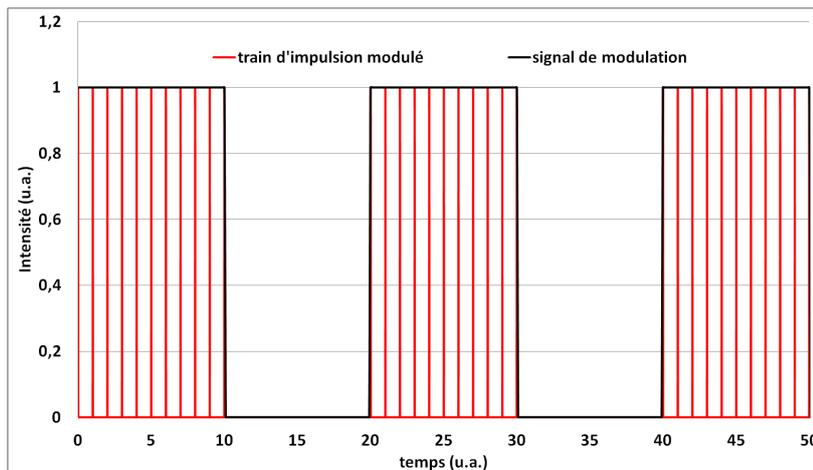


FIGURE 2.6 – Représentation du train d'impulsions pompes en sortie de modulateur acousto-optique pour une modulation en créneau

d) La détection synchrone

La détection synchrone, ou "lock-in amplifier" en anglais, mesure un signal alternatif et délivre, en sortie, une tension continue proportionnelle à l'amplitude du signal d'entrée. Il permet d'extraire un signal noyé dans du bruit. En modulant le faisceau pompe, l'excitation est modulée. La réponse que l'on cherche à détecter, à cette excitation, est donc également modulée. En indiquant à la détection synchrone la fréquence de modulation comme fréquence de référence, il est alors possible de ne récupérer que les signaux à cette fréquence.

Soit $S(t)$ le signal atteignant la photodiode, tel que :

$$S(t) = s(t) + b(t)$$

Où $b(t)$ représente le bruit.

En passant dans l'espace spectral, nous avons :

$$S(\nu) = s(\nu) + b(\nu)$$

Si $S(t)$ est paire, on a alors :

$$S(t) = 2 \times \int_0^{\infty} S(\nu) \times \cos(2\pi\nu t) d\nu \quad (2.2)$$

Soit ν_0 la fréquence de modulation du modulateur acousto-optique. Le signal que l'on cherche à détecter peut donc s'écrire : $s(t) = s_0 \cos 2\pi\nu_0 t$.

La détection synchrone va permettre d'atteindre, pour la fréquence de modulation choisie, les largeurs de bande obtenues par un simple filtrage passe-bas. Le signal de la détection synchrone est alors :

$$S_{DS}(t) = A \times \cos(2\pi\nu_0 t) \times S(t) \quad (2.3)$$

$$S_{DS}(t) = 2 \times A \times \cos(2\pi\nu_0 t) \times \int_0^{\infty} S(\nu) \times \cos(2\pi\nu t) d\nu \quad (2.4)$$

En intégrant sur un intervalle de temps Δt on obtient :

$$S_{DS}(\nu) = \int_{-\frac{\Delta t}{2}}^{\frac{\Delta t}{2}} S_{DS}(t) dt = \int_{-\frac{\Delta t}{2}}^{\frac{\Delta t}{2}} [2A \cos(2\pi\nu_0 t) \times \int_0^{\infty} S(\nu) \times \cos(2\pi\nu t) d\nu] dt \quad (2.5)$$

En faisant les hypothèses suivantes :

$$\frac{1}{\Delta t} \ll \nu_0$$

$$\frac{1}{\Delta t} \ll \nu$$

$$S(\nu) = s(\nu) + b(\nu) = s\delta(\nu - \nu_0) + b(\nu)$$

$$\nu_0 > 0$$

Nous arrivons au résultat suivant :

$$S_{DS} = \Delta t A \frac{\sin(\pi(\nu - \nu_0)\Delta t)}{\pi(\nu - \nu_0)\Delta t} \quad (2.6)$$

L'amplitude A à la fréquence ν est transmise avec un coefficient dont la valeur devient vite petite dès que $(\nu - \nu_0)$ est plus grande que $1/\Delta t$. Des constantes de temps Δt de plusieurs secondes conduisent à des largeurs spectrales de la fonction de transfert inférieures à 1 Htz : plus le temps d'intégration utilisé sera grand, plus la largeur de la bande passante du filtre sera étroite. On remarque ainsi qu'en utilisant un temps d'intégration suffisamment grand, il est possible de s'affranchir du bruit et d'extraire plus facilement le signal désiré. Le signal en sortie de détection sera donc d'autant moins bruité que le temps d'intégration sera grand [59].

e) La ligne à retard

La ligne à retard est composée d'une translation mécanisée automatisée sur laquelle se trouve un système de trois miroirs en coin de cube sur motorisation qui se déplace le long de la translation. La ligne à retard est reliée à un appareil permettant le contrôle du déplacement (en espace et en temps) du coin de cube, permettant ainsi le contrôle du retard temporel de la sonde sur la pompe, figure 2.7.

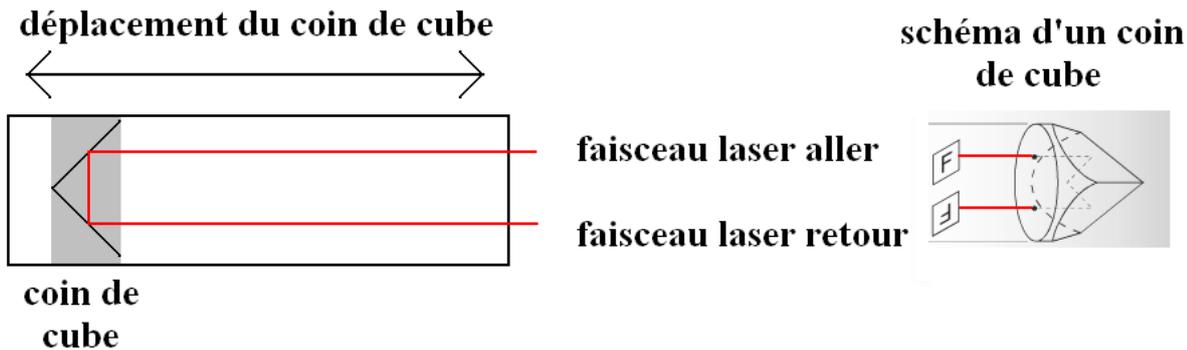


FIGURE 2.7 – Schéma d'une ligne à retard et du système de miroirs en coin de cube

Connaissant la vitesse de la lumière dans l'air, et connaissant la longueur du rail de translation ; sur ce type de montage il est possible d'accéder à un retard sonde sur pompe de 1.67ns. La ligne à retard et la détection synchrone sont configurées de manière à assurer le départ des mesures avec le déclenchement du mouvement du coin de cube. Cette liaison permet d'optimiser le temps d'acquisition des données.

2.1.2 Les optiques

a) Le système cube séparateur polarisant et lame demi-onde

Les cubes séparateurs polarisants sont constitués de deux prismes taillés dans un matériau uniaxe, et sont utilisés pour séparer un faisceau de lumière incidente en deux faisceaux polarisés rectilignement et de directions orthogonales [53].

La répartition de puissance entre les deux faisceaux en sortie de cube obéit à la loi de Malus, c'est-à-dire que l'intensité des faisceaux est proportionnelle au carré du cosinus de l'angle entre l'axe de polarisation du faisceau incident et l'axe de polarisation de sortie. La lame demi-onde est constituée d'un matériau biréfringent qui introduit un déphasage de π entre les deux axes du matériau. Une onde polarisée rectilignement arrivant en incidence normale sur une lame demi-onde ressort polarisée rectilignement avec son axe de polarisation qui a tourné par rapport à la direction de la polarisation incidente. L'angle de rotation de l'axe est égal à $\pi - 2\alpha$ où α est l'angle entre l'axe de polarisation de l'onde incidente avec l'axe lent de la lame. Ainsi, en cumulant les effets d'une lame demi-onde et d'un cube séparateur polarisant, on peut

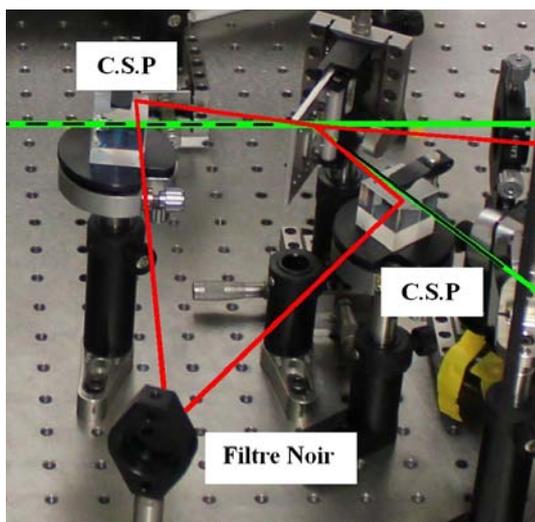


FIGURE 2.9 – Schéma de l’extinction du faisceau pompe grâce à un filtre noir après passage dans l’échantillon

contrôler l’intensité des deux faisceaux en sortie du système comme indiqué sur la figure 2.8. Le contrôle des polarisations sur les faisceaux pompe (champ électrique \mathbf{E} perpendiculaire au plan de la table optique) et sonde (\mathbf{E} parallèle au plan de la table optique) permet de faciliter la détection du signal sonde en bloquant l’arrivée de tout faisceau dont le champ électrique serait perpendiculaire au plan de la table optique.

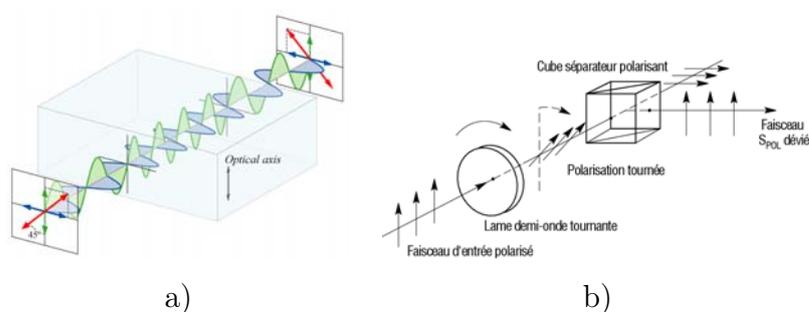


FIGURE 2.8 – a) Principe de fonctionnement d’une lame demi-onde et b) Effets cumulés d’une lame demi-onde et d’un cube séparateur polarisant

b) Les polariseurs

Pompe et sonde ayant des polarisations croisées, il est possible de ne détecter que la sonde en choisissant de ne laisser passer que la lumière de même polarisation au niveau du détecteur. Pour cela on a choisi ici de mettre des cubes séparateurs polarisant (CSP) juste après l’échantillon. Les faisceaux pompe et sonde, lorsqu’ils pénètrent dans le CSP, sont séparés suivant leur polarisation. Il est donc possible d’éteindre la pompe en la renvoyant sur un filtre noir et de ne laisser passer que la sonde vers les détecteurs. La figure 2.9 montre la partie du montage (photo 2.1) où se fait l’extinction du faisceau pompe grâce au filtre noir.

c) Les filtres

Sur le montage expérimental, plusieurs filtres ont été placés afin de contrôler ponctuellement les intensités des faisceaux pompe et sonde. L'intensité de la sonde est source de saturation des détecteurs si elle est trop importante. Suivant les échantillons utilisés, réflectivité et transmissivité diffèrent. Ainsi pour deux échantillons différents, le signal sonde transmis ou réfléchi ne sera pas de même intensité. De manière à solliciter tous les échantillons de la même manière, il est important de ne pas modifier l'intensité de la pompe entre deux expériences. Cependant, il est nécessaire d'avoir un contrôle sur l'intensité de la sonde de manière à ne pas saturer les détecteurs. Pour ne pas avoir à modifier l'intensité de la pompe tout en jouant sur l'intensité de la sonde, une densité optique variable a été mise en place sur le trajet de la sonde, juste après la séparation du laser en deux faisceaux. Il est ainsi possible de modifier l'intensité du faisceau sonde pour ne pas saturer les détecteurs sans changer les caractéristiques du faisceau pompe, donc de la source d'excitation, assurant ainsi la similitude des expériences.

Un filtre noir est positionné en fin de montage après les cubes séparateurs polarisants. Il permet d'éteindre le faisceau pompe après passage sur l'échantillon. De cette manière, le faisceau pompe est éliminé du montage et ne vient pas "bruiter" le signal détecté par les diodes.

2.1.3 La géométrie

a) Montage en détection différentielle

Afin de s'affranchir au mieux du bruit on utilise des montages en détection différentielle. Le signal que l'on cherche à détecter étant très faible (de l'ordre de 10^{-5}), on utilise des détecteurs différentiels qui permettent de soustraire le signal sonde avant échantillon au signal après échantillon, réduisant ainsi le rapport signal sur bruit.

L'idée est de réaliser un détecteur à deux diodes montées en série et en sens inverse (voir schéma figure 2.10). La première diode reçoit le signal sonde initial, n'ayant subi aucune perturbation due à l'excitation pompe sur l'échantillon. La seconde diode quant à elle, récupère la sonde après passage sur ou à travers l'échantillon afin de mesurer le changement de propriété optique modulé à la fréquence de modulation de la pompe. Les diodes étant montées en sens inverses, le signal extrait du détecteur est le résultat de la différence entre les deux signaux détectés. On peut ainsi soustraire le signal sonde initial au signal sonde contenant l'information sur l'évolution thermique.

b) Le montage en coïncidence

Le montage en coïncidence est utilisé pour trouver avec précision la coïncidence des faisceaux pompe et sonde, c'est-à-dire le point sur la course du rétroreflecteur pour lequel pompe et sonde parcourent le même chemin optique. Il a été vu dans le premier chapitre qu'une des limitations des montages synchrones est la dimension de la translation mécanique utilisée pour le contrôle

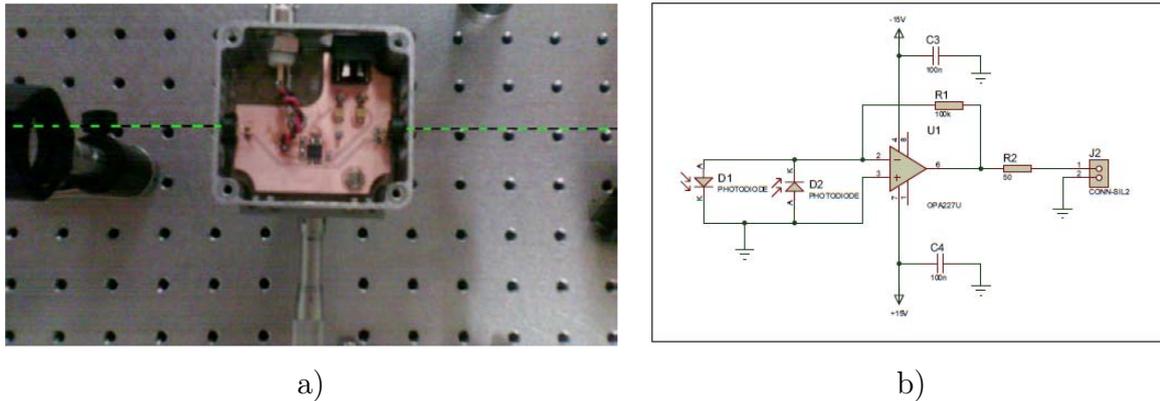


FIGURE 2.10 – a) Photographie d’un détecteur différentiel et b) Schéma du montage électronique des détecteurs différentiels

du retard temporel de la sonde sur la pompe. Pour des raisons d’encombrement, la translation ne peut être trop imposante. Avec un unique miroir en coin de cube et une translation classique (de longueur 25 cm), il n’est pas possible d’accéder à des informations allant au-delà de 1,67 ns sur la relaxation thermique. Afin d’optimiser l’utilisation d’une ligne à retard, il est important de réaliser un montage permettant d’accéder à un maximum d’informations. Dans notre cas, il est donc nécessaire de réaliser un montage expérimental de manière à maximiser le retard de la sonde sur la pompe. Pour cela, le point de coïncidence des deux faisceaux doit se trouver en tout début de ligne à retard.

L’utilisation d’un cristal doubleur de fréquence permet de trouver avec précision le point de coïncidence, et ainsi d’optimiser le positionnement des optiques de manière à régler la coïncidence en début de ligne à retard.

Fonctionnement d’un cristal doubleur de fréquence :

Soit une onde électromagnétique de pulsation ω . Son interaction avec un matériau non-linéaire, tel qu’un cristal doubleur, fait apparaître une onde supplémentaire de pulsation égale au double de la pulsation de l’onde incidente [53]. En considérant une onde de longueur d’onde $\lambda = 810$ nm, après passage dans un cristal doubleur, deux ondes se superposent, de longueur d’onde respective : $\lambda_1 = 810$ nm et $\lambda_2 = \lambda_1 / 2 = 405$ nm. De plus, lorsque deux faisceaux possèdent même intensité, même polarisation et qu’ils pénètrent au même endroit un matériau non-linéaire, il est possible de générer un troisième faisceau. Dans le cas de faisceaux impulsions, les effets non-linéaires se produisent lorsque les impulsions arrivent en même temps dans le cristal. Un troisième faisceau crée à partir des faisceaux pompe et sonde apparaît donc à la coïncidence lorsque les impulsions arrivent en même temps dans le cristal doubleur (voir figure 2.11).

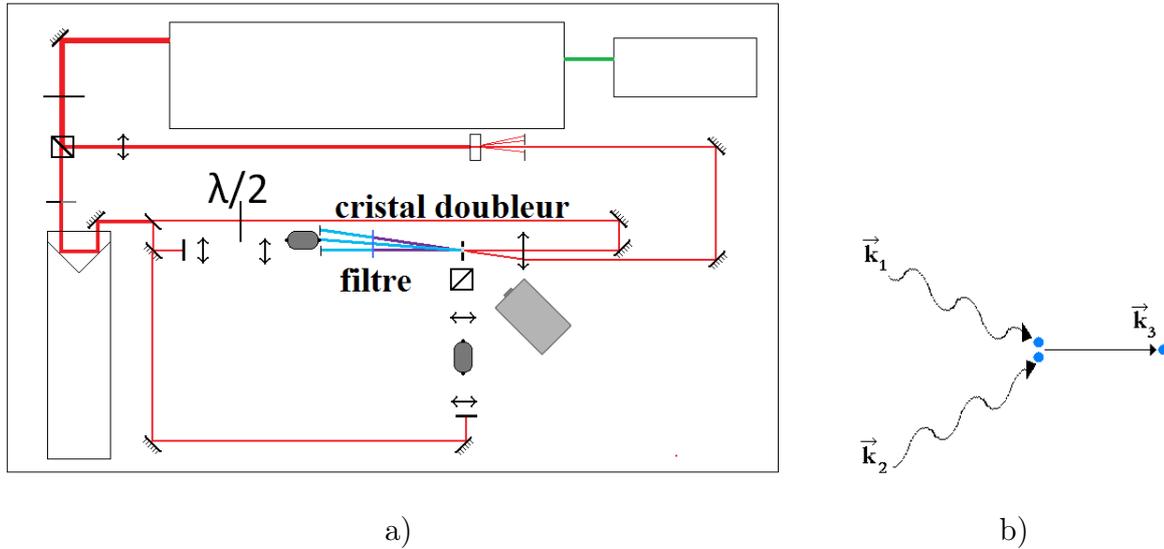


FIGURE 2.11 – a) Schéma du montage en coïncidence et b) Génération d'un troisième faisceau à la coïncidence

c) Double montage : réflexion et transmission

Le banc expérimental réalisé, permet la mesure de l'évolution des coefficients de transmission et de réflexion. En fonction de l'opacité de l'échantillon étudié, le montage est adapté pour accéder à la meilleure information. On voit sur la figure 2.12 une photographie de deux échantillons utilisés dans cette étude et leurs courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde. La photographie nous indique que dans le domaine du visible, l'échantillon Riber93 est plus transparent que l'échantillon Riber95 et les courbes de transmission des deux échantillons nous montrent que de 300 à 900 nm, l'échantillon Riber95 est moins transparent que le Riber93. A 800 nm, les taux de transmission de tous les échantillons diffèrent et certains présentent un coefficient de réflexion plus important que leur coefficient de transmission. Avec ces échantillons, les niveaux des signaux obtenus lors des expériences sont donc plus importants en configuration de réflexion. Afin d'obtenir les meilleures réponses optiques sur chaque échantillon nous avons mis en place un montage permettant de travailler à la fois en transmission et en réflexion.

Un schéma du montage mis en place est représenté sur la figure 2.13. A la sortie de la cavité laser, l'impulsion est séparée en deux faisceaux de polarisations différentes. Le faisceau pompe est modulé par un modulateur acousto-optique et est ensuite focalisé sur l'échantillon. La sonde quant à elle passe dans la ligne à retard et est ensuite séparée en deux faisceaux. Le premier est focalisé sur l'échantillon. Le second est utilisé soit pour la détection différentielle en transmission, soit, en basculant le miroir amovible (noté KF) pour la détection différentielle en réflexion.

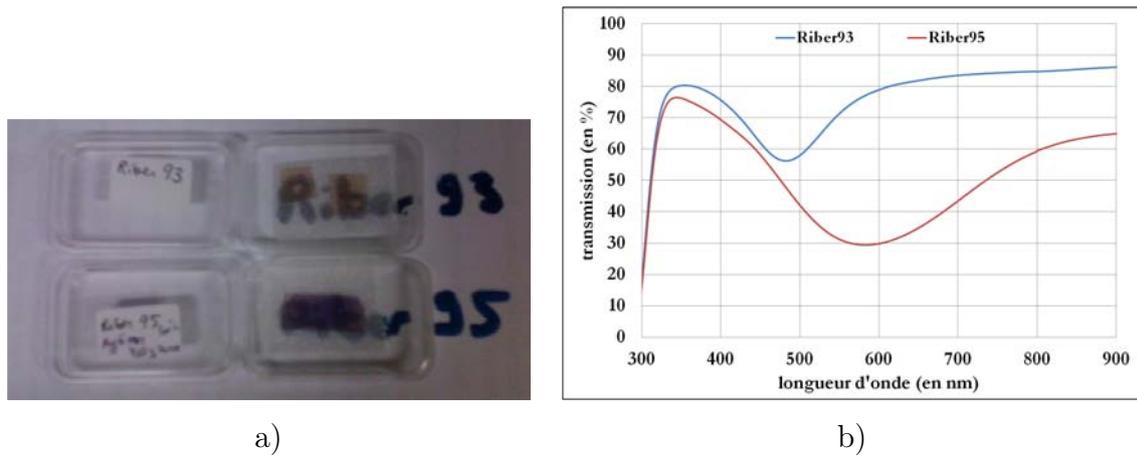


FIGURE 2.12 – a) Photographie de deux échantillons : Riber93 et Riber95 utilisés au cours des expériences et b) Évolution du taux de transmission des deux échantillons en fonction de la longueur d'onde

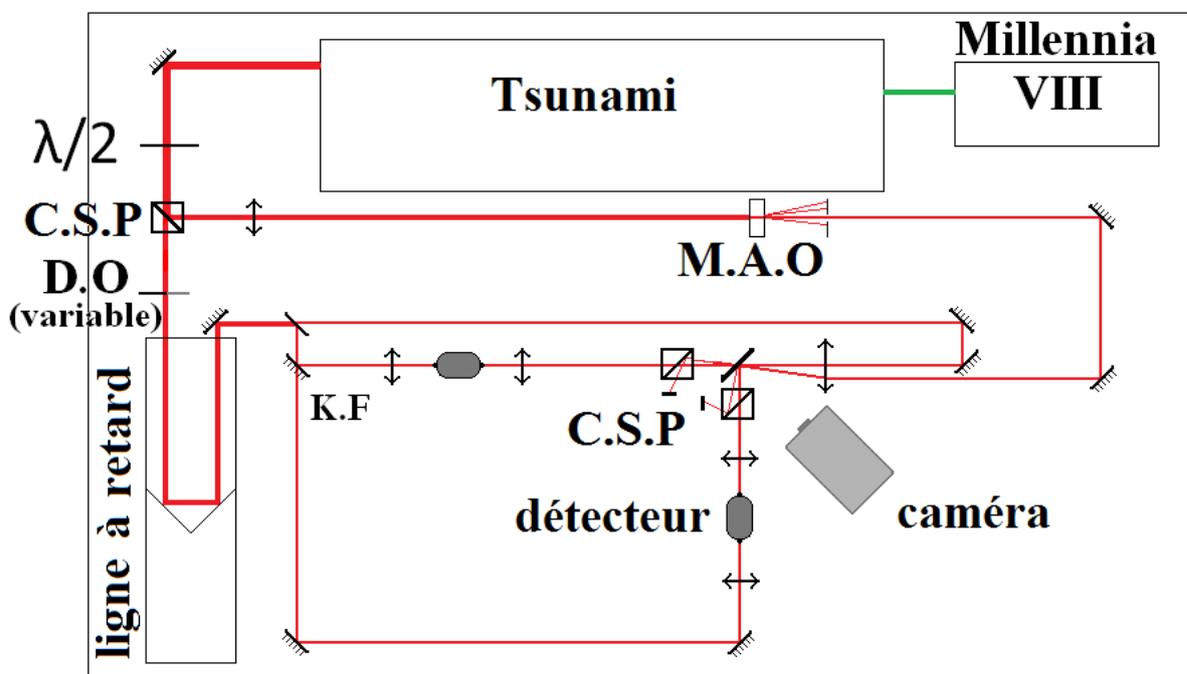


FIGURE 2.13 – Schéma du montage mis en place

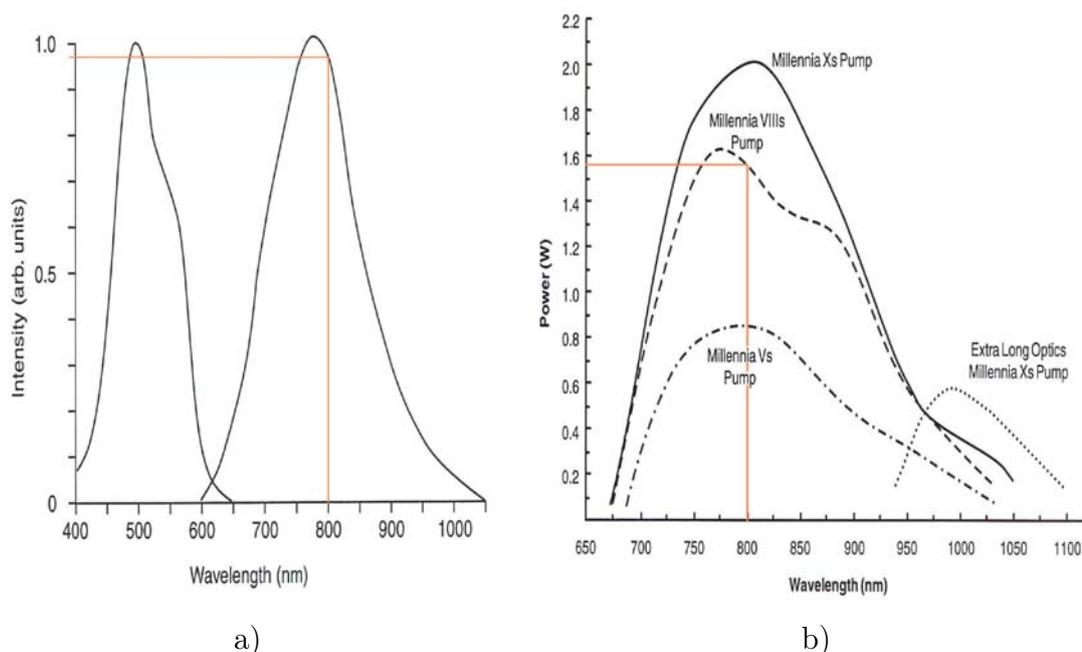


FIGURE 2.14 – a) Courbes d'émission (à droite) et d'absorption (à gauche) du cristal saphir dopé au titane et b) Puissance moyenne du laser Tsunami en fonction de la longueur d'onde pour différents lasers de pompe Millennia [55]

2.2 Les réglages de l'expérience

2.2.1 Longueur d'onde du laser

Le choix de la longueur d'onde des faisceaux pompe et sonde se fait alors en prenant en compte différents facteurs : sensibilité des détecteurs, caractéristiques des échantillons, caractéristiques du laser...

a) Fonctionnement du laser

Le laser utilisé pour le montage permet de travailler sur une plage de longueurs d'onde allant de 690 à 1064 nm [55] [60] et à l'aide d'un cristal doubleur, il est possible d'atteindre des longueurs d'onde de 345 à 532 nm.

D'après les courbes figure 2.14, l'intensité de la lumière ainsi que la puissance moyenne du laser sont maximales autour 800 nm, longueur d'onde à laquelle la plupart des expériences ont été faites afin de profiter d'une excitation de faisceau pompe importante.

Dans un paragraphe suivant nous allons voir quelle est la réponse des échantillons dans le domaine de longueur d'onde correspondant au fonctionnement du laser.

b) Fonctionnement des détecteurs

Les diodes utilisées pour notre montage sont des photodiodes BPX65 OSRAM en silicium. La structure en bande du silicium (voir figure 2.15) montre qu'il s'agit d'un semi-conducteur à

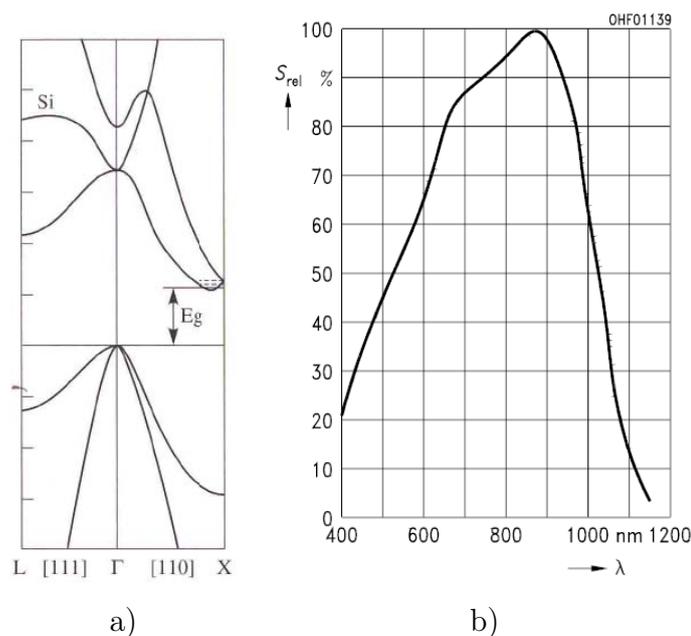


FIGURE 2.15 – a) Structure en bande du silicium [62] et b) Sensibilité relative d'une photodiode BPX65 en fonction de la longueur d'onde [63]

gap indirect. L'énergie E_g du gap se situe autour de : $E_g=1,11$ eV [61], soit à la longueur d'onde $\lambda_g=1,12$ μm . La longueur d'onde du laser est fixée à 800 nm, et l'énergie E des photons à cette longueur d'onde est : $E=1,55$ eV. En travaillant à 800 nm, l'énergie des photons est suffisante pour permettre aux électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. De plus la courbe de sensibilité en fonction de la longueur d'onde des photodiodes utilisées (figure 2.15 b) montre que l'utilisation de ces détecteurs à 800 nm est quasi optimale.

c) RPS des échantillons

Nous avons vu dans le chapitre précédent au paragraphe 1.3.3 que les nanocomposites : particules de métaux nobles + diélectrique, présentent une résonance plasmon de surface dans le domaine du visible. En excitant les échantillons autour de la résonance plasmon de surface, on excite les électrons. On observe alors d'une part une forte absorption d'énergie et d'autre part une modification de la distribution électronique dans les nanoparticules. Il en résulte donc que la réponse optique des échantillons est fortement modifiée à cause de l'augmentation de température dans les particules mais également à cause de la modification de distribution électronique.

D'après *S.Dilhaine et al.* [25], régler la longueur d'onde de la sonde de manière à être proche de la résonance permet d'obtenir une meilleure réponse optique et donc un meilleur signal. Cependant, selon *V.Juve et al.* [48] sonder à proximité de la résonance plasmon permet d'amplifier à la fois la réponse thermique et électronique des échantillons et il devient alors délicat de bien identifier les phénomènes observés sur les signaux détectés. Travailler à une longueur d'onde loin de la résonance permettrait de s'assurer que les phénomènes détectés sont d'origine

thermique essentiellement.

De manière à utiliser le laser et les détecteurs dans les meilleures conditions sans pour autant exciter les échantillons à la résonance, la longueur d'onde centrale de travail a été fixée à 810 nm.

2.2.2 Fréquence de modulation

a) Fonctionnement du modulateur acousto-optique

Le modulateur acousto-optique utilisé sur le montage permet de moduler la pompe sur une plage de fréquences allant du Hertz au MégaHertz.

Sachant que le bruit du laser est en $1/f$ où f représente la fréquence de modulation, pour s'affranchir au mieux du bruit, il est idéal de moduler à haute fréquence (voir chapitre 1). Avec le modulateur acousto-optique nous pouvons aller jusqu'à des fréquences de modulation de l'ordre du Mégahertz, cependant les autres appareils du montage doivent pouvoir fonctionner à cette fréquence. Bien que le modulateur nous permette d'atteindre des hautes fréquences de modulation, nous allons voir par la suite que les détecteurs et la détection synchrone limitent la fréquence de modulation.

b) Limites de la détection synchrone et des détecteurs

Les caractéristiques de fonctionnement des détecteurs mis en place nous indiquent que leur fréquence de coupure se situe à ~ 70 MHz. Ces détecteurs peuvent suivre tous les phénomènes à fréquence inférieure, entre autre les variations du signal sonde dues à l'excitation sur l'échantillon.

La détection synchrone utilisée est un modèle 7265 de chez HTDS et ne peut fonctionner que jusqu'à une fréquence de 250 kHz, au delà de cette fréquence, son utilisation n'est plus optimale. La fréquence de modulation de la pompe a donc été fixée à 240 kHz, correspondant à la plus forte limitation technique de l'appareillage en place.

2.2.3 Puissances des faisceaux pompe et sonde

a) Limites d'endommagement des optiques et des appareils

Afin de ne pas endommager les optiques et les appareils du montage, les puissances des faisceaux pompe et sonde ont été fixées en prenant en compte les limites d'endommagement du matériel.

Les optiques telles que les lentilles et miroirs n'atteignent pas leur limite d'endommagement (située à 1 J.cm^{-2}) avec un laser impulsif. Les impulsions ont une énergie de 15 nJ et la surface éclairée par le laser sur les optiques est de l'ordre de $0,03 \text{ cm}^2$. En revanche, les appareils comme les détecteurs ou le modulateur acousto-optique ont des limites d'endommagement situées à plus basse puissance.

Le modulateur acousto-optique par exemple, atteint un seuil critique pour des puissances de 2,2 W en continu ou 5 W.mm⁻² [58]. La puissance moyenne du laser en sortie de cavité est de 1,3 W. Le faisceau pompe est focalisé sur le modulateur à l'aide d'une lentille de focale : $F = 1000$ mm.

La divergence α d'un faisceau laser dans l'air est donnée par :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\omega_0} \quad (2.7)$$

Avec : λ la longueur d'onde du laser et ω_0 la largeur minimale du faisceau. On a donc ici : $\alpha \sim 4.10^{-4}$ rad La surface S du cristal du modulateur acousto optique éclairée est donc : $S \sim \pi \times (F \times \alpha)^2 \sim 0,5mm^2$

La limite d'endommagement du modulateur n'est donc pas atteinte même si toute la puissance laser en sortie de cavité est située sur le faisceau pompe. Les détecteurs quant à eux atteignent leur limite d'endommagement pour des puissances de faisceaux laser de 250 mW en configuration impulsionnelle.

b) Limites d'endommagement des échantillons

Les échantillons composites étudiés ici ont une limite d'endommagement correspondant au changement d'état des métaux constituant les particules. Nous montrons dans la suite que ces échantillons sont utilisés dans des conditions permettant de préserver leur intégrité.

Les températures de fusion de l'or et de l'argent sont respectivement de : 1337 K et 1235 K à l'état massif [64] et de l'ordre de 580 K [31][65][66] pour des particules nanométriques. Connaissant les caractéristiques du laser et les tailles des particules, il est possible de vérifier que l'excitation imposée aux échantillons n'endommage pas ces derniers.

La figure 2.16 représente la focalisation d'un faisceau laser sur l'échantillon.

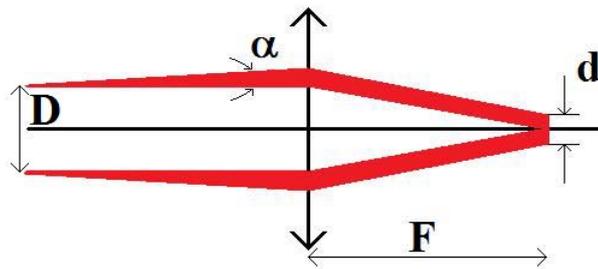


FIGURE 2.16 – Schéma de la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon

Connaissant la déviation du faisceau laser $\alpha \sim 4.10^{-4}$ rad, le diamètre du faisceau en sortie de cavité : $D = 2$ mm et la focale de la lentille utilisée : $F = 100$ mm, on en déduit la surface S_t de la tâche focale de diamètre d sur l'échantillon :

$$d = 2 \times F \times \alpha = 2 \times 100 \times 10^{-3} \times 4 \times 10^{-4} = 8.10^{-5}m \quad (2.8)$$

$$S_t = \frac{\Pi}{4} \times d^2 = \frac{\Pi}{4} \times (8.10^{-5})^2 \sim 5.10^{-9}m^2 \quad (2.9)$$

Prenons comme rayon moyen d'une nanoparticule $R=2$ nm, et posons S_{NP} la surface d'une nanoparticule éclairée par le faisceau laser.

Soient E l'énergie d'une impulsion et E_{NP} l'énergie interceptée par une nanoparticule. On a alors :

$$E = P_c \times \tau = P_{moy} \times T_p \quad (2.10)$$

$$E_{NP} = E \times \left(\frac{S_{NP}}{S_t} \right) \quad (2.11)$$

Avec : P_c et P_{moy} les puissances par impulsions et moyenne respectivement du faisceau pompe, et τ et T_p représentent la durée d'une impulsion (~ 100 fs) et la période du train d'impulsion (12 ns) laser, respectivement.

Connaissant les chaleurs massiques de l'or et de l'argent : $Cp_{or}=130$ J.kg⁻¹.K⁻¹ et respectivement $Cp_{argent}=230$ J.kg⁻¹.K⁻¹; l'élévation de température ΔT induite par l'excitation laser s'exprime :

$$\Delta T = \frac{E_{NP}}{Cp \times M_{NP}} \quad (2.12)$$

où M_{NP} représente la masse d'une nanoparticule. Soit :

$$\Delta T = \frac{3T_p}{4 \times S_t \times Cp \times \rho} \times \frac{P_{moy}}{R} \quad (2.13)$$

Avec : ρ la masse volumique du métal constituant la particule.

L'élévation de température est donc proportionnelle à l'inverse du rayon de la particule. Afin de connaître la puissance maximale tolérée avant fusion des particules, on se place donc dans le cas le plus défavorable, soit dans le cas d'une particule de rayon minimum.

Sachant que l'élévation maximale de température est de 280 K avant fusion des particules, et sachant que le rayon minimum des particules considérées ici est de 2 nm, on en déduit une puissance maximale moyenne de pompe de l'ordre de : 0,784 W pour des particules d'or et 0,754 W pour l'argent [47].

D'après les caractéristiques détaillées ici, le choix de la puissance de pompe a donc été limité par l'endommagement des échantillons, et le faisceau sonde dépend lui de la limite des détecteurs. La puissance du faisceau pompe a été fixée à 700 mW avant le modulateur. Sachant qu'après passage dans les différents optiques (lentilles, miroirs...) les faisceaux pompe et sonde perdent de leur puissance, nous avons finalement, avant échantillon, les puissances respectives pour les deux faisceaux : $P_s \sim 20$ mW et $P_p \sim 300$ mW.

2.3 Le traitement du signal et le traitement des données

Nous avons vu dans les parties précédents quels choix ont été effectués de manière à optimiser le montage d'une expérience de thermoreflectante en terme de géométrie mais également en terme d'instrumentation. Nous allons maintenant détailler les paramètres utilisés pour la détection et le traitement du signal : quels sont les paramètres choisis pour la mesure des phénomènes (temps d'intégration, paramètres de prise de mesure...) et les paramètres utilisés pour le traitement des données (programmation labview...)

2.3.1 Les paramètres de mesure

Les montages synchrones nécessitant un temps d'acquisition plus important que les montages en configuration asynchrone pour un même rapport signal/bruit, le principal problème rencontré sur le plan des paramètres de mesure a été l'optimisation du temps de manipulation face à la netteté du signal extrait. Nous présentons ici le choix effectué afin de réaliser des expériences de durée suffisamment courte pour ne pas avoir à tenir compte de la fluctuation en puissance du laser, et suffisamment moyennées pour obtenir un bon rapport Signal/Bruit.

a) Les paramètres de mesure en fonction du montage expérimental

Les paramètres de mesure sont tout d'abord fixés en fonction du montage mis en place. Afin d'assurer la reproductibilité des essais, il est nécessaire de réaliser des mesures dans des conditions expérimentales similaires : les puissances des faisceaux pompe et sonde doivent donc rester stables durant la mesure. Les variations d'intensité du laser sont données inférieures à 5 % après 3h d'utilisation. De manière à rester en deçà de cette variation, les acquisitions ont été paramétrées de manière à durer au maximum 3h.

Afin de minimiser la durée des expériences, un premier travail a été réalisé pour optimiser le temps d'acquisition des données. Il existe deux principales méthodes d'acquisition : la prise de mesure *au pas à pas* et la prise de point *au vol*.

Dans le cas de la mesure *au pas à pas*, l'acquisition de données se fait grâce à un programme Labview asservissant la ligne à retard uniquement. Une boucle de prise de mesure est réalisée et répétée sur tout le trajet de la translation jusqu'à atteindre le dernier point de la course. Par exemple, pour tracer une courbe ayant la picoseconde comme précision, on demande une prise de mesure tous les 0,15 mm sur la course du rétrorefléteur. Ainsi, dès que le coin de cube recule de 0,15 mm, la sonde est retardée d'une picoseconde supplémentaire par rapport à la pompe. Les mesures *au pas à pas* sont simples à mettre en place car elles ne nécessitent pas de programmation complexe. Les temps d'acquisition sont alors dépendants du temps de stabilisation (de l'ordre de la ms) du coin de cube entre chaque point de mesure. Réaliser un balayage sur 230 mm, avec un temps de stabilisation de 12 ms et un pas de 0,5 mm ($\sim 3,33$ ps de précision) nécessite près de 5 minutes d'expérience. Réaliser des expériences courtes dans le temps nécessite alors de faire des compromis entre le nombre de points de mesure et la durée des phénomènes observés.

La prise de point *au vol* quant à elle permet de s'affranchir de la dépendance du temps de manipulation aux temps de stabilisation de la ligne à retard. Le programme réalisé est plus complexe et asservit la ligne à retard et la détection synchrone. Dans le cas d'une prise de point *au vol*, le rétrorefléteur ne s'arrête pas entre le début et la fin d'un balayage. Les mesures sont donc faites pendant le mouvement du coin de cube. Dans le cas d'une prise de mesures *au vol*, on indique une précision temporelle (par exemple une mesure toutes les picosecondes) et la vitesse du rétrorefléteur est adaptée pour que la détection ait le temps de réaliser les

calculs de traitement du signal entre deux points. La prise de mesure se déclenche dès la mise en mouvement du coin de cube d'où la nécessité de lier les deux appareils pour l'acquisition des données. Avec cette méthode les expériences sont indépendantes du temps de stabilisation du translateur et les seuls paramètres dont dépend la durée des acquisitions sont les temps de calcul de la détection synchrone. Dans ce cas, un balayage sur 230 mm, avec une précision de 3,5 ps nécessite moins de 30 s de temps de manipulation. On peut alors réaliser beaucoup plus de moyennes pour une même durée d'expérience qu'avec une prise de mesure *au pas à pas* et améliorer considérablement le rapport signal/bruit.

Le programme d'acquisition réalisé permet la prise de point au vol. Les détails concernant les paramètres de mesure sont donnés par la suite.

b) Les paramètres de mesure en fonction de la détection synchrone

Afin d'obtenir un bon rapport Signal/Bruit plusieurs solutions sont envisagées :

- * augmentation du temps d'intégration de la détection synchrone (voir paragraphe 2.1.1)
- * augmentation du nombre d'acquisitions moyennées

Pour connaître le bon rapport entre ces deux paramètres (nombre de moyennes et temps d'intégration) plusieurs essais ont été réalisés sur différents échantillons. Les essais ont été réalisés de manière à toujours garder :

$$t_i * N = K \quad (2.14)$$

Où t_i et N représentent respectivement les temps d'intégration et le nombre de balayages moyennés. K est une constante. Différents couples de paramètres ont été testés :

- * $t_i = 5$ ms et $N = 500$
- * $t_i = 10$ ms et $N = 250$
- * $t_i = 50$ ms et $N = 50$
- * $t_i = 100$ ms et $N = 25$
- * $t_i = 200$ ms et $N = 13$

Les signaux extraits dans les cinq cas présentaient les mêmes caractéristiques : bruit et amplitude et tous les essais duraient sensiblement le même temps.

Chaque échantillon étant testé une première fois avant le lancement d'un essai sur 3h et que seuls les phénomènes de relaxation thermique nous intéressent, il a semblé préférable de favoriser la rapidité d'acquisition d'un balayage afin d'avoir. Les constantes de temps ont donc été fixées au minimum de manière à avoir rapidement une première idée de la réponse d'un échantillon. Le nombre de balayages est quant à lui maximum de manière à maintenir la durée des expériences en deçà des 3h fixées par la fluctuation du laser.

2.3.2 Le traitement des données

Les paramètres de mesure imposés par l'instrumentation mise en place étant fixés, ce sont les paramètres intrinsèques au programme d'acquisition qui sont maintenant définis.

La prise de mesure est réalisée au vol. Le temps entre chaque mesure est donc dépendant du temps de calcul nécessaire à la détection synchrone pour extraire le signal modulé du signal détecté. Sachant que le temps d'intégration a été fixé à 5 ms et que nous avons trouvé expérimentalement que :

$$t_{em} \geq 2 \times t_i \quad (2.15)$$

où t_{em} représente le temps entre deux mesures et t_i le temps d'intégration.

Nous avons alors fixé t_{em} à 10 ms.

Étant donné que les phénomènes étudiés sont observés par l'intermédiaire de l'évolution des propriétés optiques des échantillons, nous traçons l'évolution en amplitude et en phase de la réflectivité et de la transmittivité. Cependant nous avons vu au paragraphe 1.2.1, que certains bruits inhérents au montage synchrone peuvent perturber l'analyse des signaux détectés. Pour cela, il est proposé de travailler sur les parties réelles et imaginaires du signal de détection synchrone. Afin de pouvoir travailler sur l'amplitude, la phase ou les parties réelles et imaginaires du signal, le programme labview réalisé permet le tracé des quatre courbes en fonction du déplacement du coin de cube.

La précision des mesures est également un paramètre ajustable sur le programme réalisé. L'utilisateur choisit la précision temporelle souhaitée (un point toutes les picosecondes sur la courbe finale par exemple) et en fonction des paramètres enregistrés (distance parcourue par le coin de cube, temps d'intégration et temps entre mesure), la vitesse de la motorisation de la ligne à retard est automatiquement ajustée.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les choix concernant les différents paramètres expérimentaux ont été détaillés. Nous redonnons ici tous les paramètres caractéristiques du montage utilisés pour les expériences réalisées par la suite. Certains paramètres varient tout au long du montage expérimental. Pour plus de simplicité nous avons repéré des points "cruciaux" du montage, voir figure 2.17, et nous donnons les paramètres expérimentaux à ces points dans le tableau 2.1.

- * taux de répétition du laser : 80 MHz
- * caractéristique spatiale du laser en sortie de cavité : diamètre de la "tâche" : $D = 2$ mm
- * sonde retardée par une ligne à retard par rapport à la pompe
- * divergence spatiale du faisceau laser : $\alpha = 4.10^{-4}$ rad
- * variation d'intensité du laser en temps : inférieure à 5 % sur 3h d'utilisation
- * polarisation : rectiligne, les faisceaux pompe et sonde ont des polarisations rectilignes orthogonales l'une par rapport à l'autre
- * longueur d'onde centrale du spectre : 810 nm
- * fréquence de modulation : $f = 240$ kHz

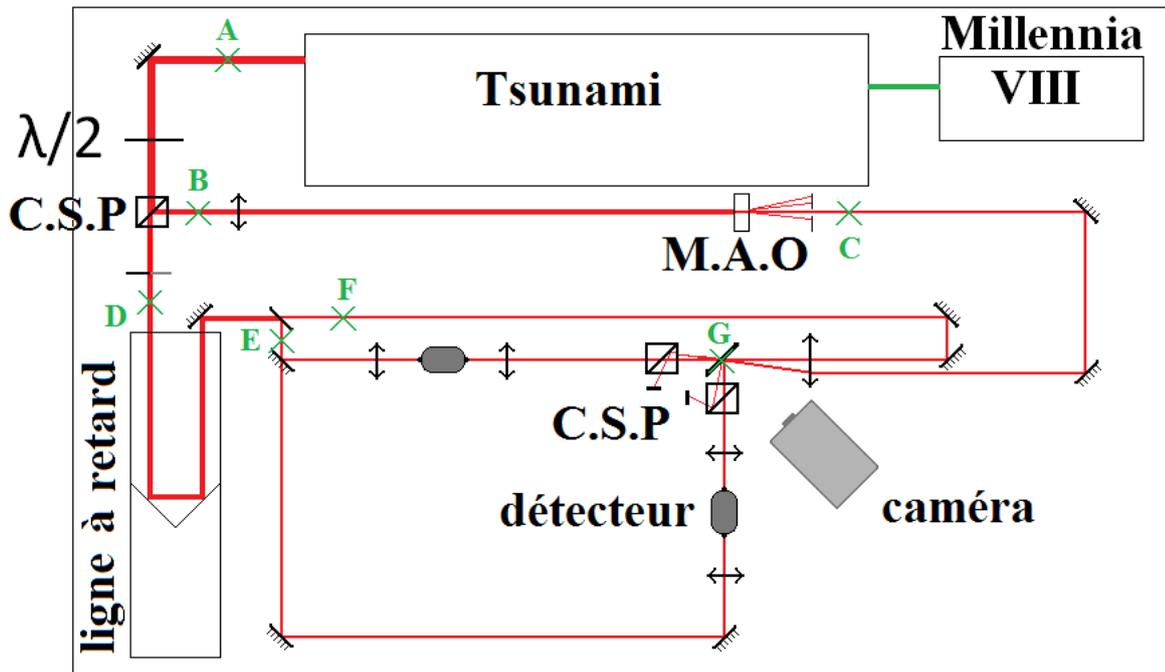


FIGURE 2.17 – Schéma du banc expérimental

	A	B	C	D	F et E	G	unité
puissance laser	1.5	0.7	0.3 à 0.35	de 0.001 à ~ 0.2	de 0.001 à ~ 0.1	0.25 (pompe) fixé à ~ 0.02(sonde)	Watt
largeur spectrale du faisceau	15	10	10	10	10	10	nm
durée des impulsions	150	200	200	200	200	200	fs

TABLE 2.1 – Caractéristiques du montage synchrone pour différents points

Chapitre 3

Caractéristiques morphologiques et propriétés optiques des échantillons

Le montage décrit au chapitre 2 a été utilisé pour caractériser les propriétés thermiques d'échantillons. L'idée a été de mettre en avant les facteurs influents sur la relaxation thermique d'échantillons composites constitués de nanoparticules métalliques dans une matrice transparente.

Pour ce faire, un ensemble d'échantillons divers a été étudié, permettant d'isoler des caractères morphologiques et d'en étudier l'influence sur la réponse optique.

Une première partie rappelle les propriétés optiques des nano-objets : quels sont les phénomènes optiques propres aux nano-échelles, quelle conséquence pour l'étude de nano-objets ; et en particulier quel est l'impact de la résonance plasmon de surface sur la réponse d'un échantillon à une excitation laser.

Dans une seconde partie les différentes caractéristiques des échantillons sont détaillées : composition, fabrication, paramètres morphologiques, afin de mettre en avant les caractères structuraux choisis pour l'étude menée.

Les échantillons étudiés ont été réalisés par l'équipe Finano, physique des films minces : métaux oxydes et céramiques, au département Physique et Mécanique des matériaux de l'institut Pprime. Ils sont constitués de nanoparticules métalliques (argent et or) contenues dans divers milieux hôtes transparents dans le visible et le proche infra-rouge, domaine spectral auquel ce travail a été effectué.

Cinq types d'échantillons sont étudiés dans cette thèse. Nous utiliserons la terminologie suivante : des films minces, des couches simples de métal, des bicouches, des échantillons tricouches et des multicouches.

L'échantillon en film mince est composé d'un film d'aluminium de 100 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de silicium (voir figure 3.1 a).

L'échantillon "simple couche" est constitué d'une couche de nanoparticules d'or déposées sur un substrat de silice (figure 3.1 b).

Pour les bicouches, les nanoparticules de métal sont déposées sur le substrat dans le milieu

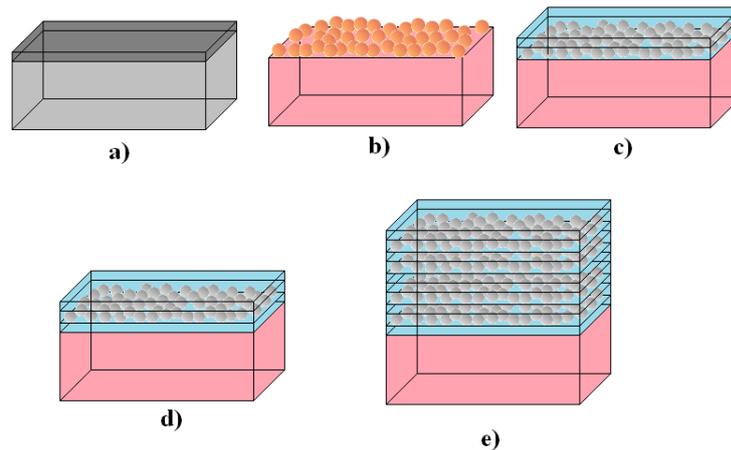


FIGURE 3.1 – Schémas des cinq types d'échantillons : a) Film mince, b) Simple couche, c) Bicouche, d) Tricouche et e) Multicouche

hôte formant une couche composite, sur laquelle est ensuite déposée une couche de matrice, d'épaisseur 20 nm dans la plupart des cas, (figure 3.1 c).

Les tricouches (figure 3.1 d) et les multicouches (figure 3.1 e) sont eux constitués d'une (plusieurs pour les multicouches) couche de "sandwich" : matrice+particules recouverte(s) d'une couche de matrice.

Le tableau 3.1 décrit la liste de la composition des échantillons étudiés ¹.

Les dimensions indiquées pour les nanoparticules ne correspondent pas au diamètre moyen des particules. Il s'agit de l'épaisseur équivalente de métal si la couche métallique avait été une couche mince continue.

Le détail des formes et dimensions des particules est donné dans les parties suivantes.

3.1 Propriétés optiques des échantillons : des nanoparticules au film mince

Les nanocomposites sont formés de particules de métaux nobles incluses dans un milieu diélectrique. L'une des caractéristiques principale de composition des échantillons est le taux de recouvrement a défini par le rapport de surface de métal sur la surface totale du substrat diélectrique. Lorsque la concentration de métal est faible, on a des nanoparticules sphériques de métal bien distinctes les unes des autres. En augmentant le dépôt de métal sur l'échantillon les particules coalescent et des amas métalliques apparaissent. En continuant le dépôt, les structures formées deviennent de plus en plus tortueuses et commencent à se ramifier. Un premier lien continu se crée alors entre les amas allant d'un bout à l'autre de l'échantillon comme décrit sur

1. Les noms sont utilisés pour référencer les échantillons plus facilement par la suite. Ils sont issus de la composition de l'échantillon ou du nom de la machine utilisée pour leur fabrication

type	nom	composition	substrat
film mince	alu	Aluminium(100nm)	Si(quelques mm)
simple couche	Riber130	Au(2nm)	SiO ₂ (2mm)
bicouches NP+matrice	Riber117	Au(3nm)-BN(20nm)	SiO ₂ (2mm)
	Riber118	Au(2nm)-BN(20nm)	SiO ₂ (2mm)
	Riber122	Au(2nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	Riber124	Au(3nm)-Y ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	Riber129	Au(2nm)-Y ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	Riber93	Ag(2nm)-Y ₂ O ₃ (20nm)	verre(500μm)
	Riber94	Ag(3nm)-Y ₂ O ₃ (20nm)	verre(500μm)
	Riber95	Ag(6nm)-Y ₂ O ₃ (20nm)	verre(500μm)
	Riber111	Ag(2nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	MgO(500μm)
	Riber110	Ag(3nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	MgO(500μm)
	Riber112	Ag(6nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	MgO(500μm)
	Riber132	Ag(3nm)-Y ₂ O ₃ (12nm)	SiO ₂ (2mm)
tricouches matrice + NP + matrice	BAB(1.4)	BN(20nm)-Ag(1.4nm)-BN(20nm)	SiO ₂ (2mm)
	SAS	Si ₃ N ₄ (6nm)-Ag(2nm)-Si ₃ N ₄ (15nm)	SiO ₂ (2mm)
	SAS(1.4)	Si ₃ N ₄ (20nm)-Ag(1.4nm)-Si ₃ N ₄ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	SAS(1nm)	Si ₃ N ₄ (20nm)-Ag(1nm)-Si ₃ N ₄ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	SAS(1nmR)	Si ₃ N ₄ (20nm)-Ag(1nm)-Si ₃ N ₄ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	SAS(2nm)	Si ₃ N ₄ (20nm)-Ag(2nm)-Si ₃ N ₄ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	SAS(2nmR)	Si ₃ N ₄ (20nm)-Ag(2nm)-Si ₃ N ₄ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	SAS(4nm)	Si ₃ N ₄ (20nm)-Ag(4nm)-Si ₃ N ₄ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	SAS(4nmR)	Si ₃ N ₄ (20nm)-Ag(4nm)-Si ₃ N ₄ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	A.A.A(1.4)	Al ₂ O ₃ (20nm)-Ag(1.4nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	A.A.A(03)	Al ₂ O ₃ (20nm)-Ag(3nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	A.A.A(03R1)	Al ₂ O ₃ (20nm)-Ag(3nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	A.A.A(03R2)	Al ₂ O ₃ (20nm)-Ag(3nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	A.A.A(04)	Al ₂ O ₃ (20nm)-Ag(4nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	A.A.A(10)	Al ₂ O ₃ (20nm)-Ag(10nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	A.A.A	Al ₂ O ₃ (30nm)-Ag(1nm)-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
multicouches x(matrice+NP) +matrice	5(A.A.A)	5*[Al ₂ O ₃ (30nm)-Ag(1nm)]-Al ₂ O ₃ (20nm)	SiO ₂ (2mm)
	LOS9	3*[Si ₃ N ₄ (6nm)-Ag(1nm)]-Si ₃ N ₄ (15nm)	SiO ₂ (2mm)
	LOS7	5*[Si ₃ N ₄ (6nm)-Ag(1nm)]-Si ₃ N ₄ (15nm)	SiO ₂ (2mm)

TABLE 3.1 – Liste des échantillons étudiés

la figure 3.2. A ce stade on parle de percolation. Plus le taux de recouvrement a augmente, plus la surface de diélectrique devient faible, et l'échantillon tend à devenir un film mince métallique. Le seuil de percolation théorique est obtenu pour un taux de recouvrement de $a=50%$ [67]. Il montre la transition entre un échantillon isolant et un conducteur. Des travaux ont cependant montré qu'expérimentalement, le passage d'isolant à conducteur pour un film semi-continu de métal se situe autour de 65% [68], comme indiqué sur la figure 3.3.

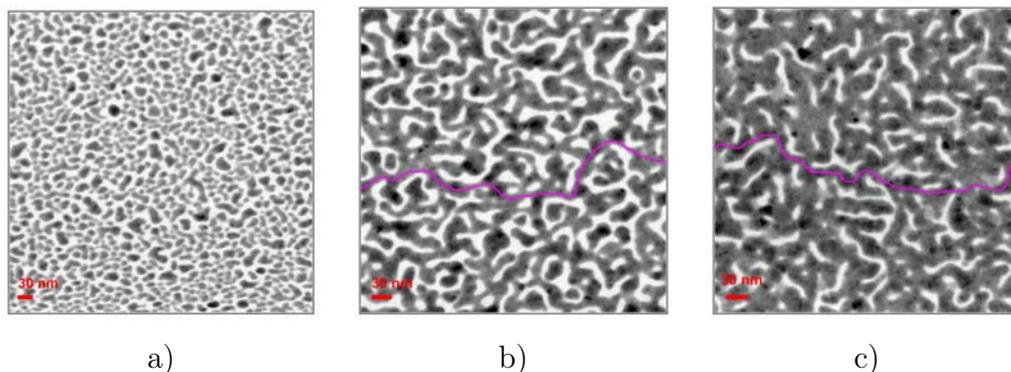


FIGURE 3.2 – Microscopie HAADF-STEM d'un échantillon de particules d'argent contenues dans une matrice Al_2O_3 pour différents taux de recouvrement : a) Échantillon A.A.A(03) $a=49%$, b) Échantillon A.A.A(04) $a=75%$ et c) Échantillon A.A.A(10) $a=85%$

La ligne mauve représente le premier amas continu caractérisant la percolation.

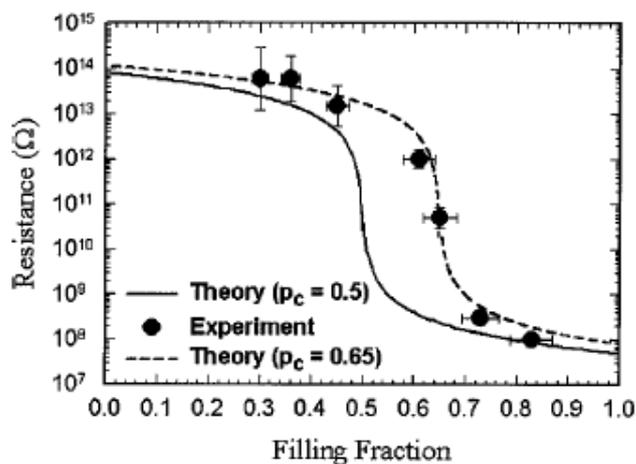


FIGURE 3.3 – Mesures expérimentales et théoriques de la résistance électrique d'un film semi-continu d'argent en fonction de la concentration de métal. Les courbes en trait plein et pointillés représentent respectivement les valeurs théoriques obtenues pour un seuil de percolation à 50% et 65%, les points représentent les mesures expérimentales en accord avec un seuil de percolation pour un taux de recouvrement de 65% [68]

Les travaux de *Julien Laverdant* de 2007 et *Etienne Castanié* de 2011 rapportent les propriétés optiques de films semi-continus d'or dans différents états [69] [70].

Les nanocomposites formés de nanoparticules incluses dans un diélectrique présentent une résonance plasmon de surface bien marquée autour de 600 nm. Cette résonance est due aux particules de métal qui présentent un maximum de leur section efficace d'absorption à ces longueurs d'onde (voir chapitre 1). On note que, lorsque la quantité de métal déposée augmente, il arrive un stade à partir duquel la résonance ne présente plus ce caractère "ponctuel", mais s'étend sur une vaste gamme de longueurs d'onde allant de 600 nm à l'IR (voir figure 3.4). Avant la percolation, on voit bien sur les courbes de transmission, un creux autour de la résonance plasmon, puis la courbe remonte au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente. En revanche, les deux échantillons percolés, présentent sur leurs courbes de transmission, de réflexion et d'absorption, un plateau situé après la résonance. Ce caractère est propre à la percolation et marque la présence des premiers liens continus et du passage d'isolant à conducteur. Sur les courbes spectrales de transmission (figure 3.5), obtenues par ellipsométrie spectroscopique, des échantillons présentés en figure 3.2, ce caractère est également présent. Il s'agit donc bien d'un phénomène traduisant l'état de l'échantillon, indépendamment du métal utilisé.

3.2 Fabrication et caractéristiques morphologiques des échantillons

3.2.1 Caractéristiques Générales

a) Substrats et matrices

Le montage mis en place utilise un laser Ti :Saphir réglé sur un mode de fonctionnement impulsionnel autour de 800 nm. Afin de pouvoir travailler en transmission, il a fallu travailler avec des échantillons transparents à ces longueurs d'onde [61]. Les substrats utilisés pour les échantillons sont donc :

- * SiO₂, transparent dans le visible et le proche IR.
- * MgO, transparent dans le visible et le proche IR.
- * verre standard, transparent dans le visible et le proche IR.

Il en est de même pour les milieux hôtes. Deux types de matrices ont été utilisés :

- * des matrices "nitrures" : nitrure de bore (BN) et nitrure de silicium (Si₃N₄)
- * des matrices "oxydes" : alumine (Al₂O₃) et oxyde d'yttrium (Y₂O₃)

Toutes les matrices sont amorphes, à l'exception des matrices d'oxyde d'yttrium qui sont polycristallines. Leur réponse a également été étudiée afin de s'assurer que les phénomènes observés sur les échantillons sont dominés par le système [matrice-particule]. Les courbes obtenues sont fournies en ANNEXE B. Pour certaines matrices (Al₂O₃), une réponse a été enregistrée, correspondant à la coïncidence des deux faisceaux pompe et sonde, et n'est présente qu'au moment

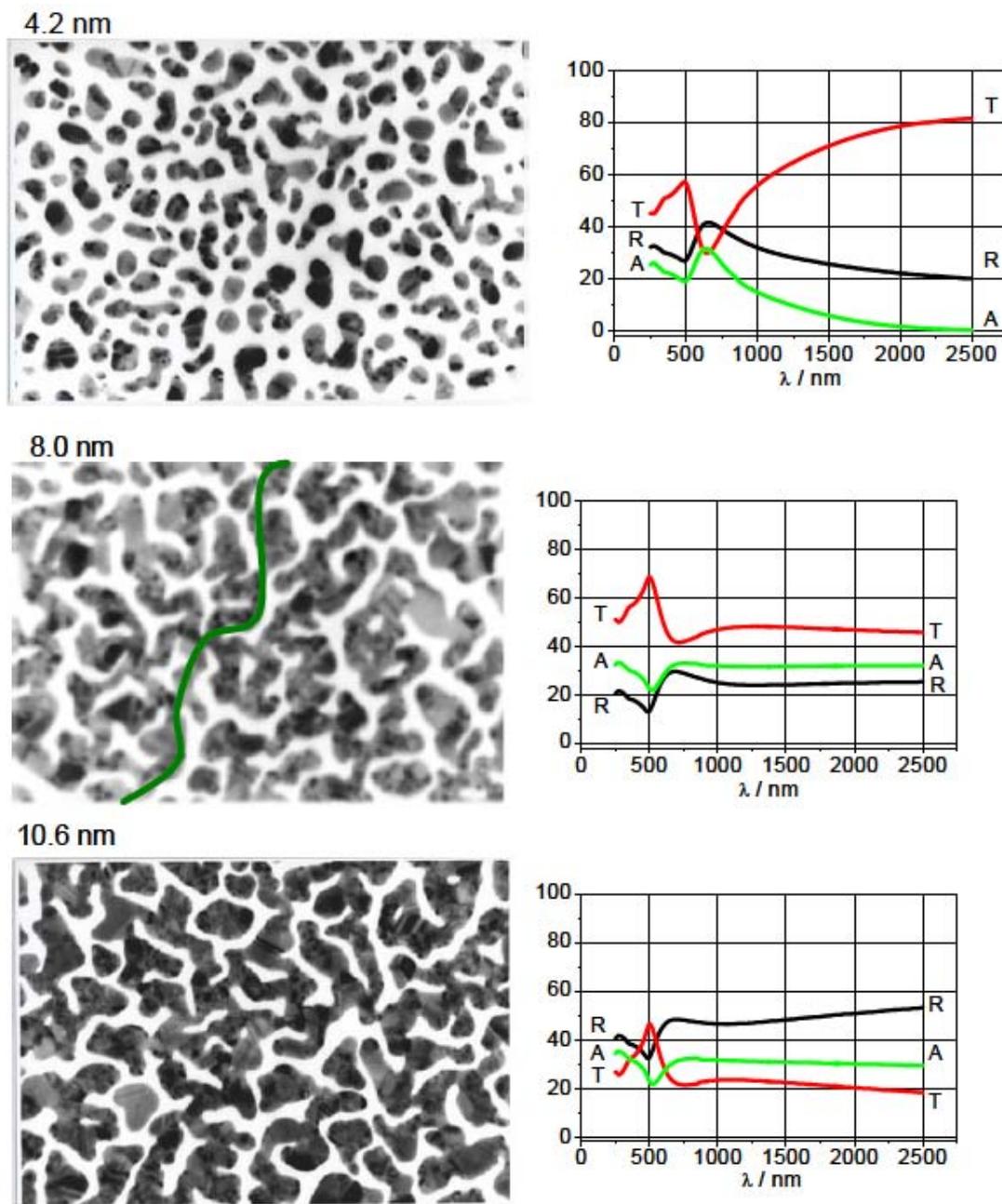


FIGURE 3.4 – Microscopie électronique en transmission pour trois surfaces d'or d'épaisseur différente (4.2 nm, 8 nm et 10.6 nm)(à gauche) et leurs courbes spectrophotométriques (à droite : T=transmission, R=réflexion, A=absorption). Sur l'échantillon de 8 nm d'épaisseur, une ligne a été tracée montrant un amas percolé [70].

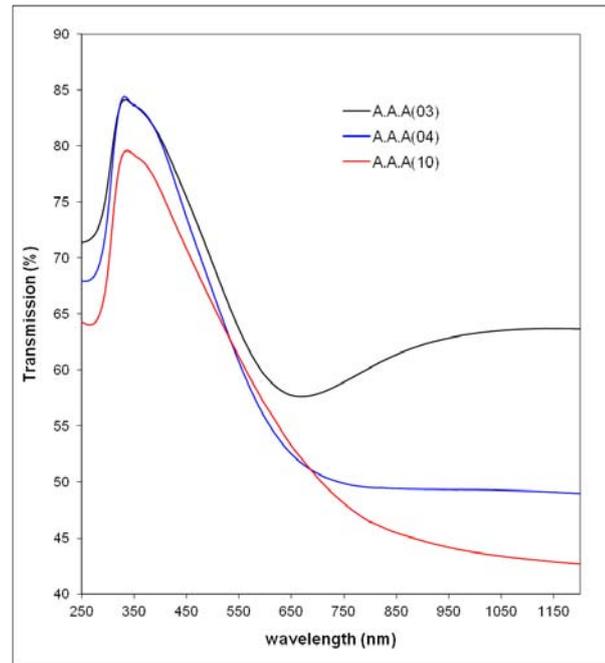


FIGURE 3.5 – Courbes du coefficient de transmission en fonction de la longueur d'onde pour trois échantillons de particules d'argent dans une matrice d'alumine, pour trois épaisseurs équivalentes de métal différentes : 3 nm (AAA(03)), 4 nm (AAA(04)) et plus de 10 nm (AAA(10))

du recouvrement des impulsions pompe et sonde.

b) Les nanoparticules

Dans cette étude, les particules métalliques caractérisées sont en or ou en argent. Les dépôts réalisés par l'équipe Finano ont permis d'obtenir des échantillons de particules dont les diamètres varient de 3 nm à environ 30 nm. D'après les propriétés physiques et optiques des métaux nobles décrites au chapitre 1, nous avons vu que les nanocomposites étudiés ici ne subissent pas de détérioration sous l'effet du faisceau pompe (pour des diamètres de 3 nm, les particules fondent pour une puissance pompe de l'ordre de 300 mW). De même, les réponses optiques (situées en ANNEXE C) de ces échantillons nous indiquent que la longueur d'onde utilisée sur le banc expérimental se situe loin de la résonance bien que celle-ci varie suivant la structure de l'échantillon (nature de la matrice) et la morphologie des particules (taille, forme).

c) Élaboration

L'élaboration des échantillons, a nécessité plusieurs techniques décrites ci-dessous. Ces techniques sont dites "physiques" et diffèrent des procédés chimiques utilisés par d'autres équipes. Deux méthodes ont été utilisées : la pulvérisation d'atomes par faisceaux d'ions ou par faisceaux d'électrons. Les échantillons ont ensuite été caractérisés (diamètre, hauteur, densité surfacique...) par microscopie HAADF-STEM (high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy). Les images obtenues pour chaque échantillon se situent en ANNEXE A.

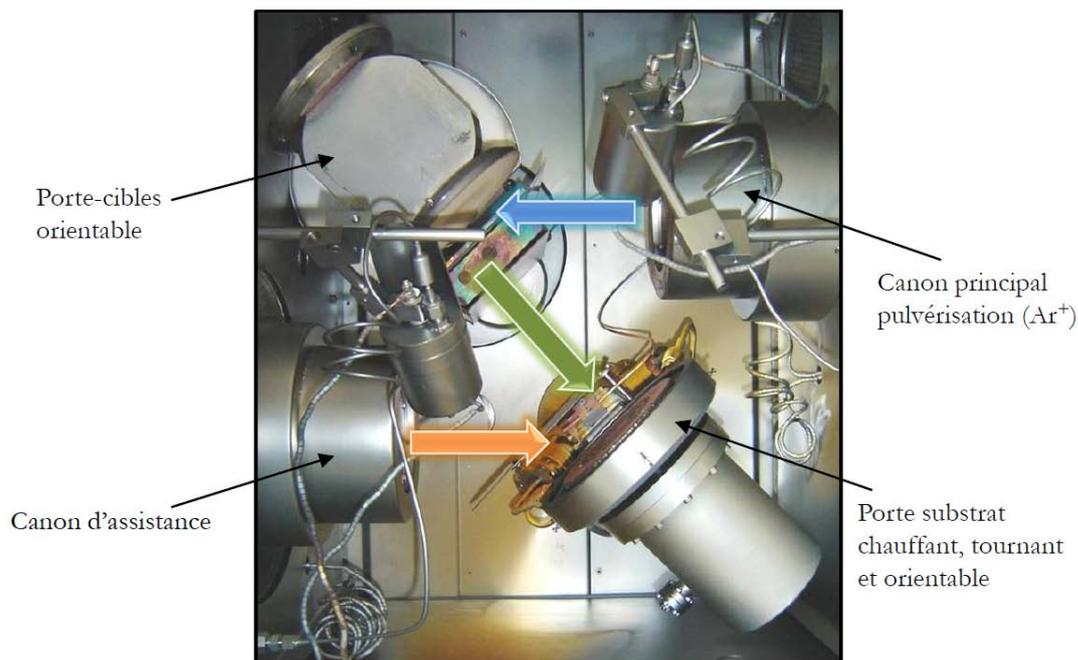


FIGURE 3.6 – Enceinte Nordiko 2000 [39]

Pulvérisation par faisceau d'ions :

La méthode de pulvérisation par faisceau d'ions est utilisée pour la fabrication des tricouches. Une enceinte "Nordiko 2000" est utilisée pour la réalisation des échantillons dont une photographie est présentée en figure 3.6.

Il s'agit d'un dispositif à double faisceau d'ions. Les ions sont extraits d'un plasma par une tension ajustable et dirigés sur la cible inclinée à 45° par rapport à l'axe du faisceau. La focalisation du faisceau au centre de la cible est assurée par deux grilles concaves et un iris elliptique ce qui permet d'éviter la pulvérisation d'une quantité d'ions trop importante sur les parois de la cavité. L'injection d'électrons à la sortie du faisceau assure la neutralisation des ions pour éviter des phénomènes de charge de la cible. Les espèces pulvérisées se déposent sur des substrats fixés sur un porte-échantillon, parallèle à la cible située à 22,5 cm. Ce porte-échantillon chauffant et tournant assure une bonne homogénéité des couches tant en épaisseur qu'en composition.

Évaporation thermique par faisceau d'électrons :

Un filament de tungstène est chauffé et émet des électrons qui sont accélérés par différence de potentiel (de 9kV), sous un vide poussé. Les électrons sont ensuite focalisés à l'aide d'un champ magnétique vers l'évaporant. L'évaporant, bombardé par les électrons, se vaporise à la surface et se dépose progressivement sur les substrats en regard.

Les échantillons bicouches, appelés dans la suite RiberX, ont été réalisés en évaporation thermique par faisceau d'électrons. Le schéma en figure 3.7 montre le principe de fonctionnement de l'enceinte Riber.

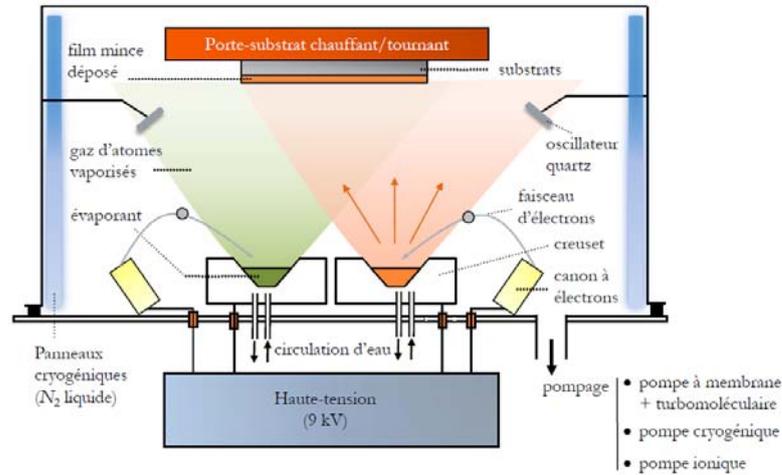


FIGURE 3.7 – Schéma du dispositif d'évaporation thermique par faisceau d'électrons [39]

Ici on dépose une couche nanométrique d'épaisseur équivalente variable, directement sur le substrat amorphe. Après une temporisation de 30 minutes permettant d'atteindre un état d'équilibre des particules, on recouvre la couche métallique par une couche diélectrique de BN, Al_2O_3 ou Y_2O_3 .

Élaboration des multicouches anisotropes :

Les échantillons multicouches anisotropes ont été réalisés par pulvérisation ionique dans une enceinte "Nordiko 2000". Pour réaliser l'organisation des nanoparticules d'argent, la matrice d'alumine a été gravée à l'aide d'ions Xe^+ pulvérisés sur la surface du milieu diélectrique à 55° par rapport à la normale. Les particules ont ensuite été déposées à 5° d'incidence, s'organisant dans les sillons gravés précédemment comme indiqué sur la figure 3.8 a). Avec ce procédé, il est possible d'obtenir des échantillons anisotropes en organisation (figure 3.8 b). La répartition des particules en chaînes induit des changements de la réponse optique de l'échantillon. Il a été observé des modifications notamment liées à la résonance plasmon de surface. Sur des échantillons anisotropes en organisation, la résonance plasmon de surface est dépendante de l'orientation du champ électrique induit, et donc de la polarisation de la lumière (voir figure 3.9) [71]. On voit ainsi que lorsque le champ électrique est perpendiculaire aux chaînes de particules (i.e : $\phi = 90^\circ$) la RPS est localisée autour de 485 nm et la transmission est minimale. En revanche, pour un champ électrique parallèle aux chaînes (i.e : $\phi = 0^\circ$), la RPS se situe autour de 595 nm et ne présente pas un "creux" en transmission aussi important qu'à 495 nm. Il est donc possible, suivant la polarisation des faisceaux pompe et sonde, de positionner l'échantillon multicouche anisotrope de manière à avoir les chaînes de particules parallèles au champ électrique de la sonde ou de la pompe. On peut donc choisir de se placer à la résonance pour un faisceau et loin de la résonance pour le second faisceau et contrôler ainsi la réponse optique détectée.

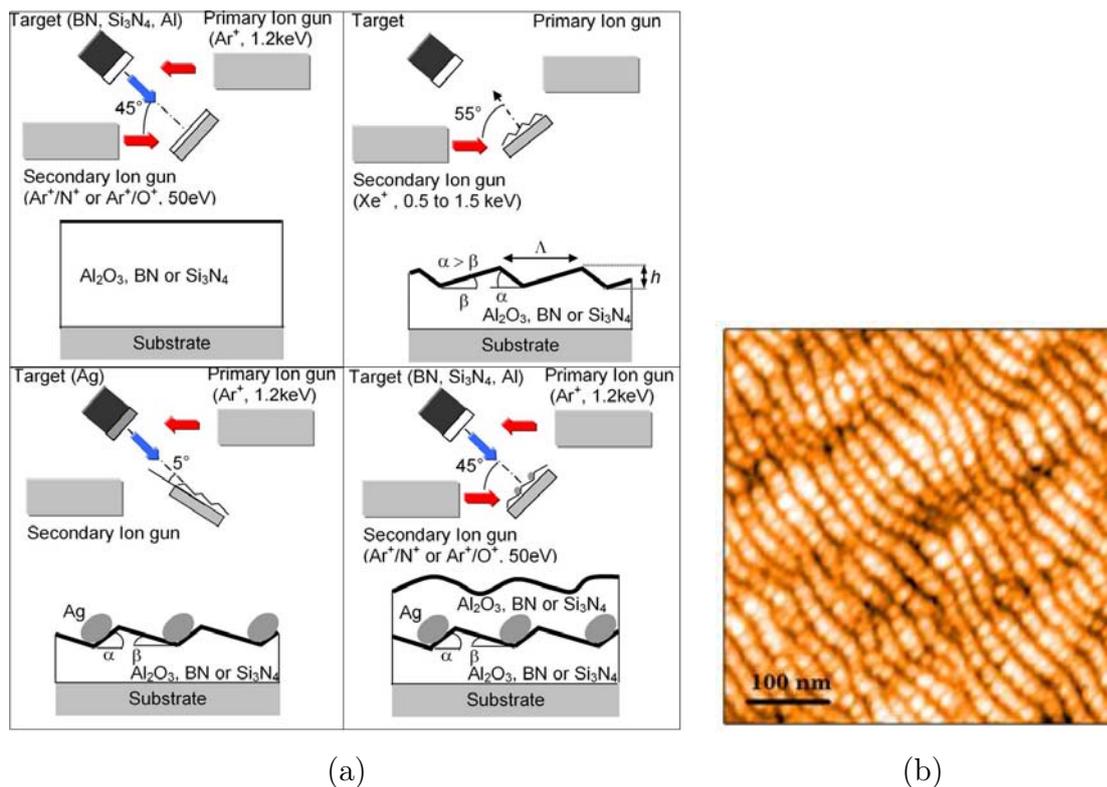


FIGURE 3.8 – Étapes de la réalisation des échantillons multicouches anisotropes (a) et couche mince d' Al_2O_3 gravée Xe ions à 55° par rapport à la normale (b) [71]

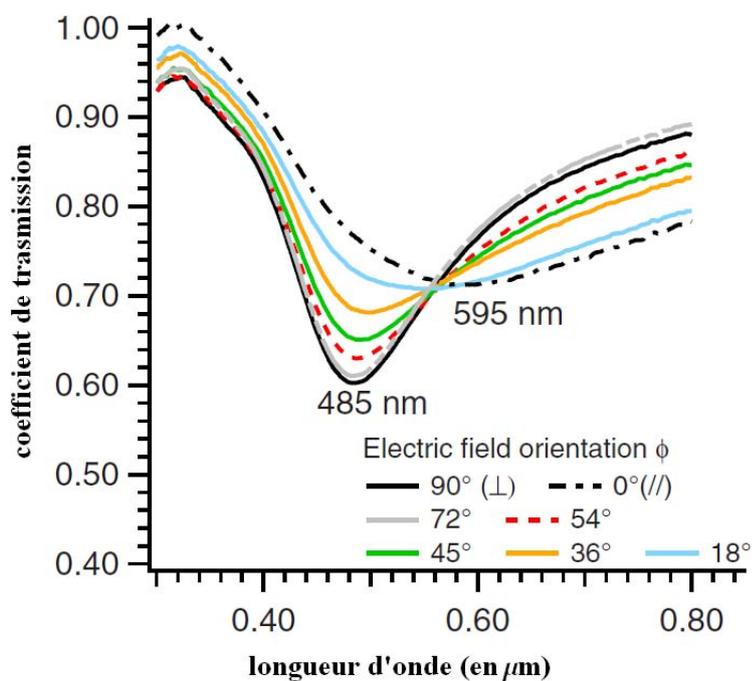


FIGURE 3.9 – Évolution du coefficient de transmission sur un échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Al}_2\text{O}_3$ anisotrope en organisation en fonction de l'orientation du champ électrique appliqué [71].

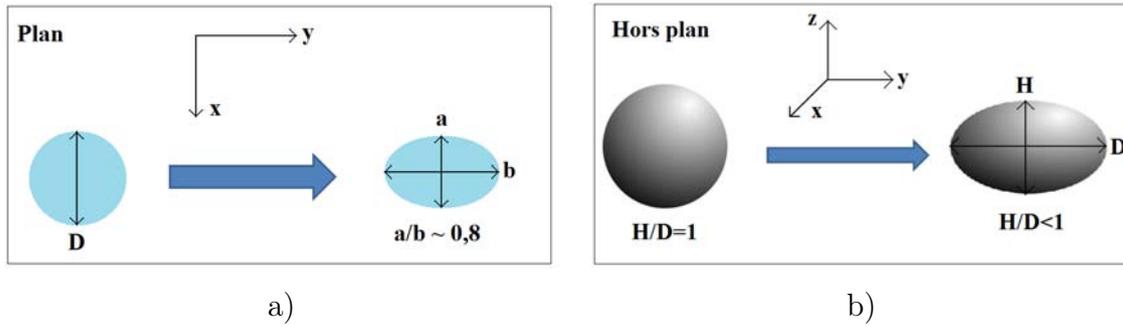


FIGURE 3.10 – Évolution de forme des particules a) dans le plan (x,y) en fonction de leur rapport d'aspect : a/b et b) hors plan en fonction de leur rapport de forme H/D

3.2.2 Caractéristiques morphologiques des nanoparticules

La réponse optique des nanocomposites est fortement liée aux caractéristiques "morphologiques" du nano-objet (voir 1.3.3). Plusieurs paramètres morphologiques vont être détaillés : la forme des particules dans le plan et hors plan, le nombre de particules par unité de surface, les distances inter-particulaires..., pour chaque échantillon.

Les particules quant à elles, sont caractérisées par plusieurs paramètres décrits sur la figure 3.10. Suivant la quantité de métal déposé et le milieu hôte de l'échantillon, la forme des particules varie du disque à l'ellipse dans le plan et de la sphère au galet hors plan. Dans le plan, la dimension des particules est définie par le rapport d'aspect a/b où a indique la dimension du petit axe de l'ellipse et b la dimension du grand axe. Hors plan, ce sont les hauteurs et diamètres des particules qui sont considérées au travers du rapport de forme H/D . Pour tous les échantillons $a/b > 0,6$. Les particules ont été considérées sphéroïdales, c'est à dire de projection circulaire dans le plan (x,y), de diamètre moyen $\langle D \rangle = \sqrt{a \times b}$. Les rapports de forme H/D sont eux toujours supérieurs à 0,5.

Dépendance de la forme des particules à la matrice :

Dans cette étude, deux types de matrices ont été utilisés : nitrures (Si_3N_4 , BN) et oxydes (Al_2O_3 et Y_2O_3). Suivant la matrice utilisée, la forme des particules diffère. En effet, les particules d'argent sont sphériques lorsqu'elles sont immergées dans une matrice de nitrure de Bore, et ont en revanche une tendance à "s'aplatir" lorsque le milieu hôte est oxyde. L'oxyde d'yttrium est le milieu hôte le plus favorable à ce phénomène comme indiqué sur la figure 3.11.



FIGURE 3.11 – Forme des particules en fonction du milieu environnant [39]

Dépendance de la forme des particules à la quantité de métal :

L'augmentation de la quantité de métal déposée conduit à une augmentation de l'anisotropie de forme des particules : les rapports d'aspect (a/b) et de forme (H/D) diminuent comme indiqué sur la figure 3.12.

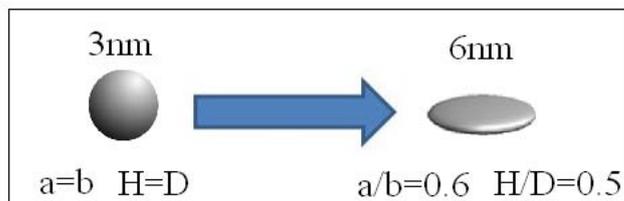


FIGURE 3.12 – Forme des particules en fonction de la quantité de métal équivalente déposée

3.2.3 Structure des échantillons

a) Le film mince et le "simple" couche

L'échantillon film mince a été réalisé par pulvérisation par faisceau d'ions. Il est composé d'une couche de substrat de 2 mm d'épaisseur de silicium, sur lequel a été déposée une couche mince d'aluminium de 100 nm d'épaisseur.

L'échantillon "simple" couche est quant à lui composé d'un substrat transparent de silice d'une épaisseur de 2 mm sur lequel ont été déposées des nanoparticules d'or dont l'épaisseur équivalente est de 2 nm.

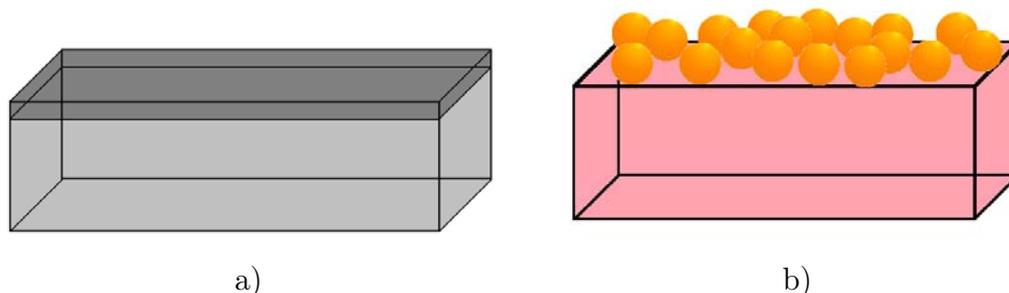


FIGURE 3.13 – a) Schéma d'un échantillon film mince et b) d'un échantillon simple couche de nanoparticules

b) Les bicouches

Les échantillons bicouches ont été réalisés par la méthode d'évaporation thermique par faisceau d'électrons expliquée précédemment. Une couche de particules est déposée sur le substrat puis recouverte par la matrice. Il se forme alors deux couches sur le substrat. La première est une couche composite particules + matrice dont la hauteur correspond à la hauteur moyenne

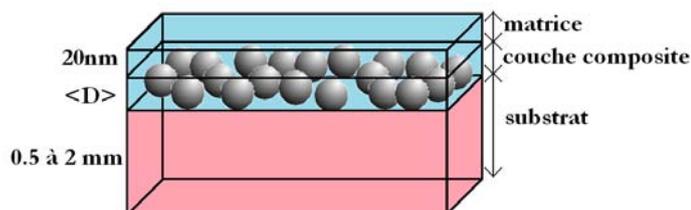


FIGURE 3.14 – Schéma d'un échantillon bicouche

$\langle H \rangle$ des nanoparticules. La seconde couche n'est constituée que de la matrice et son épaisseur est soit de 20 nm, soit, pour le cas de l'échantillon Riber132, de 12 nm. Les particules sont donc en contact d'une part avec le substrat et d'autre part avec le milieu hôte (voir figure 3.14). Les particules utilisées sont considérées sphéroïdales et leur répartition est aléatoire. La disposition des particules et leurs formes sont donc isotropes dans le plan.

c) Les tricouches

Les échantillons tricouches ont été réalisés par pulvérisation par faisceaux d'ion. Ici, la couche de nanoparticules de métal est déposée entre deux couches de matrices (3.15). La principale différence avec les échantillons bicouches est le contact entre les nanoparticules et les milieux les entourant. Dans le premier cas, les particules sont déposées directement sur le substrat et recouvertes par une couche de diélectrique. Une particule chauffée échange de la chaleur en partie avec le milieu hôte et en partie avec le substrat. Cet échange est assez complexe à modéliser. Dans le cas d'un échantillon tricouche, les particules ne sont en contact qu'avec le milieu hôte : une particule chauffée échange de la chaleur avec la matrice.

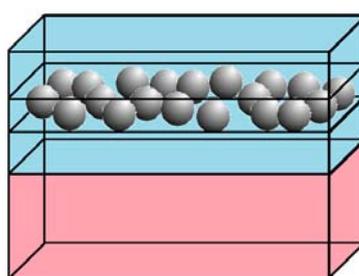


FIGURE 3.15 – Schéma d'un échantillon tricouche

d) Les multicouches

Les échantillons multicouches sont classés en deux catégories : isotropes et anisotropes, suivant l'organisation des particules déposées : aléatoirement pour le premier cas, et en chaînes pour le second cas.

Pour ces échantillons les transferts de chaleur ont un mécanisme différent des bicouches. En effet sur les échantillons constitués d'une couche composite et d'une couche de matrice, les

échanges de chaleur s'effectuent entre les particules et la matrice d'une part, et les particules et le substrat d'autre part. Pour les échantillons multicouches il n'y a plus de contact avec le substrat. Seules les interactions particules-particules et particules-matrice agissent sur les phénomènes de relaxation thermique observés.

Il s'agit avec ces échantillons, de mettre en avant l'impact du nombre de couches sur la dynamique de refroidissement.

Multicouches isotropes :

Les échantillons LOS7, LOS9 ont été réalisés sur le même principe que les bicouches. La répartition des particules y est aléatoire et leur forme sphéroïdales. Ces échantillons sont donc indépendants de la polarisation de la lumière incidente. Cependant, il est important de noter que plus le nombre de "sandwiches" composant l'échantillon est grand, moins l'organisation des particules est aléatoire. Un "effet mémoire" a été observé, suggérant que lorsque la matrice de Si_3N_4 vient recouvrir les particules, elle présente alors une surface non plane, faite de "creux et bosses" gardant en mémoire la position des particules recouvertes [36]. Ainsi lorsqu'une nouvelle couche (n) de particules est déposée, la répartition de ces dernières est dépendante de la position des particules de la couches ($n - 1$) comme le montre la figure 3.16. Plus le nombre de couche déposé est grand, plus le nombre de couches identiques sera important.

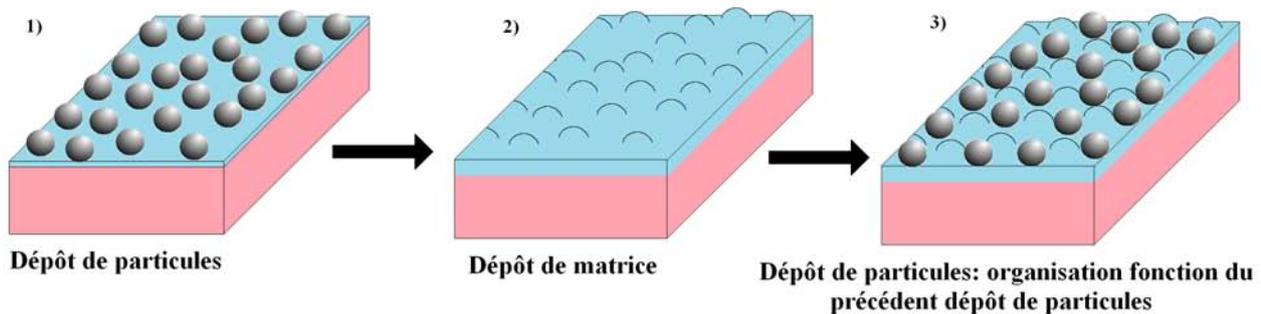


FIGURE 3.16 – Étapes de fabrication des multicouches isotropes

Multicouches organisés :

Les échantillons A.A.A et 5(A.A.A) sont eux anisotropes. Ils sont composés de chaînes de particules et sont sensibles à la polarisation du laser.

L'élaboration de ces multicouches a été réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord une couche de matrice, Al_2O_3 , a été déposée sur le substrat de silice. Une gravure a ensuite été réalisée générant des sillons sur la matrice suivant la direction y dans le plan (x, y) . Les particules ont été déposées sur la matrice gravée, dans les sillons, réalisant des chaînes de particules. Enfin une dernière couche de matrice est superposée aux particules (voir figure 3.17). Pour l'échantillon 5(A.A.A), l'opération de gravure a été répétée cinq fois et cinq couches de nanoparticules ont été déposées, formant à la fin l'échantillon multicouche. Les propriétés optiques, comme la résonance plasmon de surface, de ces deux échantillons sont dépendantes de la polarisation de la

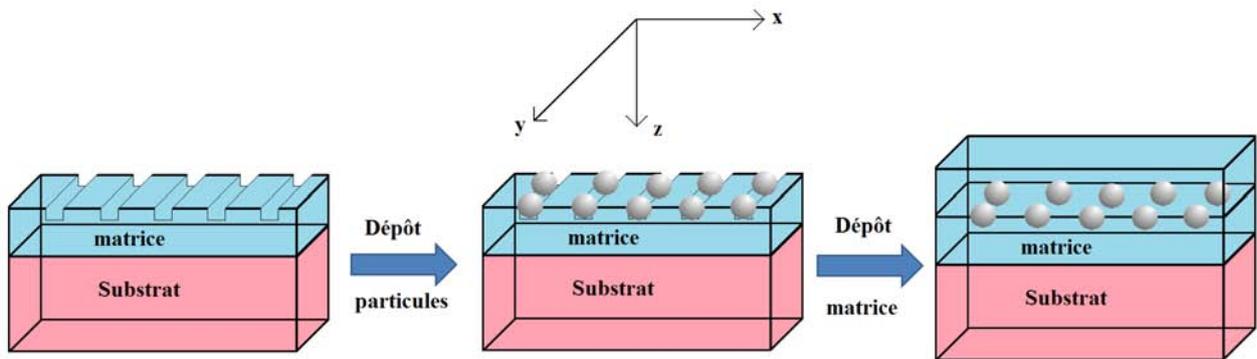


FIGURE 3.17 – Élaboration des multicouches organisés

lumière. Si l'onde incidente est polarisée suivant x , perpendiculairement aux chaînes, à 800 nm, les propriétés optiques de l'échantillon ne sont pas optimales pour l'étude menée : l'absorption n'est pas maximale. En revanche si le champ électrique appliqué est orienté parallèlement aux chaînes de particules, à 800 nm, la longueur d'onde de la lumière incidente est plus proche de la longueur d'onde à laquelle on observe la résonance plasmon de surface (3.9). L'absorption de la lumière est plus importante (voir 1.3.3) et le signal détecté est plus intense.

Il a été vu dans le chapitre 2 que les deux faisceaux ont des polarisations rectilignes orthogonales l'une par rapport à l'autre. Pour obtenir une réponse optimale, l'échantillon a été mis en place de manière à ce que la polarisation de la sonde et l'orientation des particules soient parallèles. La figure 3.18 schématise l'orientation des chaînes de particules sur les multicouches organisés en fonction de la polarisation des faisceaux pompe et sonde.

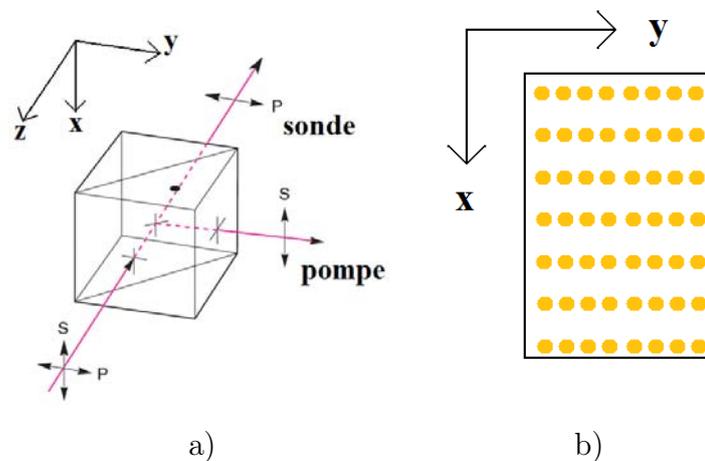


FIGURE 3.18 – a) Polarisation des faisceaux pompe et sonde et b) Orientation des chaînes de particules dans le plan (x,y)

nom	matrice	métal	forme NP	diamètre NP(nm)
Riber94	Y2O3	Argent		10
Riber95	Y2O3	Argent		10.5
Riber112	Al2O3	Argent		15

FIGURE 3.19 – Caractéristiques générales des échantillons Riber94, Riber95 et Riber112

3.3 Paramètres structuraux retenus pour l'étude menée

Pour cette étude, un ensemble d'échantillons a été mis à notre disposition, permettant de mettre en avant l'influence de différents paramètres structuraux :

-le métal utilisé

-la taille des particules

-la matrice

-la structure de l'échantillon (bicouche, tricouche, multicouche)

sur la réponse optique (et donc thermique) d'un système composé de nanoparticules métalliques dans un milieu diélectrique.

Dans la première partie de ce chapitre, la dépendance des propriétés optiques d'un nanocomposite à la taille, à la forme ainsi qu'à l'organisation des nanoparticules métalliques au sein de la matrice diélectrique a été mise en avant. De même, la dépendance de la forme des particules à leur taille ou à la nature du milieu hôte a été exposée en partie 3.2.2.

3.3.1 Problème du couplage des paramètres : taille particule-forme particule-matrice

L'un des principaux problèmes rencontrés a été le découplage des paramètres structuraux. Comme il a été vu au paragraphe précédent, la forme des particules utilisées est fortement dépendante de la quantité de métal mise en jeu, ainsi que de la matrice utilisée. Il est donc difficile de connaître l'impact de la taille des particules ou de la matrice utilisée sur les phénomènes observés. Il a donc été nécessaire, afin d'étudier l'influence de chaque paramètre, d'isoler l'impact de la forme des particules, de leur taille et du milieu hôte. La figure 3.19 montre bien cet effet pour trois échantillons étudiés.

Le paramètre forme a une influence importante sur le comportement optique des échantillons. En effet, le changement de forme des particules induit une anisotropie et un décalage de

échantillon	densité en μm^{-2}	recouvrement en %	$\langle D \rangle$ en nm	$\langle H \rangle$ en nm	L en nm	H/D
SAS(1 nm)	14464	21	4.4	3.8	10	0.87
SAS(1 nmR)	11841	21	4.3	4	11	0.93
SAS(2 nm)	6674	32	7.6	5.5	12.6	0.73
SAS(2 nmR)	5809	30	7.2	6.4	14	0.89
SAS(4 nm)	2094	41	13.6	8.7	19.4	0.64
SAS(4 nmR)	2387	40	13.2	9.5	21.5	0.72
A.A.A(03)	1750	49	17		27	
A.A.A(03R1)	1300	47	20		30	

TABLE 3.2 – Liste des échantillons étudiés

la position de la résonance plasmon est observé [39]. Lorsque les particules tendent à s'aplatir, la résonance se décale vers les grandes longueurs d'onde, se rapprochant des longueurs d'onde de travail situées dans l'IR.

Afin de s'affranchir de ce problème, il est nécessaire de connaître l'influence de chaque paramètre indépendamment les uns des autres, il a donc été nécessaire de découpler les paramètres : taille des particules, forme des particules et matrice.

3.3.2 Solution apportée

Le paramètre le plus difficile à contrôler est le paramètre forme. En effet pour pouvoir en étudier l'impact, il est nécessaire de disposer d'échantillons dont la structure est identique : taille des particules et milieu hôte en particulier. Or le changement de forme des particules est associé à un changement de matrice ou un changement de quantité de métal utilisé.

Il est cependant possible de modifier la forme des particules sans modifier le milieu hôte ou la quantité de métal ; en réalisant un recuit d'un échantillon. Deux séries d'échantillons ("originaux" puis recuits) ont ainsi été étudiés : échantillons SAS(x et xR), échantillons A.A.A (x et xR)². Les paramètres structuraux (densité de particules, taux de recouvrement, diamètre moyen, hauteur moyenne, distance moyenne entre les particules, rapport hauteur sur diamètre) sont données dans le tableau ci-dessus. Les microscopies réalisées par l'équipe Finano, en ANNEXE A, permettent une comparaison de la forme des particules sur les échantillons.

D'autre part, lorsque la taille des particules est faible, celles-ci tendent à rester sphériques. Plusieurs tricouches ont ainsi été fabriqués avec une faible quantité de métal équivalente(1,4nm) (échantillons SAS(1.4) et A.A.A(1.4)) de manière à garder des particules quasi-sphériques pour différentes matrices.

². Les échantillons SAS(x) et A.A.A(x) sont les échantillons "originaux" composés respectivement de trois couches : Si_3N_4 -Ag(x nm)- Si_3N_4 et Al_2O_3 -Ag(x nm)- Al_2O_3 . Les échantillons notés SAS(xR) et A.A.A(xR) sont les recuits des originaux.

Nature comparaison	Paramètres fixes	Nom échantillons
Forme	Matrices Quantité de métal équivalente Nature des NPs	SAS(1 nm et 1 nmR) SAS(2 nm et 2 nmR) SAS(4 nm et 4 nmR) AAA(03, 03R1 et 03R2)
Matrice (1)	Nature des NPs Forme Quantité de métal équivalente	SAS(1.4) AAA(1.4) et BN(1.4)
Matrice (2)	Nature des NPs Quantité de métal équivalente	Riber 111 et 93 Riber 110 et 94 Riber 112 et 95 Riber 124 et 117 Riber 122, 129 et 118
Nature des NPs	Quantité de métal équivalente Matrice	Riber 129 et 93 Riber 122 et 111 Riber 124 et 94
Quantité de métal équivalente	Matrice Nature des NPs	Riber 111, 110 et 112 Riber 93, 94 et 95 Riber 129 et 124 Riber 117 et 118
Nombre de couches	Nature des NPs Matrice Taille et formes des NPs	A.A.A et 5(A.A.A)

TABLE 3.3 – Liste des comparaisons des structures réalisées

3.3.3 Paramètres retenus pour l'étude thermique

Les échantillons fournis par le département de Physique et Mécanique des Matériaux, ont permis de référencer le comportement thermique de nanoparticules métalliques contenues dans un milieu diélectrique en fonction des critères suivants :

- * forme des particules : galets à sphères
- * milieu environnant : Al_2O_3 , Si_3N_4 , BN, Y_2O_3
- * nature des nanoparticules : or et argent
- * taille des nanoparticules : quantité de métal équivalente : 2, 3 et 6 nm
- * isotropie et anisotropie d'organisation
- * structure des couches

Les résultats obtenus sont présentés comme indiqué dans le tableau 1. Tous les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Analyse des résultats expérimentaux

Après avoir caractérisé les échantillons, le montage expérimental et donné les équations régissant les échanges d'énergie à l'échelle du nanomètre, nous allons dans cette dernière partie exposer les résultats expérimentaux obtenus avec le montage pompe-sonde. Ces résultats vont être comparés à une étude théorique basée sur un modèle à deux températures. Finalement nous exposerons, grâce à la comparaison des résultats, les différents paramètres structuraux influant sur la réponse thermique des nanocomposites.

4.1 Le modèle à deux températures

Nous avons vu dans le chapitre 1, que les échanges d'énergie entre une nanoparticule métallique et un milieu diélectrique sont classiquement décrits par des modèles théoriques dits à deux ou trois températures.

Dans cette étude, nous avons choisi de modéliser les phénomènes physiques en jeu à l'aide d'un modèle à deux températures. Seuls les phénomènes thermiques nous intéressent, il n'est donc pas nécessaire pour cette étude de prendre en compte la température électronique en se basant sur un modèle à trois températures. D'après la composition de nos échantillons, ce modèle semble pertinent pour représenter les échanges thermiques entre particules et matrice. Il est toutefois important de noter que ce modèle décrit les échanges d'énergie entre une particule **isolée, immergée** dans un milieu diélectrique. Nos échantillons sont composés de nombreuses particules, et le modèle décrit ici ne prend pas en compte les éventuelles interactions particules-particules. De même, le modèle à deux températures simule la réponse thermique d'une particule complètement immergée dans un même milieu, or dans le cas des échantillons bicouches, les particules sont en contact avec la matrice **et** le substrat.

Nous présentons dans cette partie l'approche théorique utilisée pour modéliser le signal expérimental dans le cas d'une expérience pompe-sonde en configuration homodyne. Le signal expérimental issu de la détection synchrone s'écrit de la façon suivante [72, 23] :

$$S(t, \omega) = \frac{\gamma Q_p Q_s}{T} \sum_{q=0}^{\infty} h(qT + t) \exp[-i\omega(qT + t)] \quad (4.1)$$

Avec :

h la fonction représentant la réponse impulsionnelle de l'échantillon

Q_s et Q_p les puissances respectives des impulsions sonde et pompe

T est la période du laser

ω est la fréquence de modulation

t représente le temps de retard entre la pompe et la sonde

γ est le coefficient phénoménologique qui dépend de la réponse optique (réflexion ou transmission) de la nanoparticule, de son état de surface ainsi que des différents composants dans la chaîne électronique entre le détecteur et la détection synchrone.

Dans le cas où l'on s'intéresse à l'étude de la transmittivité, on peut montrer que le changement de transmittivité d'une nanoparticule dans une matrice diélectrique peut s'écrire sous la forme [48] :

$$\frac{\Delta T_r}{T_r}(\lambda_s) = -\Delta\alpha(\lambda_s)L \quad (4.2)$$

Avec :

α le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ_s du faisceau laser sonde

L l'épaisseur de l'échantillon

La variation du coefficient d'absorption $\Delta\alpha$ contient deux contributions : la première est due à la particule métallique et la seconde au milieu diélectrique [48] :

$$\Delta\alpha(\lambda_s) = \left[\frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_1} \frac{d\epsilon_1}{dT_p} + \frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_2} \frac{d\epsilon_2}{dT_p} \right] T_p + \left[\frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_m} \frac{d\epsilon_m}{dT_m} \right] T_m \quad (4.3)$$

Où $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ est la constante diélectrique complexe du métal, et ϵ_m est la constante diélectrique réelle de la matrice. T_p et T_m représentent les variations respectives de températures de la nanoparticule et de la matrice.

Le second terme de l'équation 4.3 décrivant la contribution de la matrice peut être négligé si la longueur d'onde du faisceau laser sonde est loin de la résonance plasmon de surface de la particule [48]. Dans ce cas, seule la réponse de la nanoparticule contribue au signal expérimental et le coefficient d'absorption α ne dépend que de la température du métal.

Pour calculer la variation de température de la nanoparticule due à l'absorption d'une seule impulsion laser, on suppose la particule comme étant un parfait conducteur thermique, de forme sphérique de rayon R , de masse volumique ρ_p et de chaleur massique C_p . La nanoparticule est considérée comme totalement immergée dans une matrice diélectrique de masse volumique ρ_m , de chaleur massique C_m et de conductivité thermique Λ_m . A l'instant $t = 0$, la nanoparticule subit une augmentation soudaine de température : ΔT_0 , due à l'absorption d'une impulsion laser pompe. Il s'en suit alors un refroidissement de cette nanoparticule dans la matrice diélectrique à travers la résistance thermique à l'interface particule/matrice. L'évolution de température de la nanoparticule est solution du système d'équations de chaleur suivant, décrit au chapitre 1, qui tient compte de la symétrie sphérique du problème :

$$(\rho C_p) \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{3\Lambda_m}{R} \left[\frac{\partial T_m}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (4.4)$$

$$[T_p - T_m]_{r=R} = -\Lambda_m r_{th} \left[\frac{\partial T_m}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rT_m) = \frac{\rho_m C_m}{\Lambda_m} \frac{\partial(rT_m)}{\partial t} \quad (4.6)$$

La première équation traduit la conservation de l'énergie au niveau de l'interface nanoparticule/matrice. La deuxième équation décrit le comportement de barrière thermique de cette interface par l'intermédiaire de la résistance thermique d'interface r_{th} . La dernière équation rend compte de la diffusion de chaleur dans la matrice due au refroidissement de la nanoparticule.

La solution du système d'équations précédent s'obtient en utilisant la transformation de Laplace, avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$(1) \begin{cases} T_p(t=0) & = \Delta T_0 \\ T_m(t=0) & = 0 \\ T_m(t, r \rightarrow +\infty) & = 0 \end{cases}$$

On obtient alors :

$$(2) \begin{cases} p\bar{T}_p(p) - \Delta T_0 & = -\chi a_m \frac{\Gamma+1}{R^2} \bar{T}_m(R) \\ \bar{T}_p(p) - \bar{T}_m(R) & = \frac{\Gamma+1}{Bi} \bar{T}_m(R) \\ \bar{T}_m(p, r) & = \bar{T}_m(R) \frac{R}{r} \exp[-\Gamma(\frac{r}{R} - 1)] \end{cases}$$

Dans ces équations, p désigne la variable de Laplace, $a_m = \Lambda_m/(\rho_m C_m)$ représente la diffusivité thermique de la matrice, $\Gamma = R\sqrt{p/a_m}$, $\chi = 3(\rho_m C_m)/(\rho_p C_p)$ et Bi le nombre de Biot tel que : $Bi = R/(\Lambda_m r_{th})$.

A partir du système d'équations (2), on peut déterminer l'expression de la température de la nanoparticule dans l'espace de Laplace, telle que :

$$\bar{T}_p(p) = \frac{R^2 \Delta T_0}{a_m} \times \frac{R\Gamma + Bi + 1}{\Gamma^2(\Gamma + Bi + 1) + \chi Bi(\Gamma + 1)} \quad (4.7)$$

La transformée de Laplace inverse nous permet d'obtenir la réponse temporelle sous la forme d'une intégrale donnée par [20] :

$$T_p(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \bar{T}_p(p) e^{pt} dp \quad (4.8)$$

$$= \frac{2\chi Bi^2 \Delta T_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{u^2 \exp[-\frac{t}{\tau_m} u^2]}{[(Bi + 1)u^2 - \chi Bi]^2 + u^2[u^2 - \chi Bi]^2} du \quad (4.9)$$

Où $\tau_m = R^2/a_m$ est le temps de diffusion thermique dans la matrice.

Si l'on combine les équations 4.1, 4.2, 4.3 et 4.9 et en réarrangeant les termes, on peut écrire :

$$S(t, \omega) = \frac{\Pi \times Bi^2}{T} e^{-i\omega t} \int_0^\infty \frac{u^2 \exp[-\frac{t}{\tau_m} u^2]}{[(Bi+1)u^2 - \chi Bi]^2 + u^2[u^2 - \chi Bi]^2} \xi du \quad (4.10)$$

$$\Pi = \frac{2\chi \Delta T_0}{\pi} \times \left[\gamma Q_p Q_s \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_1} \frac{d\epsilon_1}{dT_p} + \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_2} \frac{d\epsilon_2}{dT_p} \right) L \right] \quad (4.11)$$

$$\xi(u, T, \omega, \tau_m) = \sum_{q=0}^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{u^2}{\tau_m} + i\omega \right) qT \right] \quad (4.12)$$

La fonction ξ traduit l'effet cumulatif du train d'impulsion laser et on peut ainsi l'appeler *fonction de pondération cumulative*. Cette fonction se présente sous la forme d'une série géométrique, dont on peut facilement calculer la somme. Celle-ci est donnée par :

$$\xi(u, T, \omega, \tau_m) = \frac{1 - e^{-\frac{T}{\tau_m} u^2} e^{i\omega T}}{1 - 2\cos(\omega T) e^{-\frac{T}{\tau_m} u^2} + e^{-2\frac{T}{\tau_m} u^2}} \quad (4.13)$$

En introduisant 4.13 dans 4.10, on peut exprimer séparément les parties réelle et imaginaire du signal à la sortie de la détection synchrone :

$$S(t, \omega) = Re[S(t, \omega)] + iIm[S(t, \omega)] \quad (4.14)$$

$$Re[S] = \frac{\Pi \times Bi^2}{T} \left\{ \cos(\omega T) \int_0^{+\infty} \frac{\Phi}{\Psi} Re[\xi] du + \sin(\omega T) \int_0^{+\infty} \frac{\Phi}{\Psi} Im[\xi] du \right\} \quad (4.15)$$

$$Im[S] = \frac{\Pi \times Bi^2}{T} \left\{ \cos(\omega T) \int_0^{+\infty} \frac{\Phi}{\Psi} Im[\xi] du - \sin(\omega T) \int_0^{+\infty} \frac{\Phi}{\Psi} Re[\xi] du \right\} \quad (4.16)$$

Les fonctions $\Phi(u, t, \tau_m)$ et $\Psi(u, \chi, Bi)$, ainsi que les parties réelle et imaginaire de la fonction de pondération cumulative sont données par :

$$\Phi(u, t, \tau_m) = u^2 \exp[-\frac{t}{\tau_m} u^2] \quad (4.17)$$

$$\Psi(u, \chi, Bi) = [(Bi+1)u^2 - \chi Bi]^2 + u^2[u^2 - \chi Bi]^2 \quad (4.18)$$

$$Re[\xi(u, T, \omega, \tau_m)] = \frac{1 - e^{-\frac{T}{\tau_m} u^2} \cos(\omega T)}{1 - 2\cos(\omega T) e^{-\frac{T}{\tau_m} u^2} + e^{-2\frac{T}{\tau_m} u^2}} \quad (4.19)$$

$$Im[\xi(u, T, \omega, \tau_m)] = -\frac{e^{-\frac{T}{\tau_m} u^2} \sin(\omega T)}{1 - 2\cos(\omega T) e^{-\frac{T}{\tau_m} u^2} + e^{-2\frac{T}{\tau_m} u^2}} \quad (4.20)$$

Afin de connaître l'influence de la conductivité thermique de la matrice (Λ_m) et de la résistance thermique d'interface (r_{th}) sur la variation du coefficient de transmission, une étude de sensibilité a été réalisée. Soit f une fonction des variables x et y . Afin de connaître la sensibilité de f à ses différentes variables, on calcule les fonctions de sensibilité $Sen_x(f)$ et $Sen_y(f)$ telles que :

$$Sen_x(f) = \frac{\partial \ln f}{\partial \ln x} \quad (4.21)$$

$$Sen_y(f) = \frac{\partial \ln f}{\partial \ln y} \quad (4.22)$$

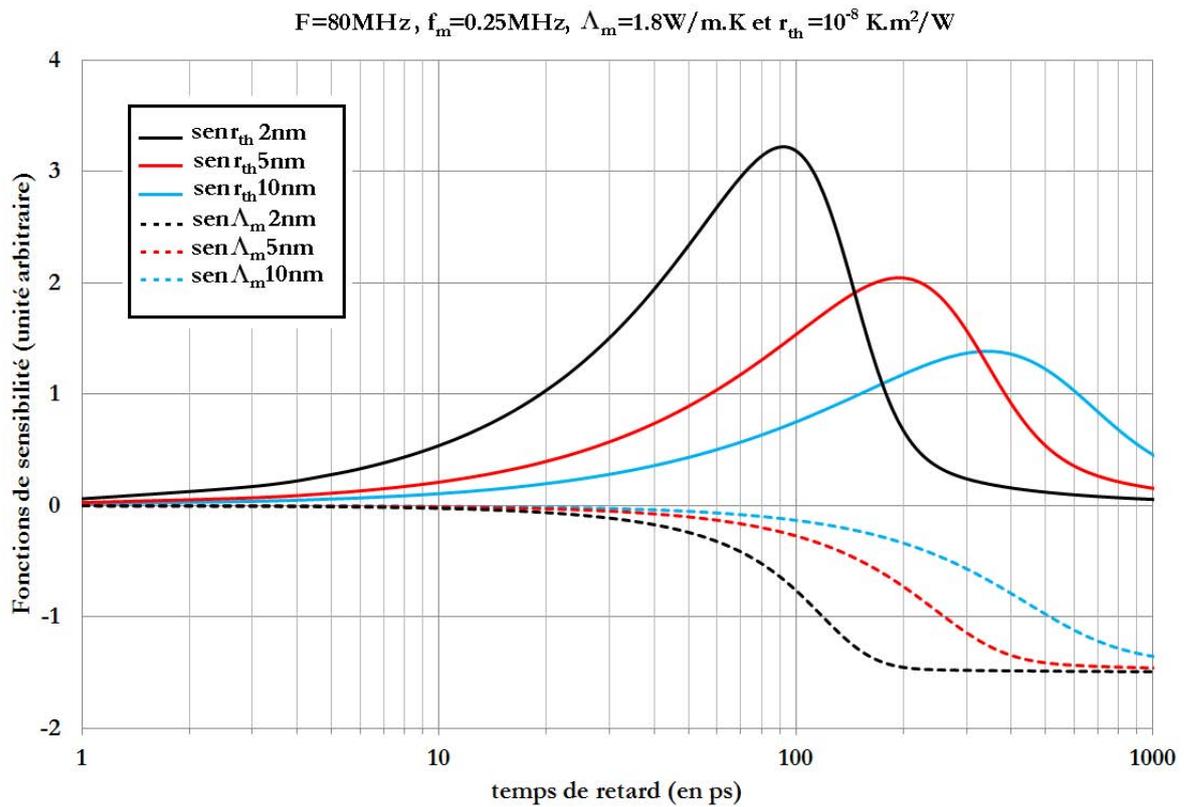


FIGURE 4.1 – Courbes de sensibilité à la résistance thermique d’interface (r_{th} , courbes en trait plein) et à la conductivité thermique de la matrice (Λ_m , courbes en pointillets) pour des particules de rayon : 2 nm (courbes noires), 5 nm (courbes rouges) et 10 nm (courbes bleues)

En calculant numériquement les dérivées des parties réelle ($Re[S]$) et imaginaire ($Im[S]$) du signal à la sortie de la détection synchrone ($S(t, \omega)$) par rapport à Λ_m et r_{th} ; on peut déterminer l'influence de ces deux paramètres sur le signal calculé. La figure 4.1 donne la sensibilité de la variation du coefficient de transmission à la résistance thermique d'interface et à la conductivité thermique du milieu diélectrique. Les courbes ont été tracées en utilisant comme paramètres fixes : $F=80\text{MHz}$ (fréquence du laser), $f_m=250\text{kHz}$ (fréquence de modulation de la pompe), $\Lambda_m=1.8\text{W/M.K}$ (conductivité thermique de la matrice) et $r_{th}=10^{-8}\text{K.m}^2/\text{W}$ (résistance thermique d'interface). Les courbes noires représentent les fonctions de sensibilité pour une particule de 2 nm de rayon, les courbes rouges pour un rayon de 5 nm et les courbes bleues pour un rayon de 10 nm.

On voit sur la figure 4.1, que la variation du coefficient de transmission est sensible "aux temps courts" à la résistance thermique d'interface. En effet dans les 20 à 50 premières picosecondes, l'influence de la conductivité thermique de la matrice reste très faible par rapport à la résistance thermique d'interface. En considérant que dans les premières picosecondes, la particule métallique absorbe l'énergie lumineuse de l'impulsion laser et se thermalise, on comprend alors que lorsque l'énergie absorbée par la particule se dissipe vers le milieu environnant, la première "barrière thermique" rencontrée est l'interface particule/matrice. La prédominance aux temps courts de la résistance thermique d'interface dans la variation du coefficient de transmission s'explique donc.

On remarque également que plus les particules sont grosses, plus la sensibilité à la résistance thermique d'interface ainsi qu'à la conductivité thermique de la matrice, devient importante aux temps longs. Sachant que les particules sont plus grosses, le temps de thermalisation est alors plus long, la dissipation de l'énergie dans la matrice se fait donc aux temps plus longs.

D'après les courbes de sensibilité, les particules plus petites sont davantage sensibles à la résistance d'interface. Le rapport Volume/surface des particules évolue en $R/3$ (où R est le rayon de la particule). Plus les particules sont grosses, moins la surface est importante face au volume de la sphère. Le rôle de la résistance à l'interface semble être moins important lorsqu'on considère des particules plus grosses.

4.2 Paramètres utilisés pour la modélisation

D'après les équations décrites précédemment, plusieurs paramètres physiques doivent être imposés pour la description des phénomènes de transfert de chaleur et leur modélisation. Les échantillons dont nous disposons sont de taille, de forme, d'organisation et de compositions différentes. En fonction de la structure des échantillons, nous avons répertorié les paramètres thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique...) et optiques (taux de transmission, résonance plasmon...). Nous donnons ici les paramètres utilisés pour les simulations et l'analyse des résultats.

4.2.1 Propriétés physiques

Les échantillons ont tous été réalisés par pulvérisation. Cette méthode diffère des méthodes de dépôt chimique, dites CVD en anglais (Chemical Vapor Deposition) beaucoup utilisées et bien décrites dans la littérature. Les matrices et substrats utilisés sont amorphes, leurs propriétés physiques sont différentes des structures cristallines et la technique d'élaboration utilisée joue un rôle important dans la modification de ces propriétés. Par exemple, *S.Bai et al* [73] étudient la conductivité thermique d'un film de Si_3N_4 pour différentes épaisseurs déposé par une méthode chimique (LPVCD, en anglais : Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Les valeurs obtenues varient de $1,24 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $2,09 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des épaisseurs de 37 à 200 nm respectivement. En revanche *S.M.Lee et D.G.Cahill* [74] obtiennent des valeurs de conductivités thermiques pour des films de SiO_2 et SiN_x allant de $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des épaisseurs de 21 nm à 252 nm respectivement. La méthode d'élaboration utilisée est une technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et les valeurs obtenues pour la conductivité thermique des films étudiés sont deux à trois fois plus faibles que celles obtenues avec d'autres méthodes telles que la LPCVD ou APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition).

Les échantillons dont nous disposons ont été élaborés par pulvérisation. N'ayant pas fait les mesures de conductivité thermique, nous avons utilisé les valeurs des propriétés physiques, données ci-dessous :

- * Si_3N_4 : $\Lambda_m = 2.7 \text{ W/mK}$ et $C_m = 1400\text{-}1500 \text{ J/kgK}$
- * Al_2O_3 : $\Lambda_m = 1.8 \text{ W/mK}$ et $C_m = 920 \text{ J/kgK}$
- * BN : $\Lambda_m = 3 \text{ W/mK}$ et $C_m = 840 \text{ J/kgK}$
- * Y_2O_3 : $\Lambda_m = 5 \text{ W/mK}$ et $C_m = 440 \text{ J/kgK}$
- * SiO_2 : $\Lambda_m = 1.6 \text{ W/mK}$ et $C_m = 750 \text{ J/kgK}$

[73, 75, 74, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82]

Les propriétés optiques des échantillons étant importantes dans l'interprétation des phénomènes électroniques, nous rappelons dans le tableau 4.1, les caractéristiques des échantillons permettant de connaître la position de la résonance plasmon et le taux de transmission à 800 nm. Dans le cas des échantillons SAS (1nm), SAS (2nm) et SAS (4nm), c'est le coefficient de réflexion qui a été mesuré. Pour ce qui est des échantillons anisotropes en organisation, les taux de transmission sont donnés pour deux orientations différentes de l'échantillon : chaînes de particules parallèles à la polarisation du champ incident (\parallel) et pour des chaînes perpendiculaires (\perp).

4.2.2 Paramètres structuraux

Dans le chapitre 3 nous avons vu que les particules avaient la forme de sphéroïdes plus ou moins aplatis suivant la quantité de métal déposé ou la matrice utilisée. Des microscopies réalisées par l'équipe Finano, institut Pprime ; ont permis de déterminer les diamètres et hauteurs

nom	R.P.S (en nm)	Transmission à la RPS (ou Réflexion R) (en %)	Transmission à 800nm (ou Réflexion R) (en %)
Riber130	580	65	90
Riber117	590	52	82
Riber118	590	66	89
Riber122	600	60	83
Riber124	650	43	68
Riber129	610	55	80
Riber93	480	56	84
Riber94	550	43	74
Riber95	590	30	60
Riber111	480	44	75
Riber110	540	32	62
Riber112	650	27	32
Riber132	540	31	80
BAB	490	47	86
SAS	600	38	67
SAS(1.4)	640	45	72
SAS(1nm)	(R) 480	(R) 35	(R) 50
SAS(2nm)	(R) 490	(R) 10	(R) 55
SAS(4nm)	(R) 490	(R) 5	(R) 80
A.A.A(1.4)	550	55	78
A.A.A(03)	680	58	60
A.A.A(03R1)	550	55	66
A.A.A(03R2)	650	55	60
A.A.A(4)	percolé	/	50
A.A.A(10)	percolé	/	45
A.A.A	Polarisation \parallel : 600 Polarisation \perp : 490	65 50	68 80
5(A.A.A)	Polarisation \parallel : 700 Polarisation \perp : 500	10 5	15 60
LOS9	500	60	80
LOS7	510	55	73

TABLE 4.1 – Caractéristiques optiques des échantillons

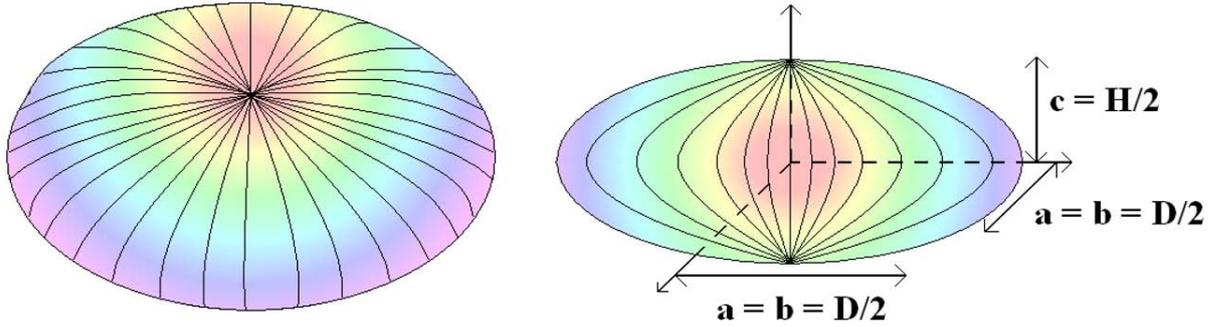


FIGURE 4.2 – Schéma d'un sphéroïde oblate

moyens des particules pour certains échantillons. Les particules sont des sphéroïdes oblates (galets), voir figure 4.2, et leur surface S est telle que :

$$S = 2\pi a^2 + \pi \left(\frac{c^2}{e}\right) \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) \quad (4.23)$$

Où e est l'excentricité définie par :

$$e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2} \quad (4.24)$$

Et : $a = b =$ demi-longueur de l'axe principal et c est la demi-longueur de l'axe secondaire. Dans notre cas, la demi-longueur de l'axe principal est égale à la moitié du diamètre moyen $\langle D \rangle$ mesuré grâce aux microscopies et la demi-longueur de l'axe secondaire est égale à la demi-hauteur moyenne $\langle H \rangle$ mesurée par microscopie. Le modèle utilisé pour la simulation des réponses thermiques est réalisé pour le cas de sphères plongées dans un milieu diélectrique. Les particules des échantillons ne sont pas sphériques, mais sont des oblates dont nous donnons les surfaces dans le tableau 4.2. La dernière colonne du tableau donne le rayon équivalent de sphère calculé à partir de la surface des oblates. Il est utile pour la simulation car il permet de déterminer numériquement la réponse thermique d'une nanoparticule sphérique dont le rayon équivalent permet d'obtenir une surface de sphère identique à la surface du sphéroïde oblate correspondant à l'échantillon. Ainsi, le modèle numérique peut fournir l'évolution dans le temps de la température pour une surface de contact entre particule et matrice identique à celle des échantillons. Le tableau 4.2 donne les caractéristiques morphologiques utilisées pour les simulations : densité de particules, taux de recouvrement, diamètre moyen $\langle D \rangle$ des particules, hauteur moyenne $\langle H \rangle$ des particules, distance moyenne L entre les particules, rapport de forme H/D , surface des galets S et rayon équivalent R_{eq} des particules si elles étaient sphériques.

4.3 Problème de zéro et de phase

Lors des expériences réalisées, différents phénomènes sont apparus rendant complexe la comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Afin de mettre en parallèle les résultats

Échantillon	Densité en μm^{-2}	Recouvrement en %	$\langle D \rangle$ en nm	$\langle H \rangle$ en nm	L en nm	H/D	Surface S en nm^2	R_{eq} en nm
SAS(1 nm)	14464	21	4.4	3.8	10	0.87	55.346	2.099
SAS(1 nmR)	11841	21	4.3	4	11	0.93	55.378	2.100
SAS(2 nm)	6674	32	7.6	5.5	12.6	0.73	149.054	3.445
SAS(2 nmR)	5809	30	7.2	6.4	14	0.89	150.863	3.466
SAS(4 nm)	2094	41	13.6	8.7	19.4	0.64	447.613	5.970
SAS(4 nmR)	2387	40	13.2	9.5	21.5	0.72	448.290	5.974
A.A.A(03)	1750	49	17		27			
A.A.A(03R1)	1300	47	20		30			
Riber117	2237	37.3	14.5	7.8	24.9	0.55	469.623	6.115
Riber118	4422	34.5	9.6		17.5			4.322
Riber122	3636	28.3	9.5		21.7			
Riber124	2798	43.4	13.5	6	20.48	0.58	377.655	4.483
Riber94	3711	33.4	10	6	18.97	0.55	234.617	4.322
Riber95	3603	35.1	10.3		22.5			
Riber111	5427	38.2	9.17	4.88	13.7	0.61	186.963	3.858
Riber110	3369	37.8	12	7.2	19.77	0.6	337.848	5.186
Riber132	3196	35.3	11		23.5			
SAS(1.4)	7500	27	6.5		14			
A.A.A(1.4)	4800	32	8.8		26.5			

TABLE 4.2 – Paramètres structuraux des échantillons étudiés

il est nécessaire de normaliser les courbes expérimentales. Il nous faut donc connaître le zéro : température de base ou coefficient de réflexion ou de transmission avant que l'excitation laser perturbe le milieu. Or il est apparu qu'un phénomène se reproduisait à chaque expérience mettant en doute la position de la valeur initiale de réflectivité ou de transmittivité et donc de température. De même, un phénomène lié au changement de signe de la phase, change le sens de variation de la réflectivité ou de la transmittivité et il n'est donc pas possible de connaître la valeur maximale de température de l'échantillon. Nous décrivons ici ces différents phénomènes et nous expliquons la solution utilisée pour pouvoir faire la comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

4.3.1 Problème de zéro

Sur la totalité des échantillons, un phénomène précédant la coïncidence a été observé : un premier pic apparaît environ 11 ps avant le pic de coïncidence comme indiqué sur la figure 4.3. D'après le montage en coïncidence (voir figure 2.11 partie 2.1.3) réalisé pour déterminer avec précision la position de la coïncidence, le second pic (à $t = 0$) est bien le pic de coïncidence de la pompe et de la sonde. Le premier quant à lui n'a jamais été observé au cristal doubleur. Plusieurs essais ont été réalisés et ce phénomène est indépendant de la fréquence de modulation, de la longueur d'onde du laser, des échantillons, des détecteurs, des paramètres de manipulation (temps d'intégration, temps entre mesure, pas de temps...), de la configuration du montage (réflexion ou transmission)... Pour chaque échantillon, ce phénomène intervient environ 11 ps avant la coïncidence : de 11 à 11.04 ps (voir figures 4.3 et 4.4). Connaissant la vitesse de la lumière, nous savons que ce phénomène est lié à une distance de l'ordre de 3,3 mm ou 1,65 mm en considérant un aller-retour, dans le coin de cube par exemple.

Nous avons envisagé, par exemple, que ce phénomène corresponde à une première coïncidence entre une réflexion de sonde en face arrière de l'échantillon et le faisceau pompe en face avant (voir figure 4.5). Supposons que l'impulsion sonde arrive en face avant de l'échantillon avant la pompe (figure 4.5 1). Le faisceau est transmis et une partie se réfléchit en face arrière (figure 4.5 2). Lorsque la partie réfléchie atteint de nouveau la face avant de l'échantillon, elle coïncide avec le faisceau pompe à un endroit de la course de la ligne à retard (figure 4.5 3). En reculant, le chemin optique parcouru par la sonde augmente, et la coïncidence des faisceaux pompe et sonde se fait alors en face avant de l'échantillon (figure 4.5 4). La différence entre les deux coïncidences est donc fonction de l'épaisseur de l'échantillon. En supposant un échantillon d'épaisseur e , la première coïncidence a lieu au temps $t = 2e/c$ avant la seconde coïncidence. En supposant que la partie du faisceau sonde réfléchi interagissant avec la pompe à la première coïncidence soit de faible intensité par rapport au faisceau sonde initial, la différence d'intensité entre le premier et le second pic (0.00042V figure 4.3) pourrait s'expliquer. En prenant $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ et $t = 11 \text{ ps}$, l'épaisseur de l'échantillon devrait être : $e \sim 1.65 \text{ mm}$. Or les échantillons dont nous disposons ont une épaisseur d'environ 2 mm (quelques centaines de μm pour certains). Le premier pic n'est donc pas dû à l'interaction d'une partie du faisceau sonde avec le faisceau

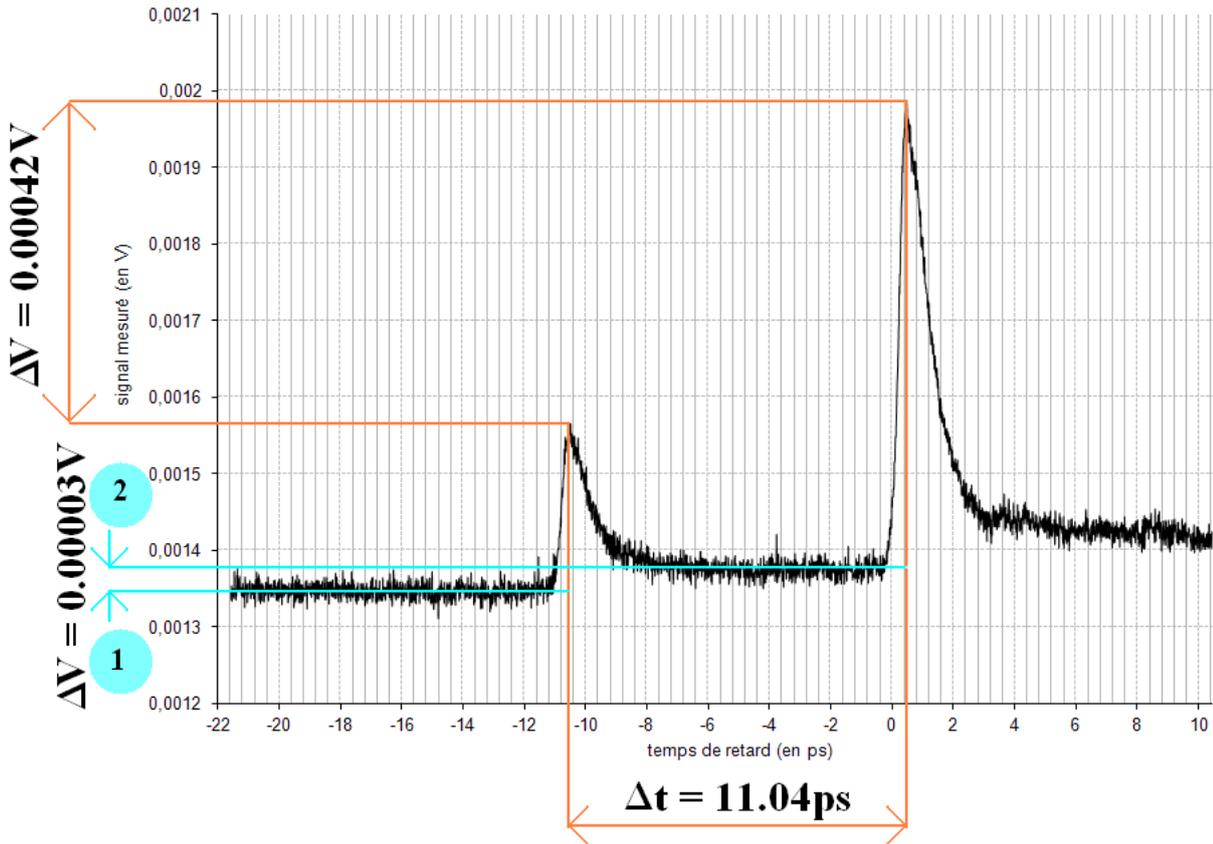


FIGURE 4.3 – Évolution de la tension délivrée par la détection synchrone en fonction du temps de retard de la sonde sur la pompe pour un échantillon contenant des particules d'argent dans une matrice d'alumine (échantillon 5(A.A.A))

pompe. On voit sur les figures 4.3 et 4.4 qu'après ce phénomène, le signal ne revient pas au niveau initial 1. Nous ne pouvons donc pas connaître l'état initial de l'échantillon. Nous avons vérifié, en décalant les miroirs sur le chemin optique de la sonde, si ce phénomène n'était pas présent plus tôt encore. La longueur de la translation nous permet d'accéder à 1.65 ns avant la coïncidence environ et sur ce temps le phénomène n'est pas présent. Déterminer le niveau de signal de départ est donc délicat. Nous avons alors choisi de prendre comme signal de base, le signal au niveau 2 (voir figure 4.7).

4.3.2 Problème de phase

Le second problème de normalisation des résultats est lié à la phase. A la coïncidence, comme l'amplitude du signal, la phase varie fortement. Lorsqu'elle change de signe, il y a un changement de variation de l'amplitude comme indiqué sur la figure 4.6. Avec ce changement de variation, il semble difficile de définir une valeur maximale pour l'amplitude du signal. Dans la référence [83], *J.Stevens et al* observent le même phénomène sur une expérience de thermoreflectance pour un film d'or de 23 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de silicium. Selon l'article,

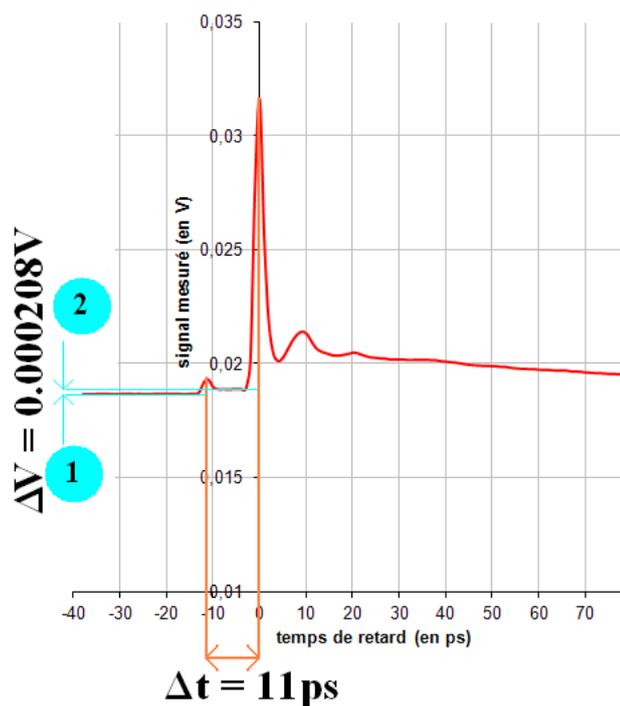


FIGURE 4.4 – Évolution de la tension délivrée par la détection synchrone en fonction du temps de retard de la sonde sur la pompe pour un échantillon contenant des particules d’argent dans une matrice d’alumine (échantillon Riber112)

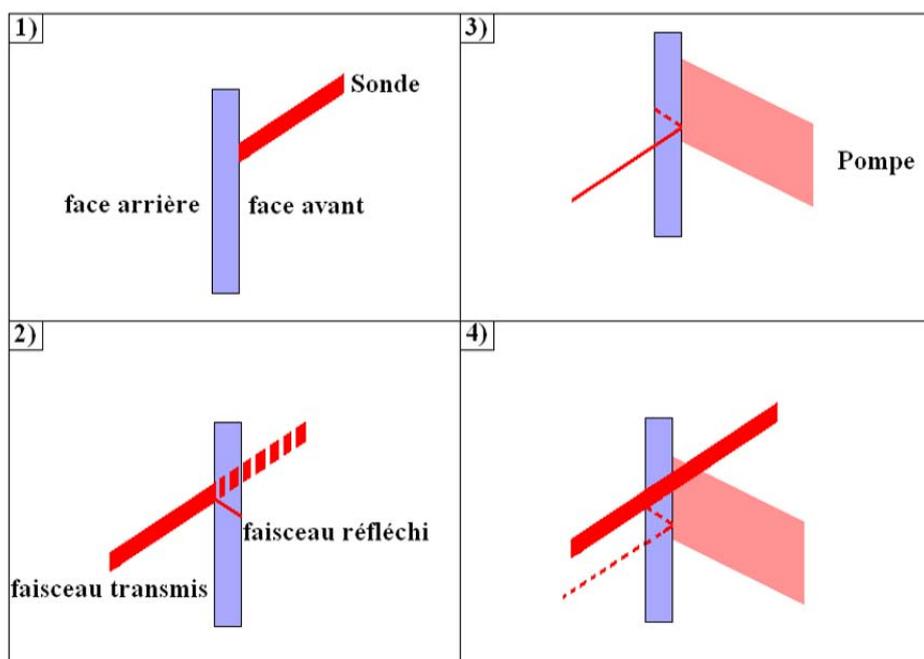


FIGURE 4.5 – Première coïncidence observée

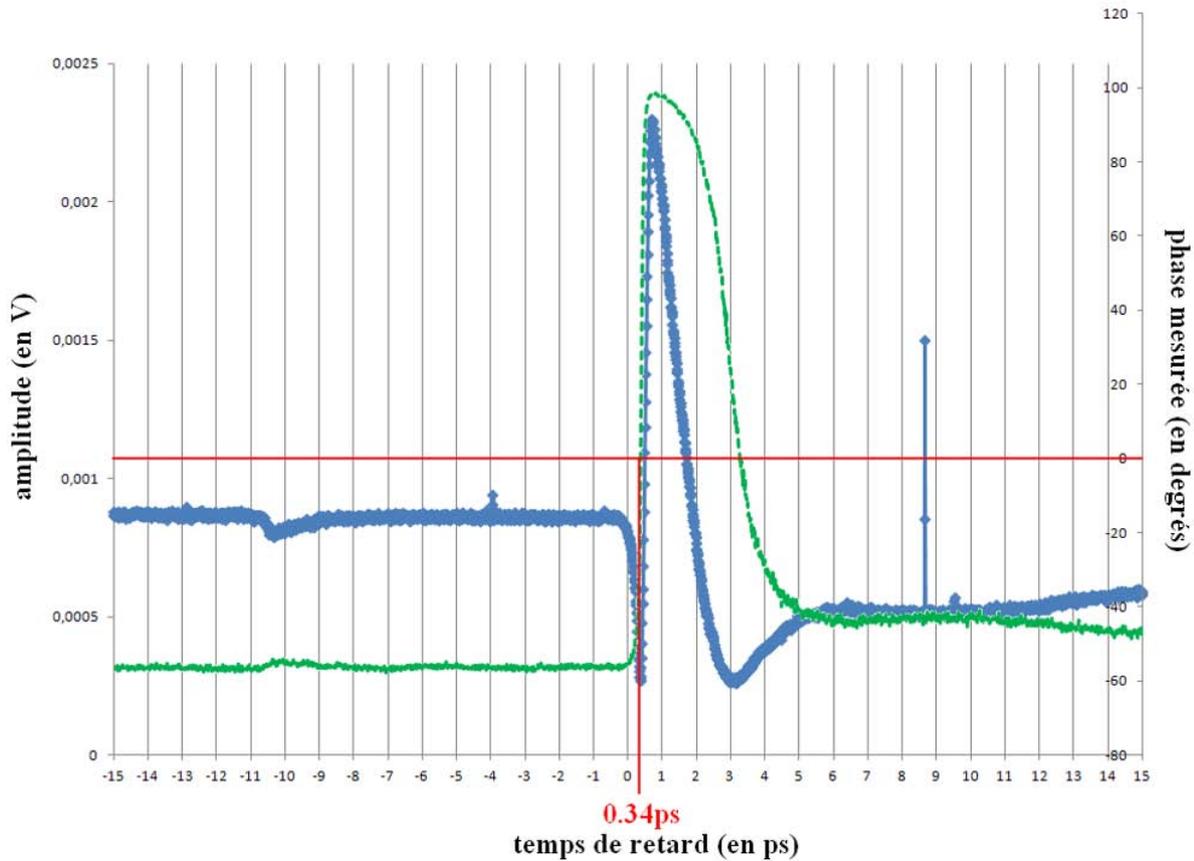


FIGURE 4.6 – Évolution de l’amplitude (courbe bleue) et de la phase (courbe verte) du signal sonde détecté après échantillon, en fonction du temps de retard.

ce phénomène serait lié à diverses sources : bruit radio fréquence, fluctuation de l’intensité sonde, dispersion de la pompe, chaleur résiduelle. En effet, différents tests ont été réalisés et le changement de sens de l’amplitude est dépendant des intensités de pompe et de sonde. Pour de grandes intensités de pompe et de sonde, le phénomène est de grande amplitude et son amplitude diminue avec les intensités des faisceaux mais il ne disparaît pas. Contrairement au phénomène décrit précédemment, le changement de sens de variation de l’amplitude n’est pas présent sur tous les essais. L’origine de ce changement de phase n’a pas été identifié mais pourrait être lié à la résonance plasmon de surface des échantillons qui expliquerait une rotation de phase de π radians.

4.3.3 Base pour la normalisation

Dans cette étude, seule la partie thermique nous intéresse. Ce sont les phénomènes ayant lieu après quelques dizaines de picosecondes que nous observons. Dans cette optique nous avons choisi de prendre comme base, la valeur que semble atteindre la courbe de relaxation après un long temps de relaxation. Sur la figure 4.7, trois choix d’offset sont notés (cercles 1, 2 et 3). Les choix 1 et 2 correspondent aux niveaux des signaux avant et après le premier pic. Le troisième choix correspond à la limite atteinte par la courbe lorsque la chaleur a été totalement transmise

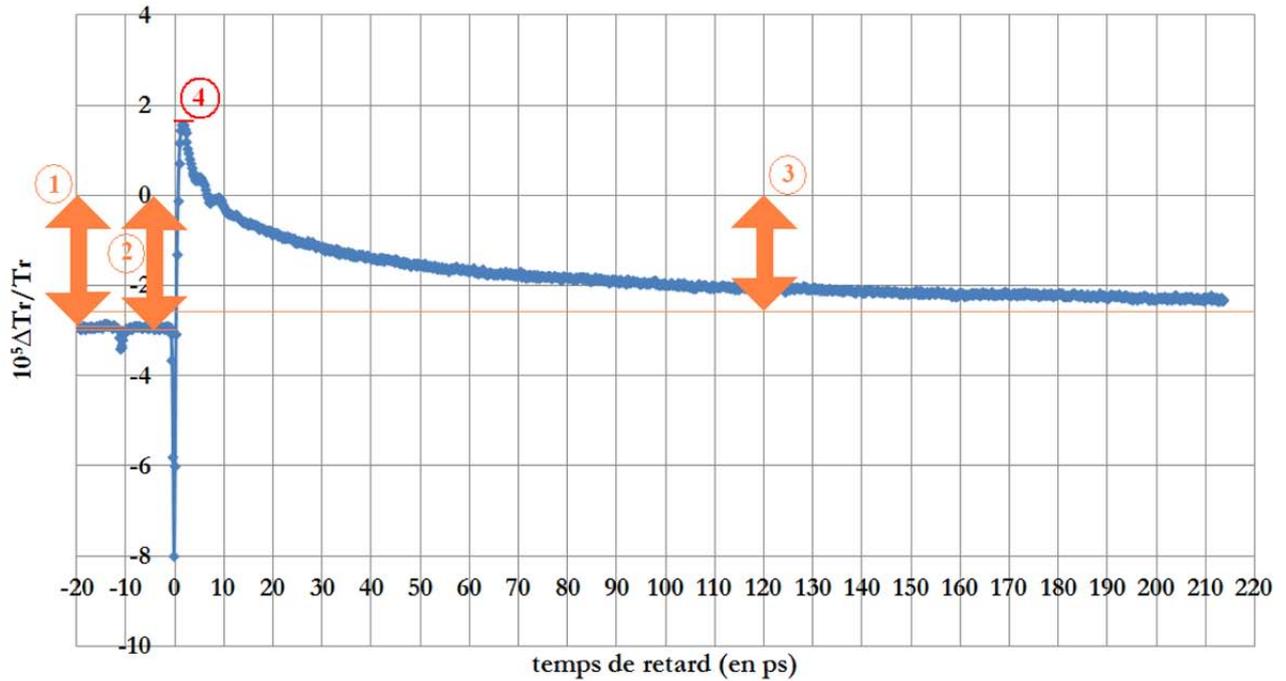


FIGURE 4.7 – Évolution de l’amplitude du signal sonde en fonction du temps de retard sur l’échantillon AAA(03R2)

de la particule vers la matrice. En supposant que la température de départ est atteinte après un long temps de relaxation, la courbe doit atteindre le niveau de départ du signal après relaxation. Le montage mis en place ne nous permet pas d’accéder à plus de 1.65 ns de retard. Dans ce temps, certains échantillons ne reviennent pas à leur niveau de départ. Prendre pour zéro le niveau de signal atteint après relaxation est délicat car il n’est pas facile de déterminer la fin du refroidissement. La normalisation a donc été faite entre le niveau 2 et le niveau 4 (figure 4.7) pris comme valeur maximale atteinte.

4.4 Analyse des résultats

Dans cette partie nous présentons tous les résultats expérimentaux obtenus avec le montage de thermoreflectance ainsi que les résultats numériques obtenus grâce au modèle à deux températures explicité précédemment.

Les résultats sont présentés en fonction des paramètres structuraux étudiés. Les réponses thermiques présentées ici sont donc regroupées et comparées normalisées en fonction d’un paramètre morphologique. Toutes les réponses thermiques obtenues sont présentées en ANNEXE C avec les réponses optiques de chaque échantillon.

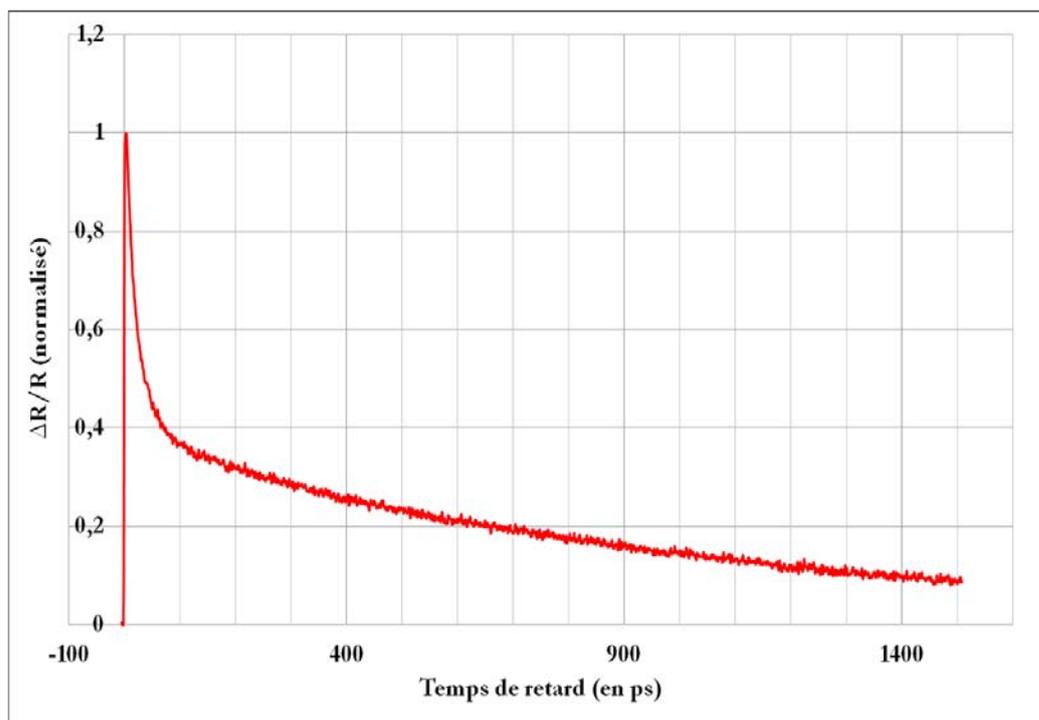


FIGURE 4.8 – Évolution de la variation de réflectivité en fonction du temps pour un film d'aluminium de 100 nm d'épaisseur sur un substrat de silicium.

4.4.1 Le film mince et le simple couche

Le film mince :

Les premiers échantillons étudiés sont le film mince d'aluminium et le simple couche en or. Le film mince est un échantillon plus facile à étudier car les niveaux de signal élevés présents ainsi que la longue durée des phénomènes thermiques rendent les mesures plus simples que sur les échantillons constitués de nanoparticules.

L'échantillon a été testé en configuration de réflexion. La figure 4.8 donne l'évolution de la variation de réflectivité d'un film mince d'aluminium sur substrat de silicium, en fonction du temps de retard de la sonde par rapport à la pompe. Le montage mis en place ne nous permet pas de voir ce qu'il se passe au-delà d'un retard de la sonde sur la pompe de 1.67 ns. Nous voyons néanmoins sur la figure 4.8 que la relaxation n'est pas terminée car la courbe n'a pas atteint son niveau de signal de départ après 1500 ps.

Pour des films métalliques de différentes épaisseurs, on trouve dans la littérature, des échelles de temps similaires concernant le refroidissement [25] [44].

Des phénomènes acoustiques peuvent également être observés sur ce type d'échantillon. Lorsque l'impulsion pompe atteint la surface de l'échantillon, l'énergie est absorbée. Une onde acoustique se propage alors dans l'échantillon jusqu'à atteindre la surface de contact entre le film et le substrat. A l'interface des deux matériaux, l'onde acoustique se sépare en deux : une partie est transmise à travers le substrat, la seconde partie est réfléchiée et se propage dans le film en sens opposé. Lorsque l'onde acoustique réfléchiée atteint la surface du film, elle engendre

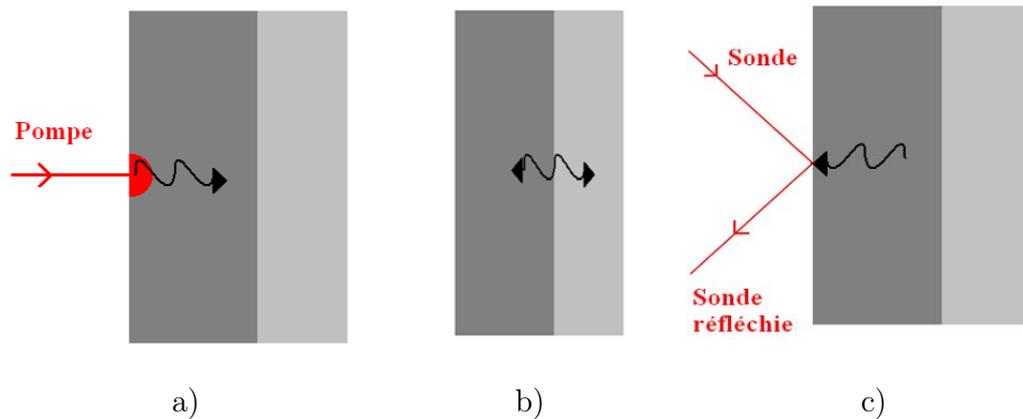


FIGURE 4.9 – Propagation d’une onde acoustique à travers un film mince métallique. a) Absorption de l’énergie lumineuse pompe et propagation d’une onde acoustique (flèche noire), b) Transmission et réflexion de l’onde acoustique à l’interface film/substrat, c) Détection en face avant de l’onde acoustique réfléchie.

une variation du coefficient de réflexion détectée par l’impulsion sonde. La figure 4.9 décrit les différentes étapes de la propagation d’une onde acoustique au sein d’un film mince suite à l’impulsion pompe.

Le signal détecté contient donc l’information acoustique portée par l’onde détectée en face avant de l’échantillon, et on voit apparaître sur le signal en sortie de détection synchrone, le premier écho acoustique. Il semble qu’un écho acoustique soit visible sur la figure 4.8 autour de 40-50 ps, cependant le bruit présent sur la courbe ne permet pas son identification avec précision. Cet échantillon ayant été testé sur le montage pompe-sonde présent à l’Institut des Nanosciences de Paris, nous avons comparé les résultats (voir figure 4.10) obtenus afin de vérifier la présence de l’écho acoustique. D’après la figure 4.10, le premier écho acoustique est détecté après un temps $t = 40$ ps. Connaissant la vitesse du son dans l’aluminium ($v \sim 6,420 \text{ nm.ps}^{-1}$ [64]) on peut retrouver l’épaisseur e du film métallique : $e = (t \times v)/2 = 128,4 \text{ nm}$.

L’étude acoustique des films minces permet de retrouver l’épaisseur d’un matériau avec plus de précision que la mesure directe de son épaisseur. En connaissant la vitesse du son dans un matériau, il est possible en étudiant sa réponse acoustique, de connaître l’épaisseur d’un film mince en différent endroits, vérifiant ainsi l’homogénéité d’une couche mince ou encore la précision des mesures directes d’épaisseur.

Le simple couche :

L’échantillon simple couche est composé de nanoparticules d’or déposées sur un substrat de silice sans matrice. Les échanges d’énergie se font donc des particules métalliques vers le substrat et vers l’air.

Cet échantillon a été testé en configuration de transmission et la courbe 4.11 donne l’évolution de la variation du coefficient de transmission en fonction du retard de la sonde sur la pompe. Le modèle utilisé étant un modèle à deux températures prenant en compte la température de

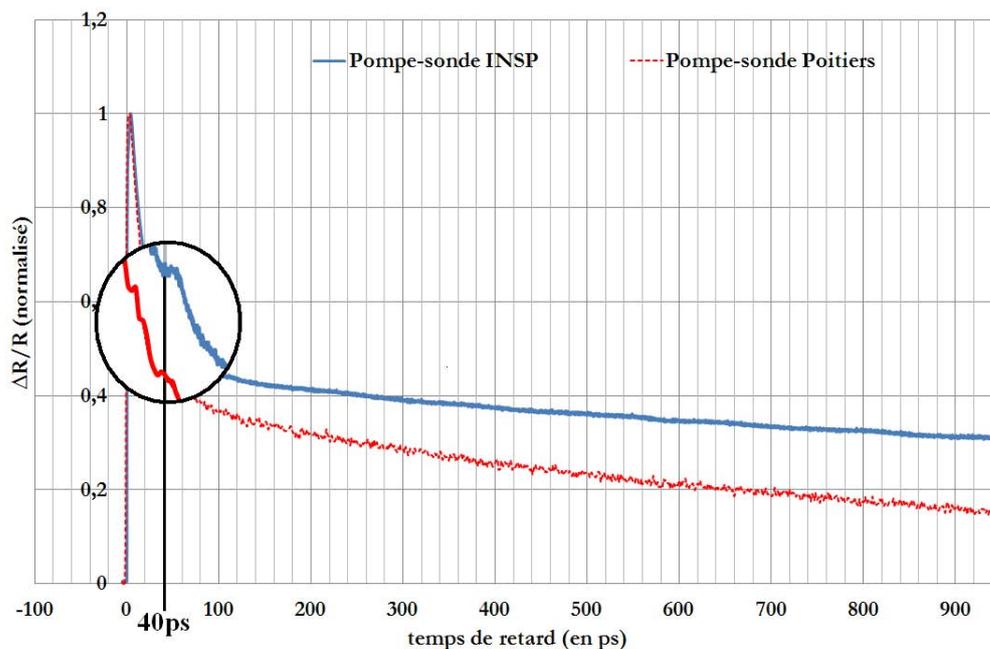


FIGURE 4.10 – Evolution de la variation du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un film de 100 nm d'aluminium sur un substrat de silicium. Comparaison des courbes obtenues sur deux montages différents.

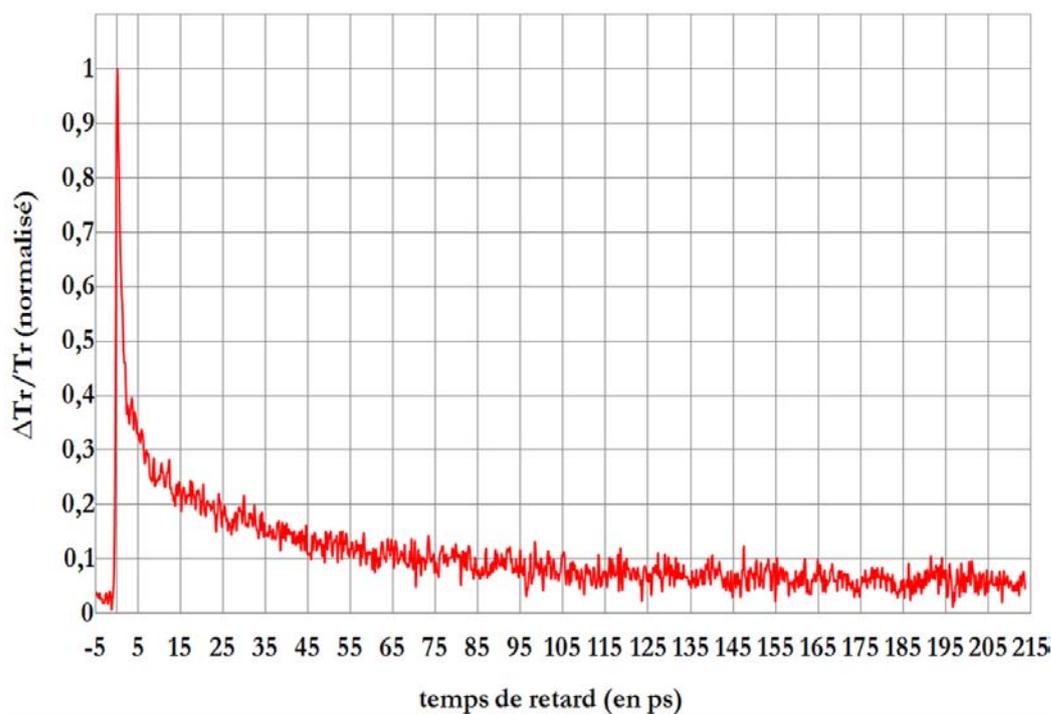


FIGURE 4.11 – Évolution de la transmittivité en fonction du temps sur l'échantillon simple couche de nanoparticules d'or sur substrat de silice

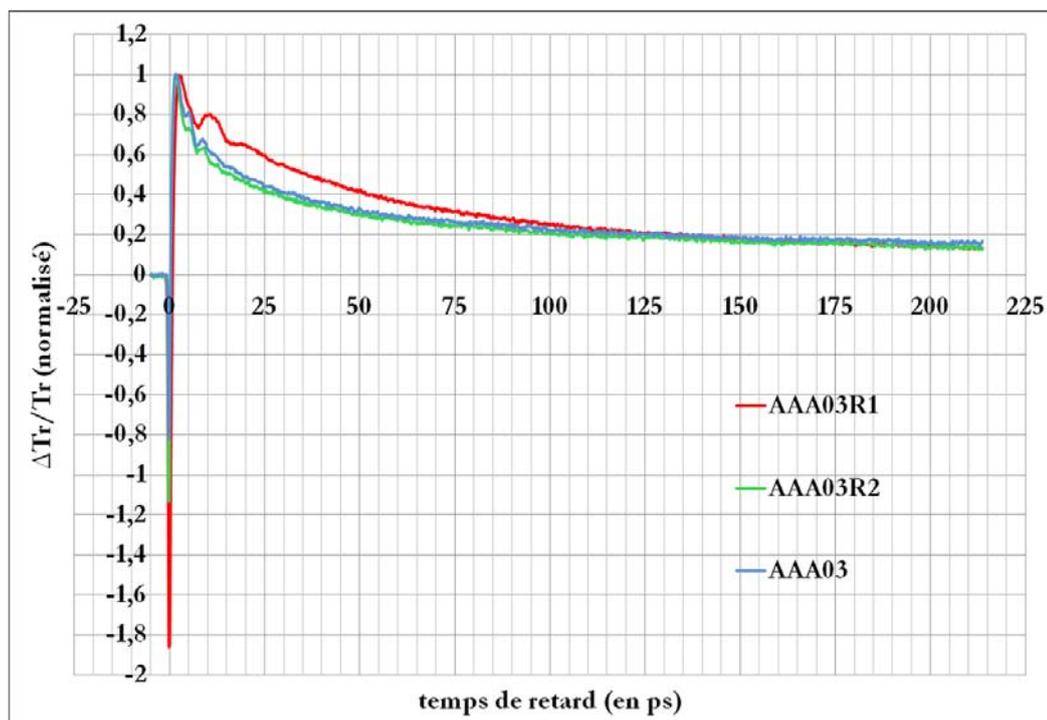


FIGURE 4.12 – Évolution de la variation du coefficient de transmission normalisée en fonction du temps sur des échantillons de nanoparticules d'argent emprisonnées dans une matrice d' Al_2O_3 ayant subi ou non des recuits.

la particule et de la matrice dans laquelle elle est immergée, il n'est pas possible de simuler la réponse de l'échantillon simple couche, dont la structure ne correspond pas au modèle théorique.

Nous voyons sur la figure 4.11 que la réponse thermique est assez bruitée. Nous pouvons voir cependant que sur ce type d'échantillon, le refroidissement se fait sur environ 200 ps. La relaxation thermique est plus rapide sur un échantillon de particules que sur un film mince, la quantité de métal déposée étant bien moins importante et non continue. Sur l'échantillon simple couche, la quantité d'or déposée correspondrait à une couche de métal de 2 nm d'épaisseur si elle avait été continue.

4.4.2 Influence du paramètre forme

Le paramètre forme est l'un des plus difficiles à isoler. Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus pour différents échantillons avant et après recuit. Pour tous les échantillons présentés, les particules après recuits sont plus sphériques (voir valeurs rapport H/D tableau 4.2). La figure 4.12 donne les réponses obtenues sur des échantillons de particules d'argent immergées dans une matrice d'alumine. Pour les recuits 1 et 2 (AAA03R1 et AAA03R2) l'échantillon AAA03 a été recuit pendant 5h à 600 °C (courbe rouge figure 4.12) et 5h+5h à 400°C (courbe verte figure 4.12) respectivement. On voit sur les courbes figure 4.12, qu'aux temps longs (après une centaine de picosecondes) les trois courbes ont le même comportement.

En revanche, durant les 75 premières picosecondes, les échantillons avant et après recuit n'ont pas le même comportement thermique. On voit sur la courbe rouge, des oscillations d'amplitude et de fréquence différentes que sur les échantillons AAA03 et AAA03R2. Sur l'échantillon AAA03R1, les particules ont subi un changement de forme important ainsi que des modifications des propriétés optiques (voir tableaux 4.2 et 4.1). En revanche, sur le recuit 2 (AAA03R2) les propriétés optiques ont n'été que très peu modifiées : la résonance plasmon est passée de 680 nm à 650 nm et le taux de transmission à 800 nm est resté identique. On peut supposer alors qu'après un recuit de 5h+5h à 400°C, le changement de structure de l'échantillon (modification de la forme des particules) n'est pas assez important. En revanche, le changement de forme des particules après le recuit pendant 5h à 600°C montre une modification importante de la résistance thermique d'interface. En effet, sachant que sur les trois échantillons, la matrice est identique, le paramètre influent la réponse thermique est la résistance de contact. De plus, en regardant les courbes de sensibilité tracées (voir figure 4.1), on voit que durant les premières picosecondes, c'est la résistance thermique d'interface qui joue un rôle prédominant dans la variation du coefficient de transmission. Le changement de forme des particules résultant du recuit implique un changement du contact entre matrice et particule. La modification du comportement thermique observé sur la figure 4.12 peut alors s'expliquer par le changement de forme : une particule plus ronde présente une résistance d'interface plus importante qu'une particule oblate.

On peut cependant supposer qu'avec le recuit, l'état de surface des particules a été modifié, modifiant ainsi le contact entre les particules et la matrice. En effet, après le recuit les particules se sont arrondies mais elles ont également légèrement grossies (voir tableau des paramètres structuraux 4.2). On voit notamment qu'après le recuit 2 le diamètre des particules est passé de 17 nm à 20 nm. En grossissant, l'état de surface des particules a pu être modifié. La résistance thermique d'interface est dépendante de l'état de l'interface entre les deux matériaux considérés, le changement noté dans la résistance thermique peut donc être dû à la dégradation du contact uniquement, à la dégradation du contact et au changement de forme et non au changement de forme seul.

Sur ces échantillons, toutes les réponses obtenues présentaient un problème de phase (voir paragraphe 4.3.2). Nous n'avons pas pu les comparer au modèle numérique. Aucune optimisation n'a permis d'extraire numériquement une valeur de résistance thermique permettant de conforter l'hypothèse d'une augmentation de la résistance thermique d'interface avec le changement de forme ou le changement d'état de surface. Nous avons tracé des courbes simulant le comportement des échantillons AAA03 et AAA03R1, mais nous ne pouvons numériquement établir si la différence entre les deux courbes vient du changement de résistance thermique ou du changement de taille. Après le recuit, les particules grossissent et on suppose, d'après les résultats expérimentaux, une augmentation de la résistance thermique d'interface. Or, en simulant les deux cas (variation de taille ou variation de résistance thermique) le comportement obtenu est le même : les particules plus grosses mettent plus de temps à se refroidir, et l'augmentation de

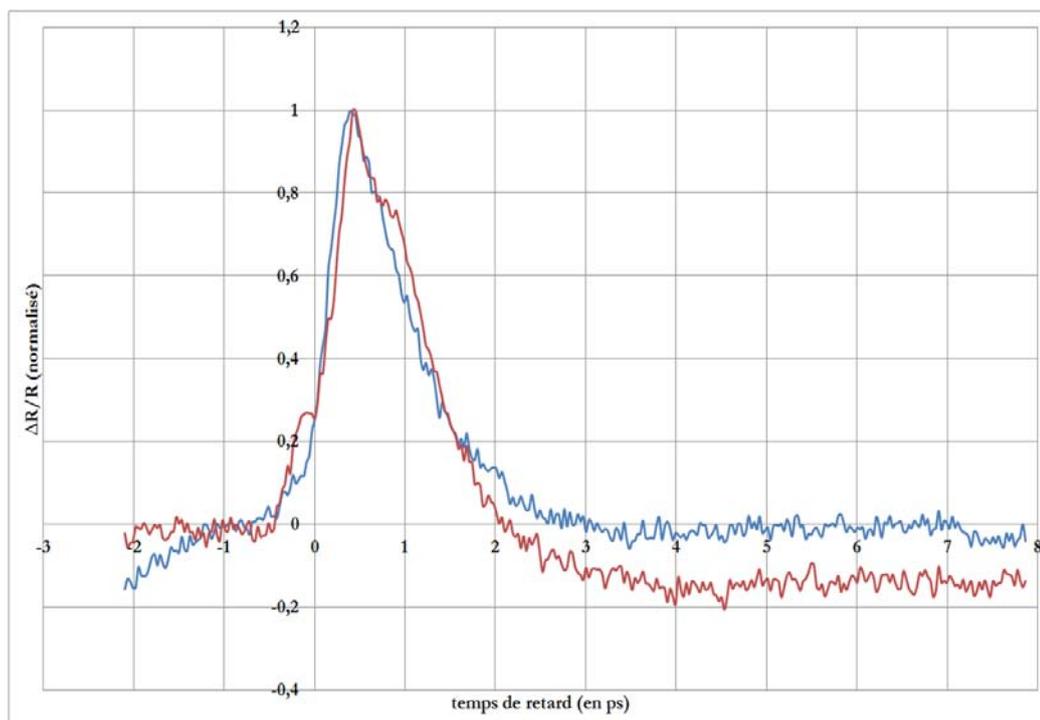


FIGURE 4.13 – Évolution de la réflectivité en fonction du temps pour différents échantillons de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent de 1 nm (épaisseur équivalente) ayant subi (courbe rouge) ou non (courbe bleue) un recuit.

la résistance thermique d'interface implique une augmentation du temps de refroidissement, ce qui semble évident.

Le même procédé a été réalisé sur des échantillons de nanoparticules d'argent immergées dans une matrice de nitrure de silicium (SAS). Nous présentons ici les résultats obtenus pour trois tailles de particules différentes. Les figures 4.13, 4.14 et 4.15 donnent les variations du coefficient de réflexion obtenues pour des épaisseurs équivalentes de métal de 1 nm, 2 nm et 4 nm respectivement. Contrairement aux échantillons précédents, les échantillons SAS ont été testés en réflexion car leur face arrière est dépolie rendant impossible l'investigation en transmission avec le montage pompe-sonde. Sur ces courbes, on voit, comme précédemment, qu'après recuit, il y a augmentation de la résistance thermique d'interface. De même que pour les échantillons AAA03-03R1-03R2, il n'a pas été possible pour les échantillons SAS de faire une comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux. Cependant, nous possédons plus d'informations sur les paramètres de forme des particules. Nous avons pu calculer pour ces échantillons les surfaces des sphères équivalentes (voir tableau 4.2) et constater que la variation du rayon des particules et de la surface sphère équivalente est très faible (entre 0.03 et 1.2 %). On peut alors supposer avec ces échantillons que le changement de comportement thermique après recuit n'est pas dû au grossissement des particules mais bien à une augmentation de la résistance de contact.

On remarque que sur les résultats de l'échantillon SAS (4nm) la courbe de l'échantillon recuit

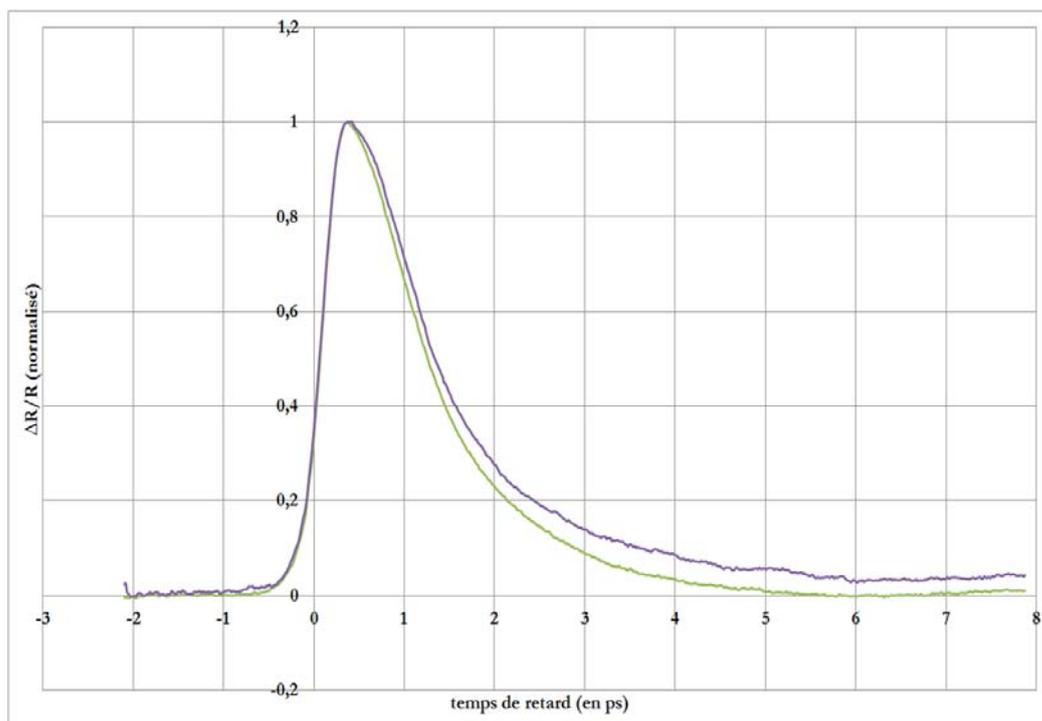


FIGURE 4.14 – Évolution de la réflectivité en fonction du temps pour différents échantillons de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent de 2 nm (épaisseur équivalente) ayant subi (courbe mauve) ou non (courbe verte) un recuit.

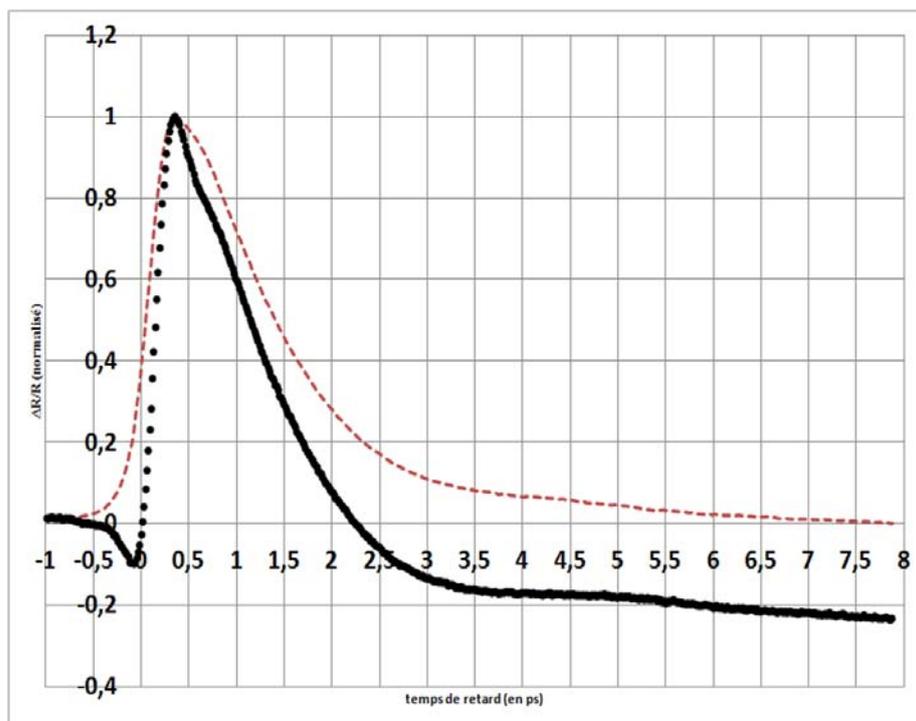


FIGURE 4.15 – Évolution de la réflectivité en fonction du temps pour différents échantillons de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent de 4 nm (épaisseur équivalente) ayant subi (courbe noire) ou non (courbe pointillés rouge) un recuit.

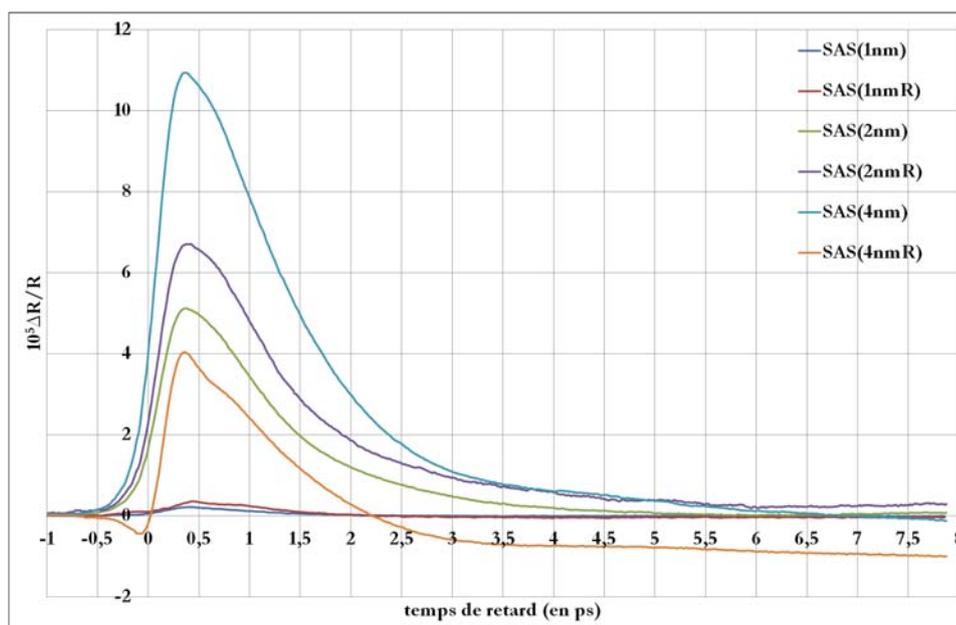


FIGURE 4.16 – Évolution de la réflectivité en fonction du temps pour différents échantillons de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent de taille différente ayant subi ou non un recuit.

n'est pas au-dessus de l'original mais en dessous ce qui laisserait penser à une diminution de la résistance de contact. Cependant, on remarque que le problème de phase est présent sur cet échantillon, contrairement aux autres SAS. Ce problème au niveau de la coïncidence est à l'origine de l'inversion des courbes. De plus on remarque que pour le SAS (4nmR), la relaxation ne semble pas achevée, la courbe n'est pas stable et continue de décroître. Il semble donc que pour cet échantillon le refroidissement est plus long ce qui s'explique par une augmentation de la résistance thermique d'interface. La figure 4.16 donne les courbes obtenues en réflexion pour les six échantillons SAS. On voit bien que plus les particules sont grosses, plus le refroidissement est long et plus l'amplitude est importante. En effet, en augmentant la taille des particules, l'énergie absorbée par le métal est plus importante, d'où l'augmentation de l'amplitude. De même on retrouve bien qu'après recuit, les échantillons présentent une résistance thermique d'interface plus importante. Le changement de forme entraîne donc un changement de résistance de contact : les particules plus sphériques ont une résistance d'interface plus importante.

4.4.3 Influence de la matrice seule

Ayant étudié l'influence du paramètre forme, nous avons ensuite cherché à connaître l'influence de la matrice sur le refroidissement des particules. Pour cela nous disposons de trois échantillons de particules d'argent de diamètre : $d \sim 6$ nm dans des matrices d' Al_2O_3 , de Si_3N_4 et de BN. Les particules étant petites, elles ne subissent que très peu le changement de forme imputable au changement de matrice. Nous pouvons donc isoler l'impact de la matrice avec ces trois échantillons.

Les courbes figure 4.17 donnent les résultats obtenus expérimentalement (4.17 a) et numérique-

ment (4.17 b). On voit sur les résultats expérimentaux que l'échantillon ayant le refroidissement le plus rapide est le AAA(1.4) et le plus long le SAS(1.4). Sachant que le seul paramètre variant ici est le milieu diélectrique dans lequel sont plongées les particules, ce sont donc les propriétés physiques des matrices qui jouent un rôle sur la relaxation des particules.

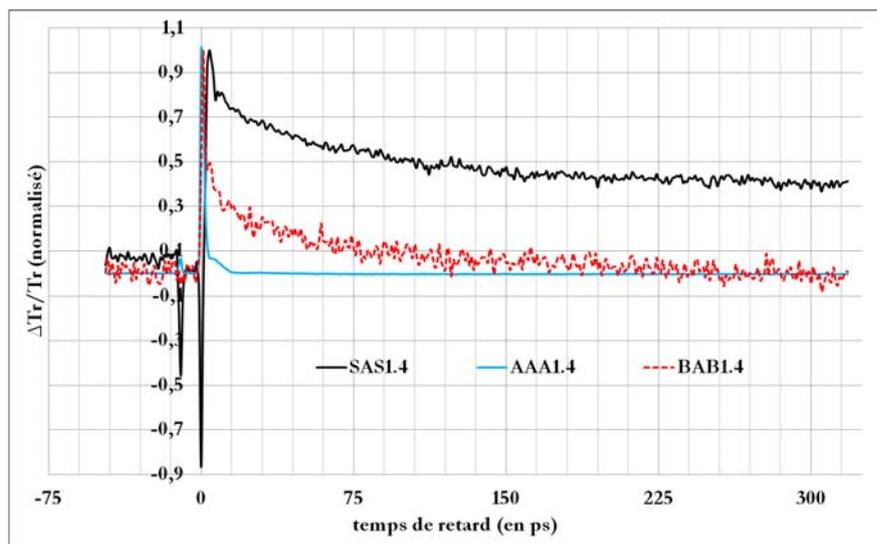
D'après le paragraphe 4.2.1, l'alumine est le milieu le moins conducteur, et le nitrure de bore est le plus conducteur. Les résultats expérimentaux montrent que c'est dans l'alumine que la relaxation est la plus rapide, ce qui est en contradiction avec les propriétés physiques de ce matériau. En revanche, les résultats obtenus pour le nitrure de bore et le nitrure de silicium montrent bien que plus la conductivité thermique de la matrice est importante, plus la relaxation est rapide. De même, si on regarde les résultats numériques obtenus, on voit bien que la relaxation la plus lente est celle des particules dans l'alumine, et la plus rapide est celle des particules dans le nitrure de silicium.

Les particules étant très petites dans ces échantillons, les niveaux de signaux détectés étaient très faibles et très bruités. Le bruit sur ces expériences peut être à l'origine de la réponse de l'alumine. De plus en regardant les propriétés optiques de ces échantillons (voir tableau 4.1) on s'aperçoit que pour l'échantillon AAA(1.4), la résonance plasmon de surface se situe à 550 nm (490 nm pour le BAB), que son taux de transmission à la résonance est de 55% (47% pour le BN) et qu'il est de 72% (86% pour le BN) à 800 nm. On peut donc également supposer que pour les particules immergées dans l'alumine, les phénomènes électroniques dus à la proximité de la résonance surface plasmon, soient à l'origine du pic important à la coïncidence et de la chute rapide de la courbe passés les premiers instants. En regardant en ANNEXE C, on voit en effet que c'est sur l'échantillon AAA(1.4) que l'amplitude à la coïncidence est la plus importante. D'après [48], la proximité de la résonance plasmon de surface entraîne une prédominance des effets électroniques sur les phénomènes thermiques, qui se traduisent au niveau des résultats, par des courbes ayant une forte amplitude à la coïncidence et une relaxation très rapide, impliquant une valeur de résistance thermique d'interface irréaliste [48].

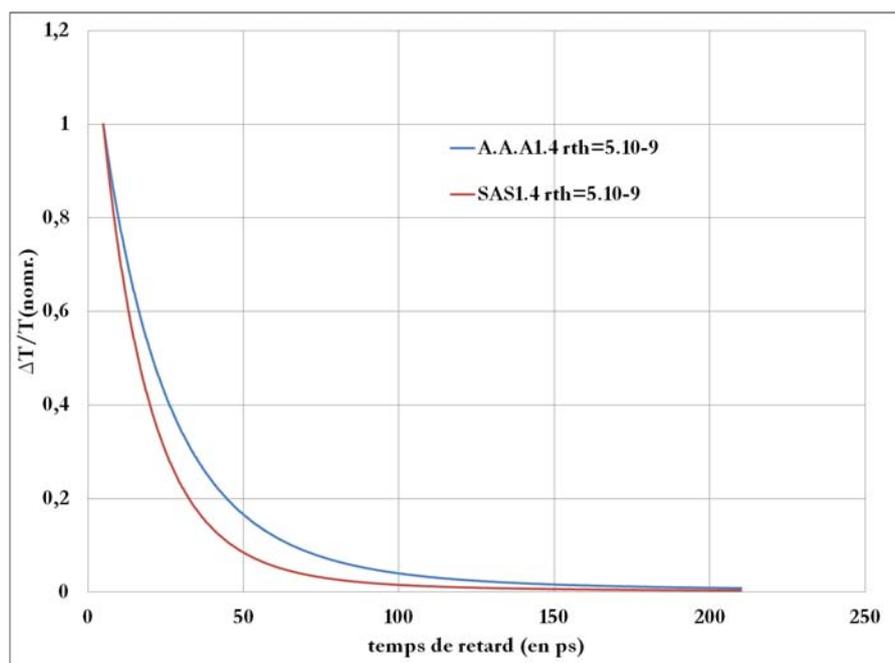
4.4.4 Influence de la matrice couplée avec le paramètre forme

Dans cette partie nous présentons l'influence de la matrice sur la relaxation thermique de nanoparticules d'argent et d'or. Contrairement au paragraphe précédent, la forme des particules considérées ici n'est pas indépendante de la matrice utilisée. En effet, les particules utilisées étant plus grosses que celles des échantillons AAA(1.4), BAB(1.4) et SAS(1.4), changer le milieu dans lequel elles sont immergées a un impact sur leur forme (voir tableau 4.2 pour le détail des rapports de forme des particules). Connaissant l'impact du changement de forme des particules sur leur comportement thermique, nous pouvons alors nous intéresser à l'influence d'un changement de milieu sur le refroidissement des particules plus grosses malgré le changement de forme causé par le changement de matrice.

Les milieux diélectriques utilisés ici sont de l'alumine, de l'oxyde d'yttrium et du nitrure de Bore. Les particules quant à elles sont en argent (Riber112, Riber95) et en or (Riber122, Ri-



a)



b)

FIGURE 4.17 – Évolution de la variation relative du coefficient de transmission pour des échantillons de particules d'argent contenues dans : a) des matrices d' Al_2O_3 (courbe bleue), de BN (courbe rouge) et de Si_3N_4 (courbe noire) et b) des matrices d' Al_2O_3 (courbe bleue) et de Si_3N_4 (courbe rouge)

ber129, Riber118, Riber124 et Riber117). Pour chaque comparaison, la quantité équivalente de métal déposée est identique sur chaque échantillon, la matrice quant à elle varie et le changement de forme des particules est connu (voir tableau 4.2).

La figure 4.18, est une comparaison entre une matrice d'alumine et une matrice d'oxyde d'yttrium pour des particules d'argent. La figure 4.19 compare la variation relative du coefficient de transmission pour un dépôt d'or de 2 nm dans des matrices d'alumine, d'oxyde d'yttrium ou de nitrure de bore. Enfin, la figure 4.20 présente les courbes obtenues pour des échantillons de dépôt de 3 nm d'or dans des matrices d'alumine et de nitrure de bore.

Il a été vu au paragraphe 4.2.1 que le milieu diélectrique le plus isolant est l'alumine et le moins bon isolant est l'oxyde d'yttrium. D'après les valeurs des conductivités thermiques des matrices utilisées, le refroidissement des particules devrait être le plus rapide dans l'oxyde d'yttrium, puis le nitrure de bore et enfin l'alumine.

Rappelons que le modèle utilisé simule le refroidissement d'une particule sphérique isolée et immergée dans la matrice. Or dans le cas des échantillons bicouches, les particules sont posées sur le substrat et recouvertes par la matrice. La comparaison avec les résultats numériques est donc purement qualitative et ne peut être quantitative. De plus, la simulation du refroidissement d'une particule isolée ne peut être parfaitement reproductrice du comportement thermique d'un ensemble de particules, les interactions inter particulaires n'étant pas prises en compte.

Concernant les particules d'argent, on voit sur les figures 4.18 en a) les résultats expérimentaux et en b) les résultats numériques. On voit sur les résultats expérimentaux que l'échantillon Riber95 met plus de temps que l'échantillon Riber112 à atteindre le niveau de signal de départ et ne semble pas relaxer après 325 ps. D'après les propriétés physiques des matériaux, l'oxyde d'yttrium est un moins bon isolant que l'alumine, il serait donc prévisible de voir les particules d'argent se refroidir plus rapidement sur l'échantillon Riber95. De plus, les particules immergées dans l'alumine sont plus sphériques que celles immergées dans l'oxyde d'yttrium. D'après le paragraphe précédent (4.4.2), la résistance thermique d'interface est d'autant plus importante que les particules sont sphériques. Les particules d'argent contenues dans la matrice d'alumine devraient donc mettre plus de temps à se refroidir que lorsqu'elles sont immergées dans de l'oxyde d'yttrium.

En regardant de plus près les propriétés optiques des échantillons (voir tableau 4.1) on remarque que l'échantillon Riber112 a une résonance à 650 nm, contre 590 nm pour l'échantillon Riber95. De plus le taux de transmission de l'échantillon Riber112 est de 32% à 800 nm (soit 5% de plus seulement qu'à la résonance) contre 60% pour l'échantillon Riber95 à 800 nm (soit 30% de plus qu'à la résonance). On peut alors penser que les effets thermiques ne sont pas prédominants sur l'échantillon Riber112, et que la proximité de la résonance plasmon de surface est à l'origine de la forme de la courbe observée ([48]) pour la matrice d'alumine.

Les courbes numériques quant à elles semblent en accord avec les prévisions : l'échantillon Riber112 est plus long à se refroidir. En revanche, la résistance thermique d'interface est la seule à agir durant les premières picosecondes, d'après les courbes 4.18 b), les deux échantillons ont

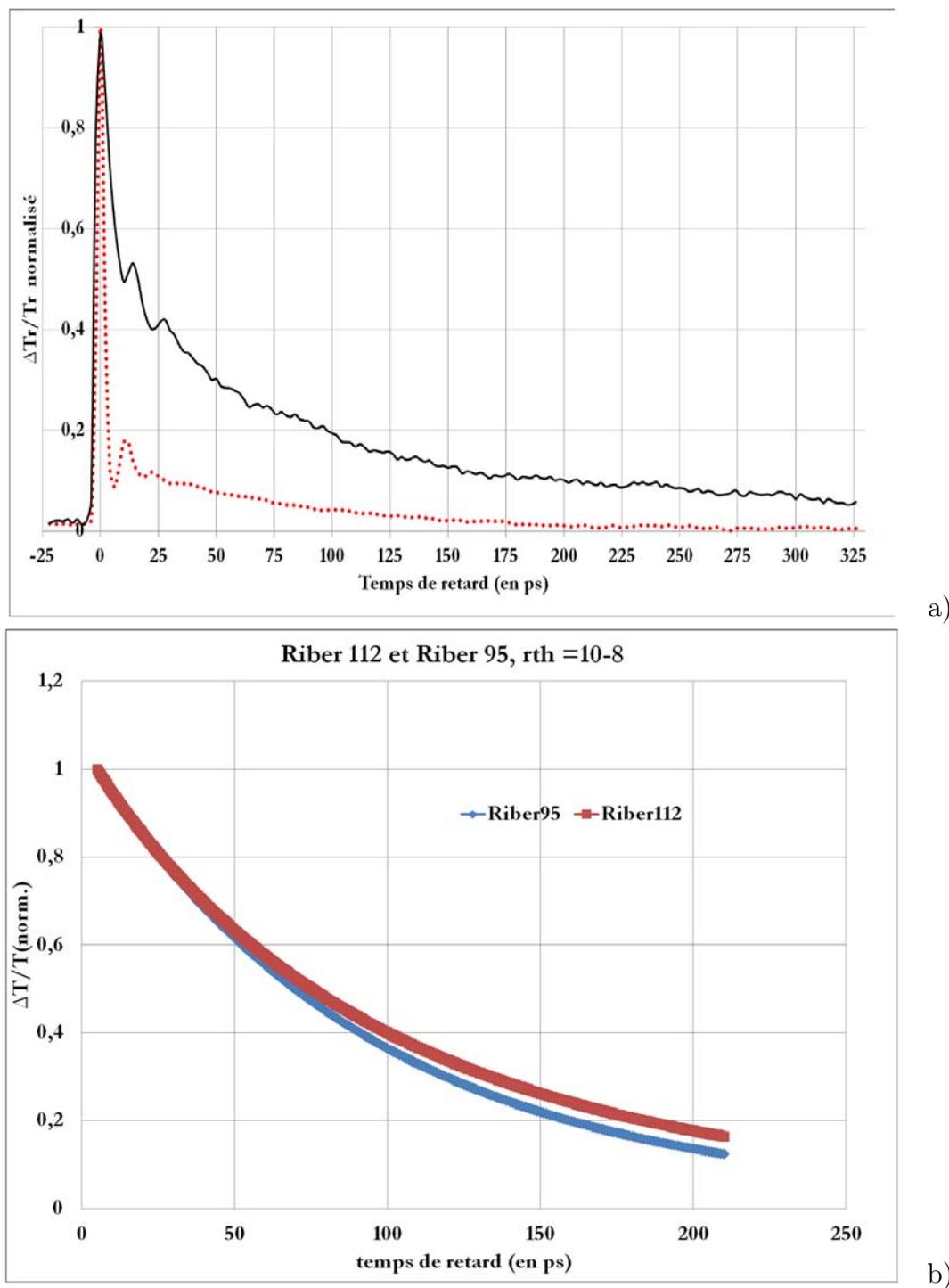
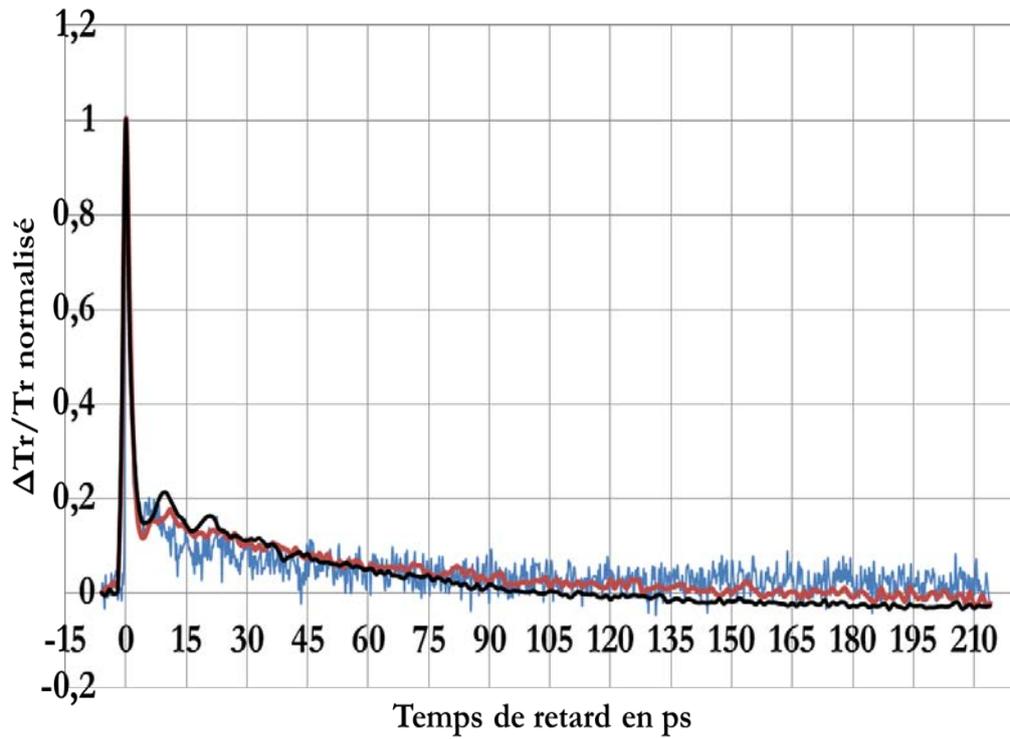
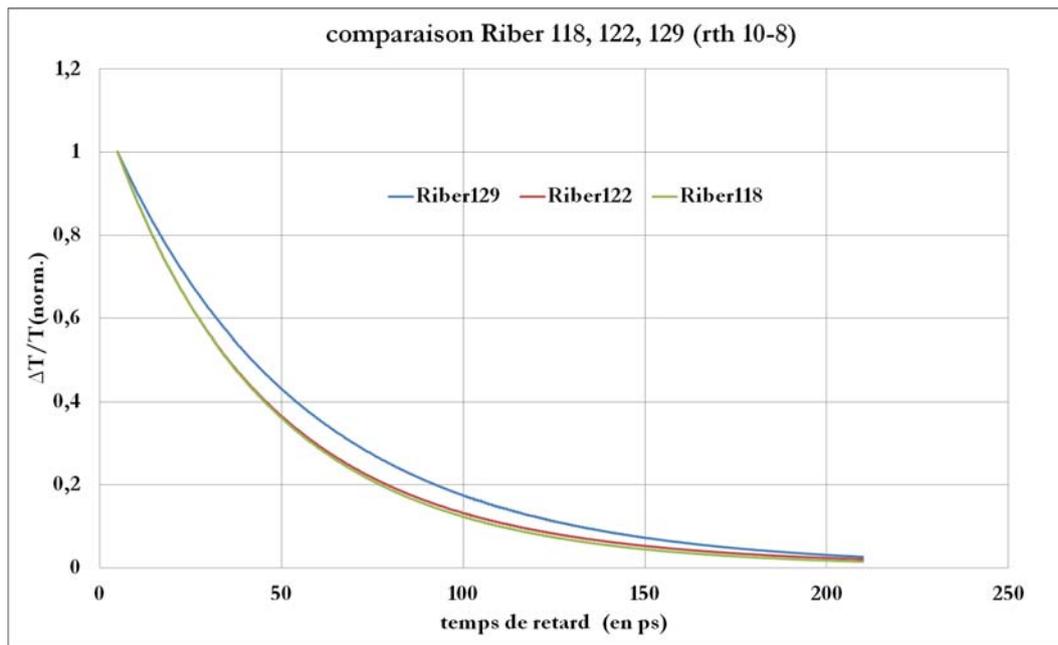


FIGURE 4.18 – Comparaison de l'évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps de retard pour les échantillons Ribber112 (courbe rouge) et 95 (courbe noire)



a)



b)

FIGURE 4.19 – Comparaison de l'évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps de retard pour les échantillons Riber122 (courbe noire), 129 (courbe rouge) et Riber118 (courbe bleue)

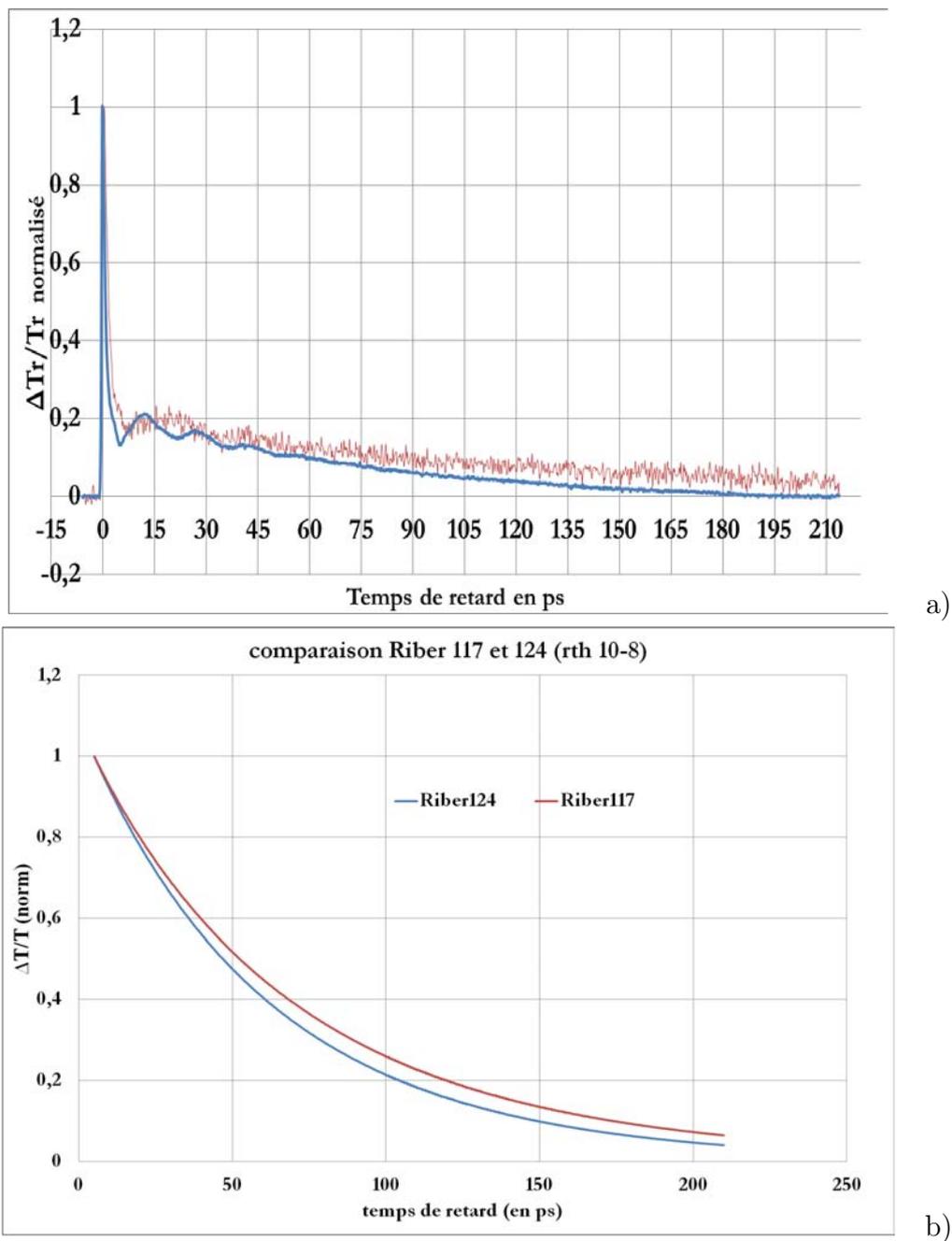


FIGURE 4.20 – Comparaison de l'évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps de retard pour les échantillons Ribber124 (courbe bleue) et Ribber117 (courbe rouge)

la même résistance thermique d'interface puisque leur comportement est identique. Cependant, nous savons que dans ces échantillons, il y a un changement de forme des particules, l'interface matrice/particule est donc nécessairement différente et il est fort probable que les résistances thermiques d'interface varient. De plus les particules sont ici en contact avec deux milieux et non seulement la matrice, il serait donc nécessaire, afin de simuler au mieux leur réponse thermique, d'inclure une double résistance d'interface : contact matrice/particule et substrat/particule.

Regardons maintenant le cas des échantillons Riber118, 122 et 129 à la figure 4.19. On peut voir ici que les trois échantillons ont des réponses très proches les unes des autres. En effet, il semble que pour les trois matrices, les particules aient retrouvé leur niveau de signal de départ après 200 ps. D'après les courbes, les particules dans le nitrure de bore sont les plus rapides à se refroidir. Suivent ensuite les particules immergées dans l'oxyde d'yttrium puis l'alumine. D'après les propriétés thermiques de ces matrices, on s'attend à ce que les particules refroidissent plus vite dans l'oxyde d'yttrium et non le nitrure de bore. Cependant, la réponse obtenue sur le Riber118 est beaucoup plus bruitée que les autres, ce bruit expliquerait que la décroissance soit à priori plus rapide.

Les résultats numériques quant à eux (voir figure 4.19 b) semblent en désaccord avec les observations expérimentales. Les particules refroidissent plus lentement dans la matrice d'oxyde d'yttrium. Ce problème vient du fait que le programme ne prend pas en considération le paramètre forme et là où les particules sont plus aplaties, elles apparaissent uniquement plus grosses pour la simulation. L'utilisation du modèle numérique ici prévoit donc un refroidissement plus lent pour les particules dans l'oxyde d'yttrium malgré la conductivité thermique de la matrice car les particules y sont plus grosses.

Enfin, en regardant les résultats obtenus pour les échantillon Riber117 et Riber124 (voir figure 4.20), on voit ici tant expérimentalement (figure 4.19 a) que numériquement (figure 4.19 b) que des particules emprisonnées dans une matrice d'oxyde d'yttrium se refroidissent plus rapidement que dans une matrice de nitrure de bore. Sur les deux types de figures (expérimentales et numériques) on voit que le comportement aux temps courts des échantillons est similaire, c'est aux temps longs que la réponse thermique diffère. D'après les courbes de sensibilité (figure 4.1), aux temps longs la résistance thermique d'interface et la conductivité thermique de la matrice jouent un rôle déterminant dans le refroidissement des particules, contrairement aux temps courts où seule la résistance d'interface intervient.

4.4.5 Nature des nanoparticules

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'influence du métal utilisé sur le refroidissement des nanoparticules. Les échantillons contiennent la même quantité de métal et ont la même matrice, mais les particules sont soit en or soit en argent.

Les courbes en figure 4.21 présentent les résultats expérimentaux (a) et numériques (b) obtenus pour deux échantillons de nanoparticules d'or et d'argent d'une épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d'alumine. Les courbes de la figure 4.22 quant à elles montrent les résultats

obtenus expérimentalement (a) et numériquement (b) pour des particules d'or et d'argent d'une épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d'oxyde d'yttrium.

D'après les courbes on voit que les échantillons contenant des particules d'or présentent une résistance plus importante au transfert d'énergie aux temps courts. On voit sur les résultats numériques que cette hypothèse est confirmée : les échantillons contenant des particules d'argent présentent une résistance thermique d'interface inférieure aux échantillons contenant des particules en or.

Nous avons vu au chapitre 3 que les particules en or ont une tendance à rester plus sphériques lors du recouvrement par la matrice que les particules en argent. D'après les observations faites au paragraphe 4.4.2, les particules plus sphériques présentent une résistance d'interface plus importante que les particules oblates. On peut alors supposer ici, que la résistance d'interface est plus importante pour des particules en or car celles-ci sont plus sphériques que les particules en argent.

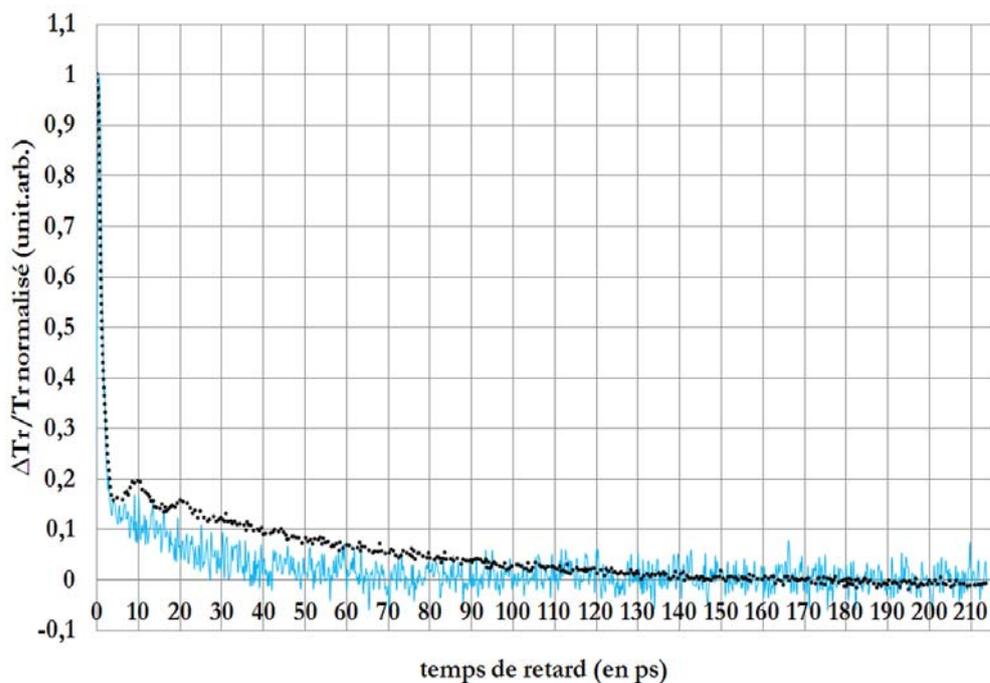
On remarque également sur les courbes expérimentales qu'aux temps longs, les échantillons ont tous le même comportement thermique. D'après les paragraphes 4.4.3 et 4.4.4, aux temps longs, c'est la nature de la matrice qui est prédominante dans le comportement thermique de l'échantillon. Les échantillons Riber122 et Riber111 ainsi que Riber129 et Riber93, ayant les mêmes matrices, on retrouve le résultat observé précédemment.

4.4.6 Épaisseur de métal équivalente

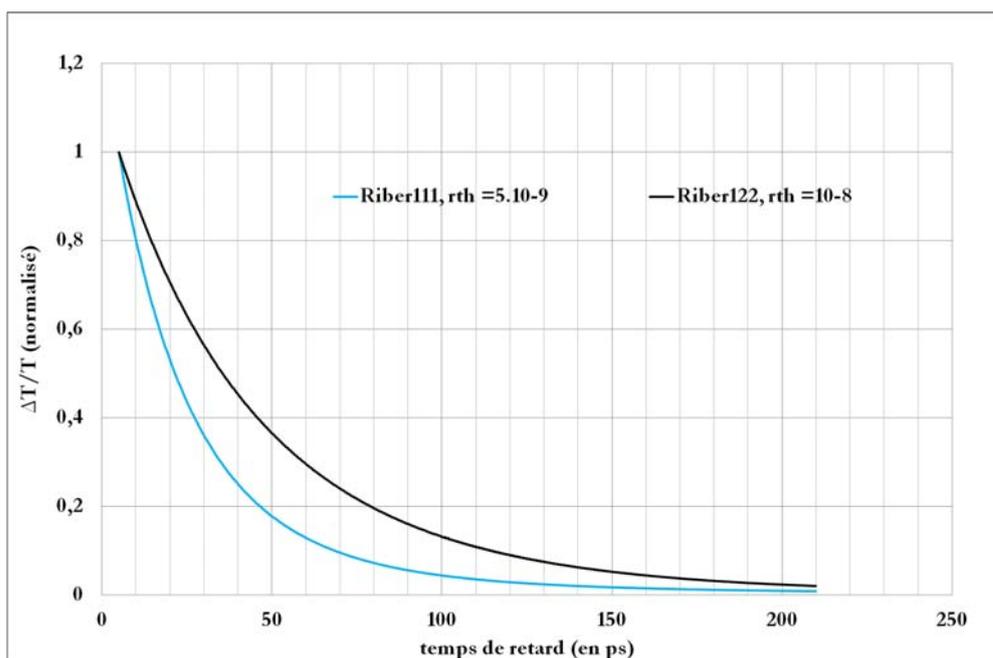
Dans cette partie on s'intéresse à l'impact de la quantité de métal déposée sur le refroidissement des échantillons. A l'échelle macroscopique, il est évident que plus la quantité de métal est importante, plus le refroidissement sera long. Plus explicitement, lorsque le rapport volume/surface augmente, le temps de refroidissement augmente. Alors qu'en est-il à l'échelle du nanomètre ?

A priori, rien n'indique que ce résultat soit contredit. Plus les particules sont grosses, plus leur relaxation thermique sera longue [84]. On peut cependant se demander si le comportement thermique est le même, c'est-à-dire, quel est le rôle de la résistance d'interface, observe-t-on un changement aux temps courts dans le refroidissement des particules ? De plus, nous savons que lorsque la taille des particules augmente dans un milieu diélectrique, la résonance surface plasmon tend à se décaler vers les grandes longueurs d'onde. Quelle est la conséquence de ces changements de propriétés optiques sur le refroidissement des échantillons ?

Quatre groupes d'échantillons sont présentés ici. Pour chaque groupe, le milieu diélectrique utilisé et la nature des particules restent des paramètres fixes. La quantité de métal déposée quant à elle diffère pour chaque échantillon et la forme des particules n'est pas constante. Les premiers échantillons sont composés de particules d'or dont la quantité équivalente de métal déposée varie de 2 nm (Riber129) à 3 nm (Riber124). Le milieu diélectrique est de l'oxyde d'yttrium. Les particules sont donc oblates.

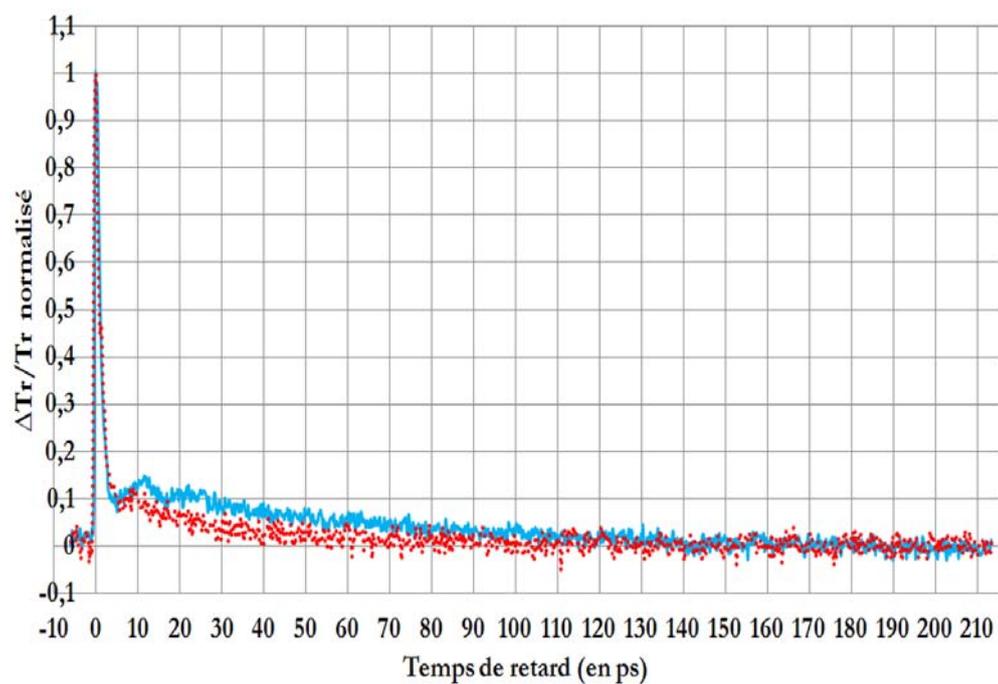


a)

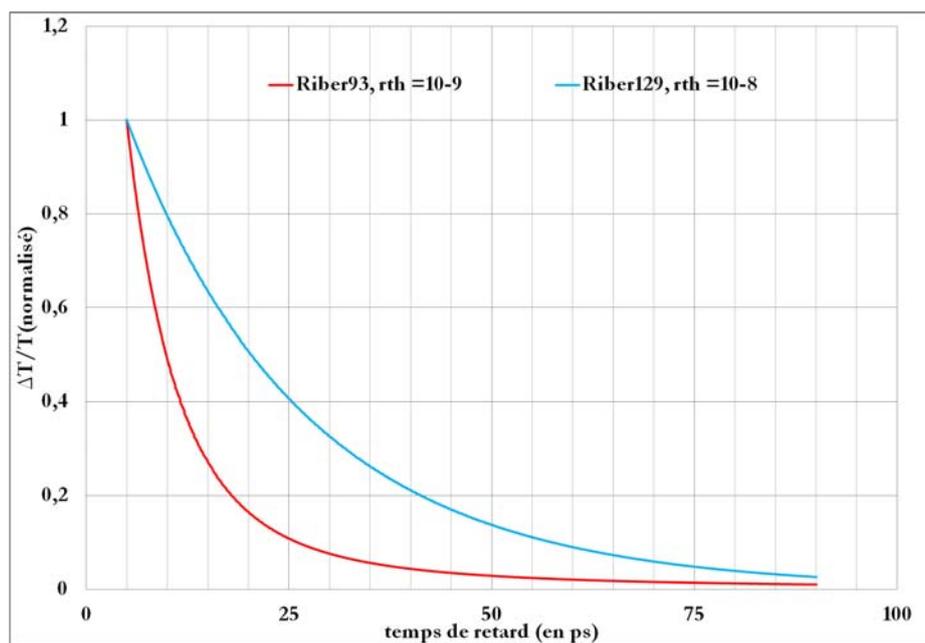


b)

FIGURE 4.21 – Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux échantillons d' Al_2O_3 contenant des nanoparticules d'or : Riber122 (courbe noire) et d'argent : Riber111 (courbe bleue). Résultats expérimentaux en a) et numériques en b)



a)



b)

FIGURE 4.22 – Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux échantillons d' Y_2O_3 contenant des nanoparticules d'or : Riber129 (courbe bleue) et d'argent : Riber93 (courbe rouge). Résultats expérimentaux en a) et numériques en b)

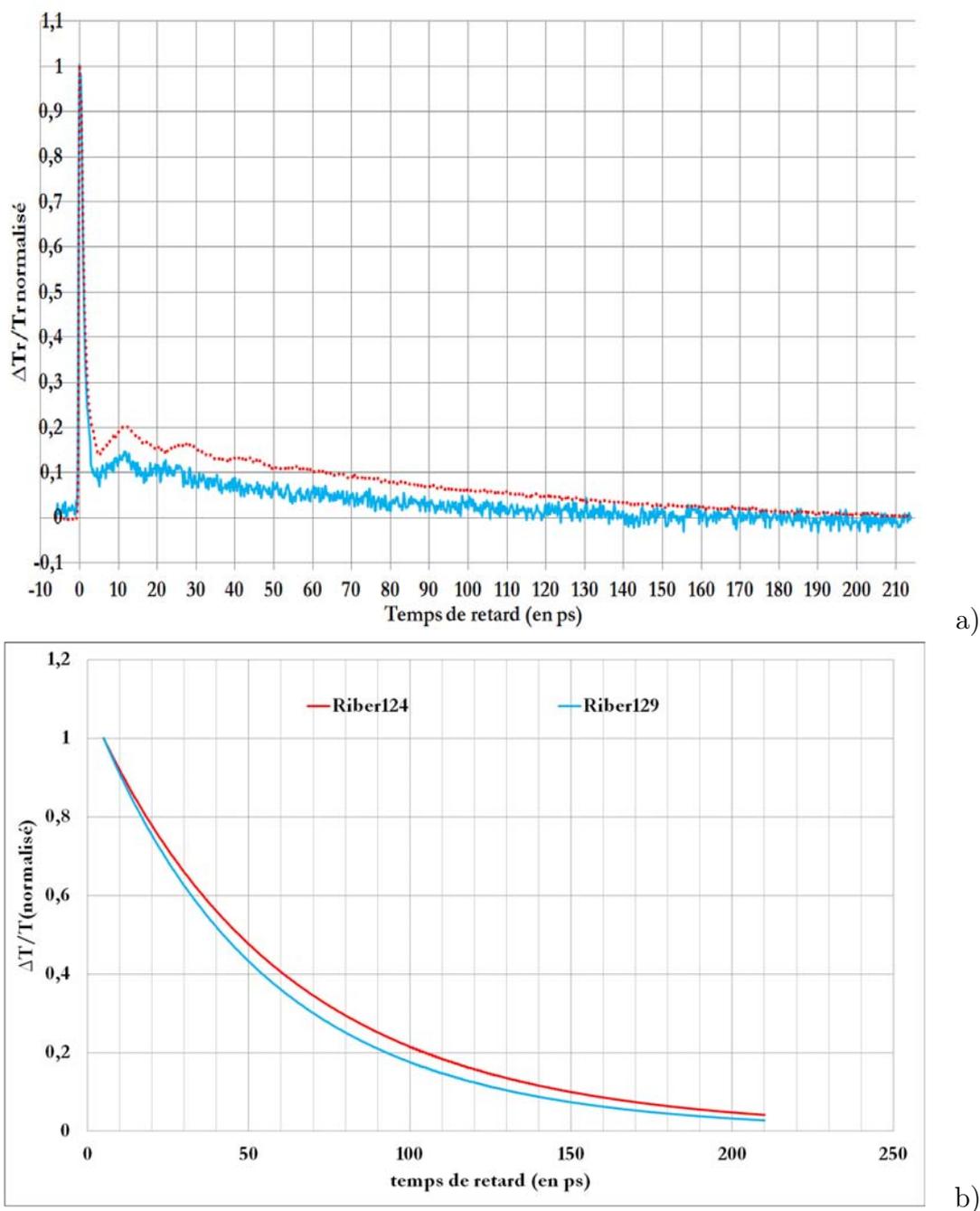


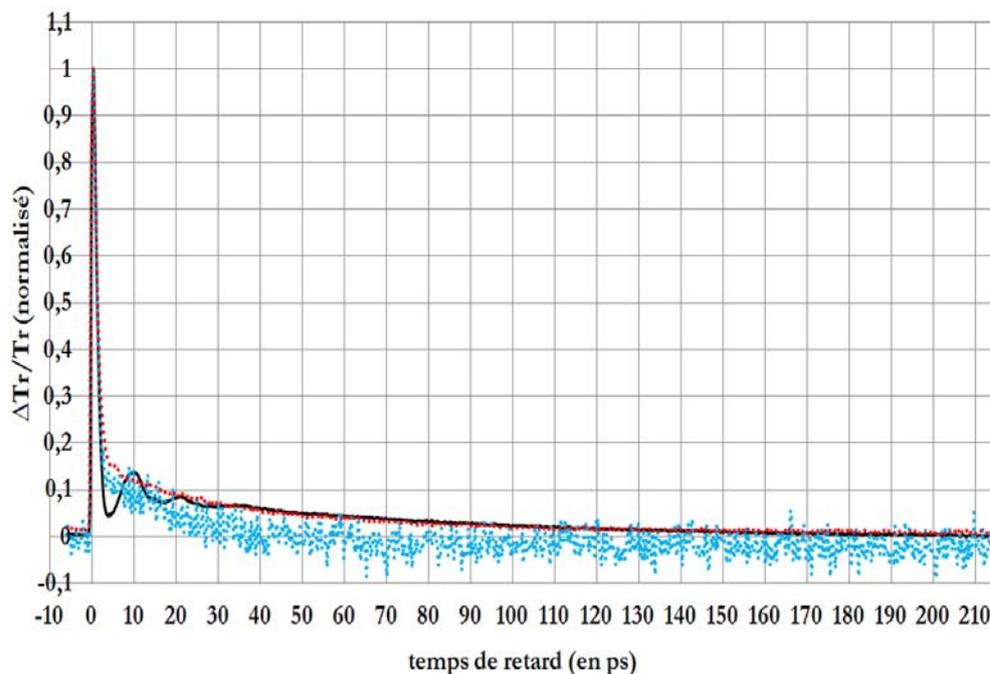
FIGURE 4.23 – Variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux échantillons d' Y_2O_3 contenant des nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente 2 nm (courbe bleue) et 3 nm (courbe rouge). Courbes expérimentales a) et numériques b)

Les courbes Figure 4.23 nous donnent les résultats expérimentaux (a) et numériques (b) obtenus pour ces deux échantillons. Les résultats numériques ont été calculés grâce au modèle à deux températures (voir paragraphe 4.1) en prenant comme valeur de résistance thermique d'interface $r_{th} = 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. On peut voir sur les résultats expérimentaux et numériques que pour les particules plus grosses (Riber124), le refroidissement semble plus lent. En effet, la courbe de refroidissement de l'échantillon Riber124, contenant les particules les plus grosses, se trouve au-dessus de la courbe de l'échantillon Riber129. Les deux courbes se rejoignent aux temps longs, après 180 ps. Les résultats numériques prédisent quant à eux un refroidissement plus long puisqu'à 210 ps, les courbes n'ont pas retrouvé leur niveau de départ et ne se sont pas encore rejointes. Cependant, dans les deux cas (numérique et expérimental), on voit bien que pour une quantité de métal déposée plus importante, le refroidissement est plus long.

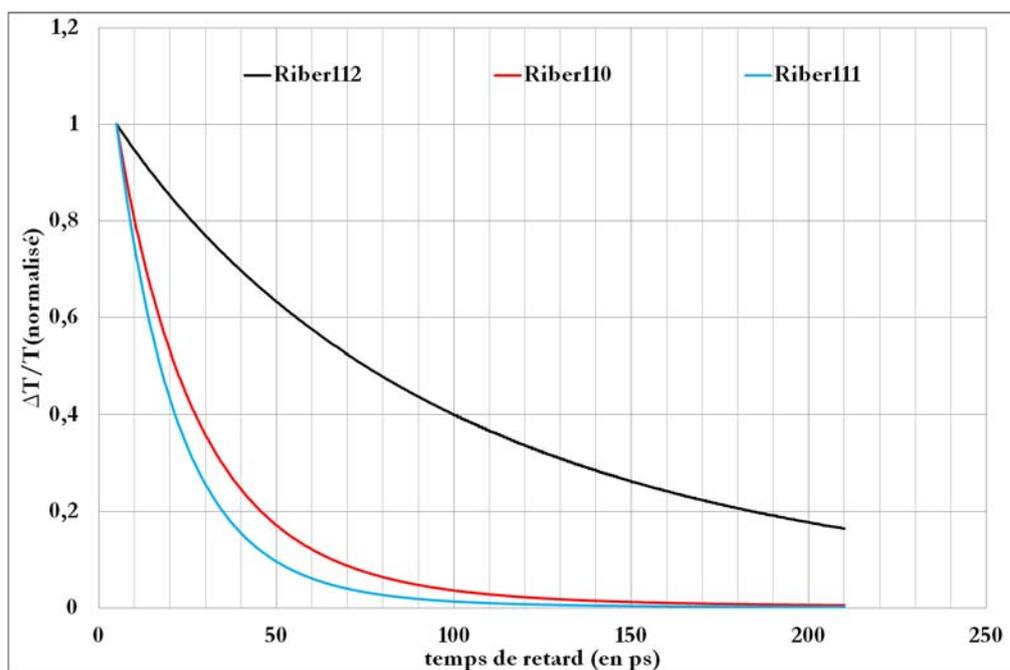
Le second groupe est composé de trois échantillons de nanoparticules d'argent déposées dans une matrice d'alumine. La quantité de métal déposée est de 2 nm (Riber111), 3 nm (Riber110) et 6 nm (Riber112). La figure 4.24 représente les résultats expérimentaux (a) et numériques (b) obtenus pour ces trois échantillons. Les résultats numériques ont été calculés avec le modèle à deux températures en prenant comme résistance thermique d'interface $r_{th} = 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. On voit sur les résultats expérimentaux que pour les échantillons Riber110 et Riber111, le refroidissement est plus long pour des particules plus grosses. En revanche, la réponse obtenue pour l'échantillon Riber112 semble en désaccord avec les résultats précédents. Les résultats numériques nous montrent bien que pour des particules plus grosses, la relaxation thermique est plus longue, mais le modèle à deux températures ne prend ni en compte une géométrie oblate ni les propriétés optiques des échantillons. Or d'après les paramètres donnés aux tableaux 4.2 et 4.1, on voit bien qu'un changement de forme et un décalage de la résonance s'est opéré entre ces trois échantillons. Notamment on s'aperçoit que la résonance plasmon de surface s'est décalée de 170 nm entre les échantillons Riber111 et Riber112. Il est donc possible que les résultats expérimentaux obtenus pour l'échantillon Riber112 soient dominés par des phénomènes électroniques et que la réponse thermique de l'échantillon soit noyée dans ces phénomènes.

Nous avons tenté de simuler le même type de courbe en faisant varier la résistance thermique d'interface pour l'échantillon Riber112 sur les résultats numériques. La figure 4.25 montre des courbes numériques obtenues avec la même résistance thermique d'interface pour les échantillons Riber110 et Riber111 ($r_{th} = 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) mais une résistance différente pour l'échantillon Riber112 : en a : $r_{th} = 5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ et en b : $r_{th} = 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.

D'après les courbes Figure 4.25, on voit que même pour une résistance thermique d'interface très faible, la réponse obtenue pour l'échantillon Riber112 ne correspond toujours pas aux résultats expérimentaux. Afin de simuler un comportement semblable à celui obtenu avec l'expérience pompe-sonde, il serait nécessaire de diminuer encore la résistance thermique d'interface la faisant passer en-dessous de $r_{th} = 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. Or cette valeur n'est pas réaliste. Cela montre la présence de phénomènes électroniques prédominants sur les phénomènes thermiques. Il semble donc important de bien définir la résonance plasmon de surface et de comprendre ce



a)



b)

FIGURE 4.24 – Variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour trois échantillons d' Al_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 2 nm (courbe bleue), 3 nm (courbe rouge) et 6 nm (courbe noire). En a) résultats expérimentaux et en b) résultats numériques obtenus avec le modèle à deux températures pour une valeur de résistance thermique d'interface de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$

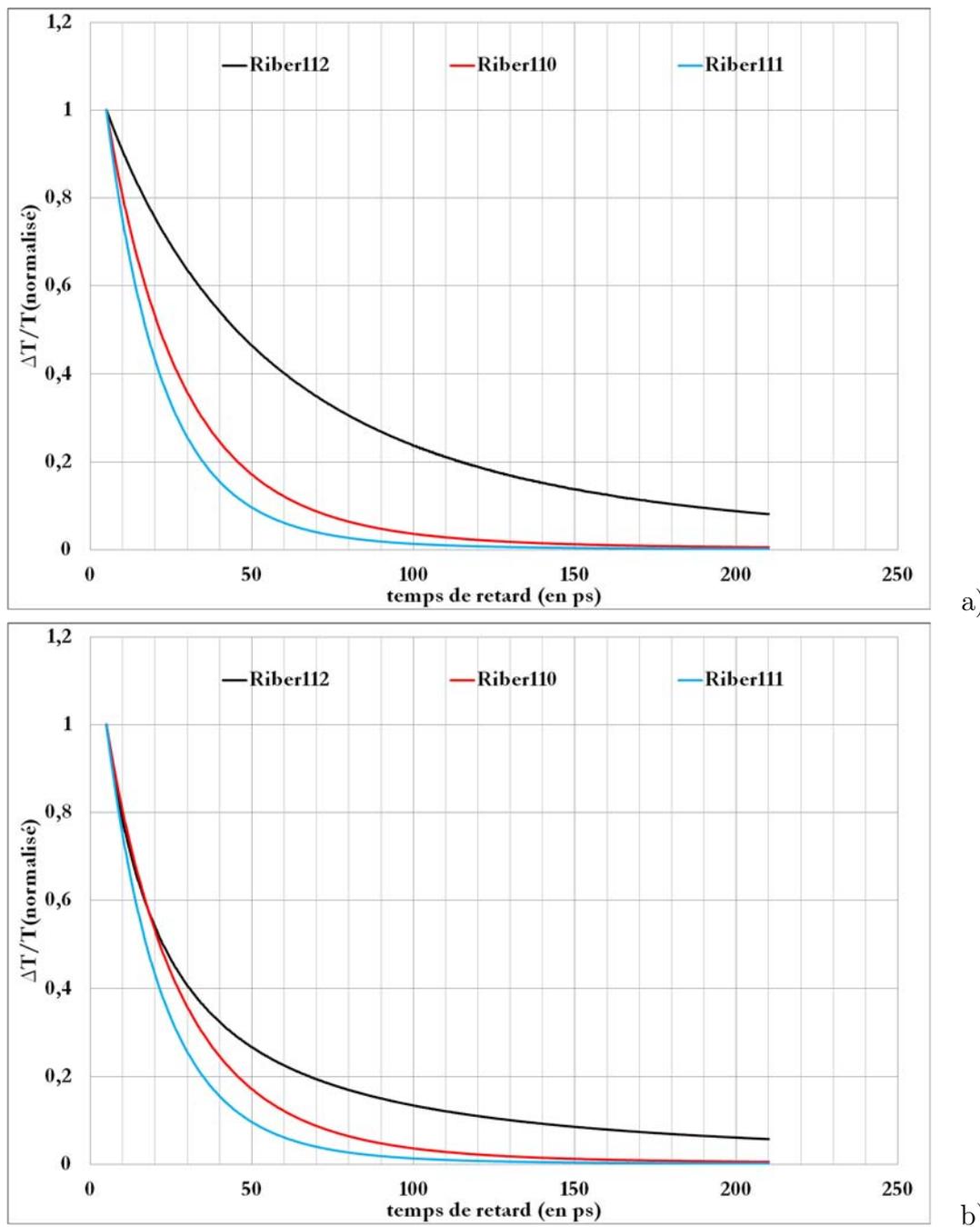


FIGURE 4.25 – Variation relative de température en fonction du temps pour trois échantillons d' Al_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 2 nm (courbe bleue) et 3 nm (courbe rouge) et 6 nm (courbe noire). Résultats numériques obtenus pour une résistance thermique d'interface de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ pour les échantillons Riber 110 et 111 et $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ pour l'échantillon Riber 112 en a) et $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ en b)

que signifie "être proche de la résonance". Dans le cas de l'échantillon Riber112, la résonance plasmon est à 650 nm, et l'expérience est réalisée à 800 nm. Il semblerait alors que la résonance soit loin en terme de longueur d'onde, or les résultats montrent le contraire. En regardant les valeurs du taux de transmission à la résonance et à 800 nm, on s'aperçoit qu'on passe d'un taux de 27% à la résonance à 32% à 800 nm. Il apparaît donc que la proximité de la résonance est à la fois spectrale (proximités des longueurs d'onde) mais également optique (proximité des taux de transmission, d'absorption et de réflexion).

Le troisième groupe d'échantillons est composé de deux échantillons de nanoparticules d'argent (épaisseur équivalente de métal de 3 nm (Riber94) et 6 nm (Riber95)) contenues dans une matrice d'oxyde d'yttrium. Les courbes situées en figure 4.26 montrent la variation relative du coefficient de réflexion brute (a) et normalisée (b). On voit sur le graphique a, que pour l'échantillon Riber95, où la quantité de métal déposée est la plus importante, que l'amplitude est plus grande que sur le Riber94. De même, en regardant les courbes b, on retrouve bien que pour des particules plus grosses, la relaxation est plus longue. En revanche, lorsqu'on regarde les phénomènes aux temps courts, il semble que le Riber95 présente une résistance thermique d'interface plus faible que le Riber94¹. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé des résultats numériques obtenus pour des valeurs de résistances thermiques d'interface différentes. La figure 4.27 montre la comparaison faite pour une simulation avec une résistance d'interface identique pour les deux échantillons (a) avec $r_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ et deux résistances différentes (b) : $r_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour le Riber94 et $r_{th} = 5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour le Riber95. Les courbes du graphique a montrent que pour la même résistance thermique d'interface, le comportement thermique des échantillons ne reproduit pas les résultats expérimentaux. En effet, sur ces courbes, la relaxation est plus longue sur toutes les échelles de temps pour le Riber95. Or d'après l'expérience, le Riber95 présente une résistance thermique plus faible, puisque sa courbe est en-dessous de celle du Riber94 dans les 70 premières picosecondes. Le second graphique (figure 4.27 b) représente la variation relative de température pour les deux échantillons lorsque : $r_{th} = 5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour Riber95 et $r_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour Riber94. Les courbes obtenues sont alors plus proches des courbes expérimentales : aux temps courts l'échantillon Riber95 décroît plus rapidement en température que l'échantillon Riber94, et aux temps longs les deux échantillons tendent à se rejoindre. Encore une fois, le modèle prédit un refroidissement plus long que les observations expérimentales. Les échantillons pris en compte dans cette partie sont des bicouches. Les particules ne sont pas immergées totalement dans la matrice mais reposent également sur le substrat. Le modèle ne prend pas en compte cette géométrie et ne peut donc pas simuler les échanges ayant lieu entre les particules et le substrat. La différence entre les courbes obtenues numériquement et expérimentalement peut s'expliquer ainsi.

Le dernier groupe d'échantillons est composé de deux échantillons de particules d'or de 2 nm

1. Les oscillations présentes sur ces courbes d'une période d'environ 50 ps semblaient liées à un problème laser. Après une optimisation des températures des cristaux, les oscillations ont disparu.

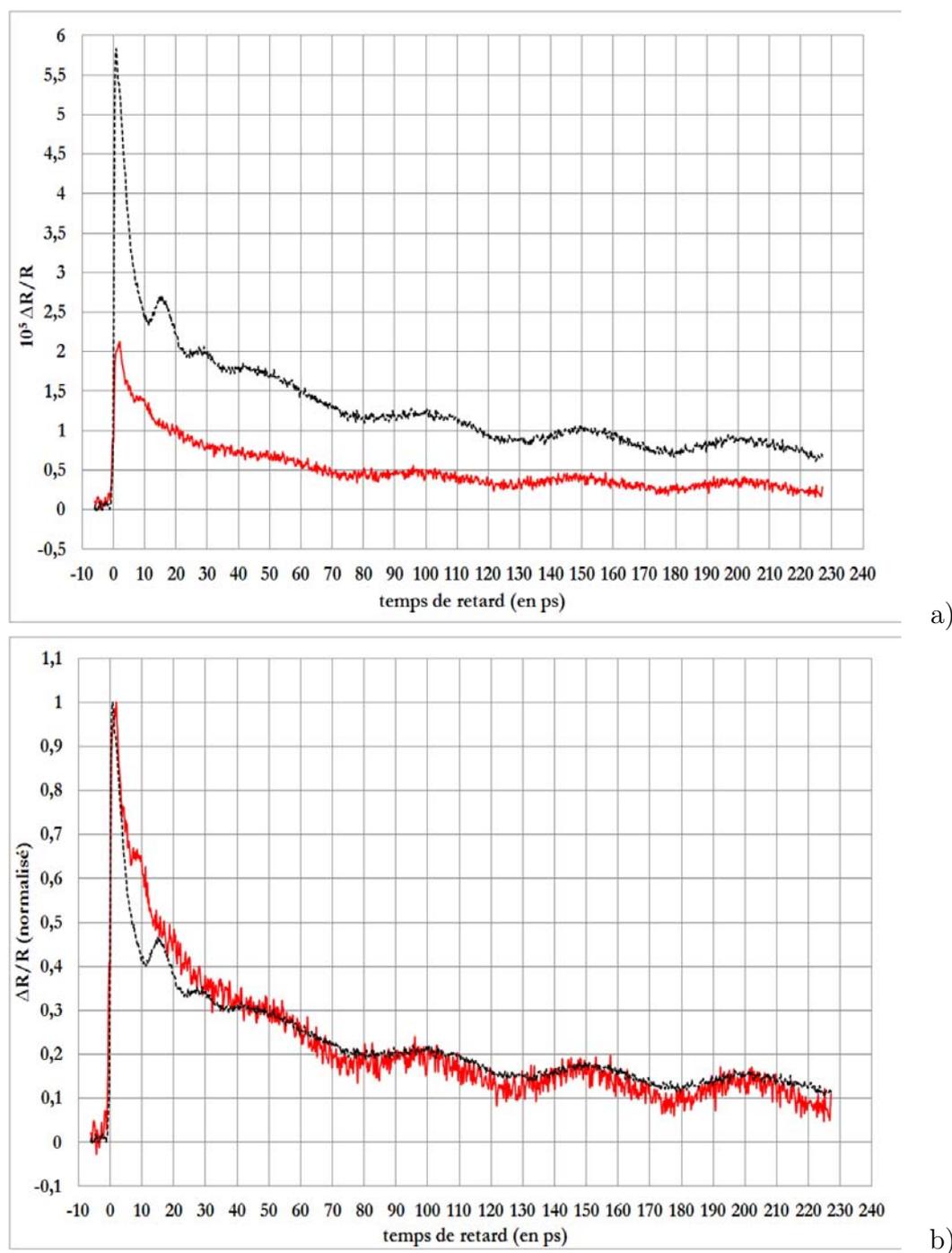


FIGURE 4.26 – Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour deux échantillons d' Y_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 3 nm (courbe rouge) et 6 nm (courbe noire) non normalisée en a) et normalisée en b)

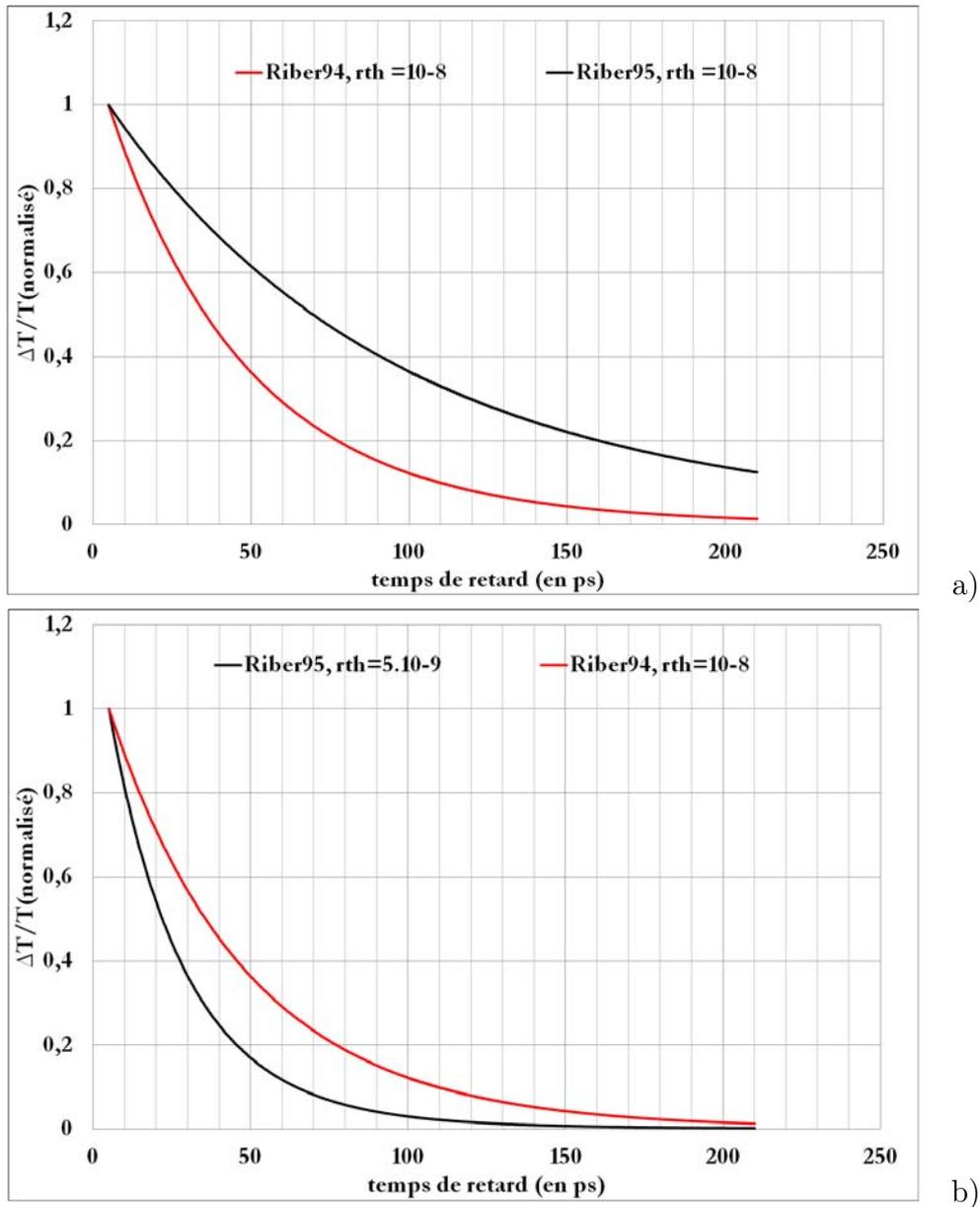


FIGURE 4.27 – Évolution de la variation relative de température en fonction du temps pour deux échantillons d' Y_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 3 nm (courbe rouge) et 6 nm (courbe noire) obtenue avec le modèle à deux températures pour des valeurs de résistances thermiques d'interface différentes

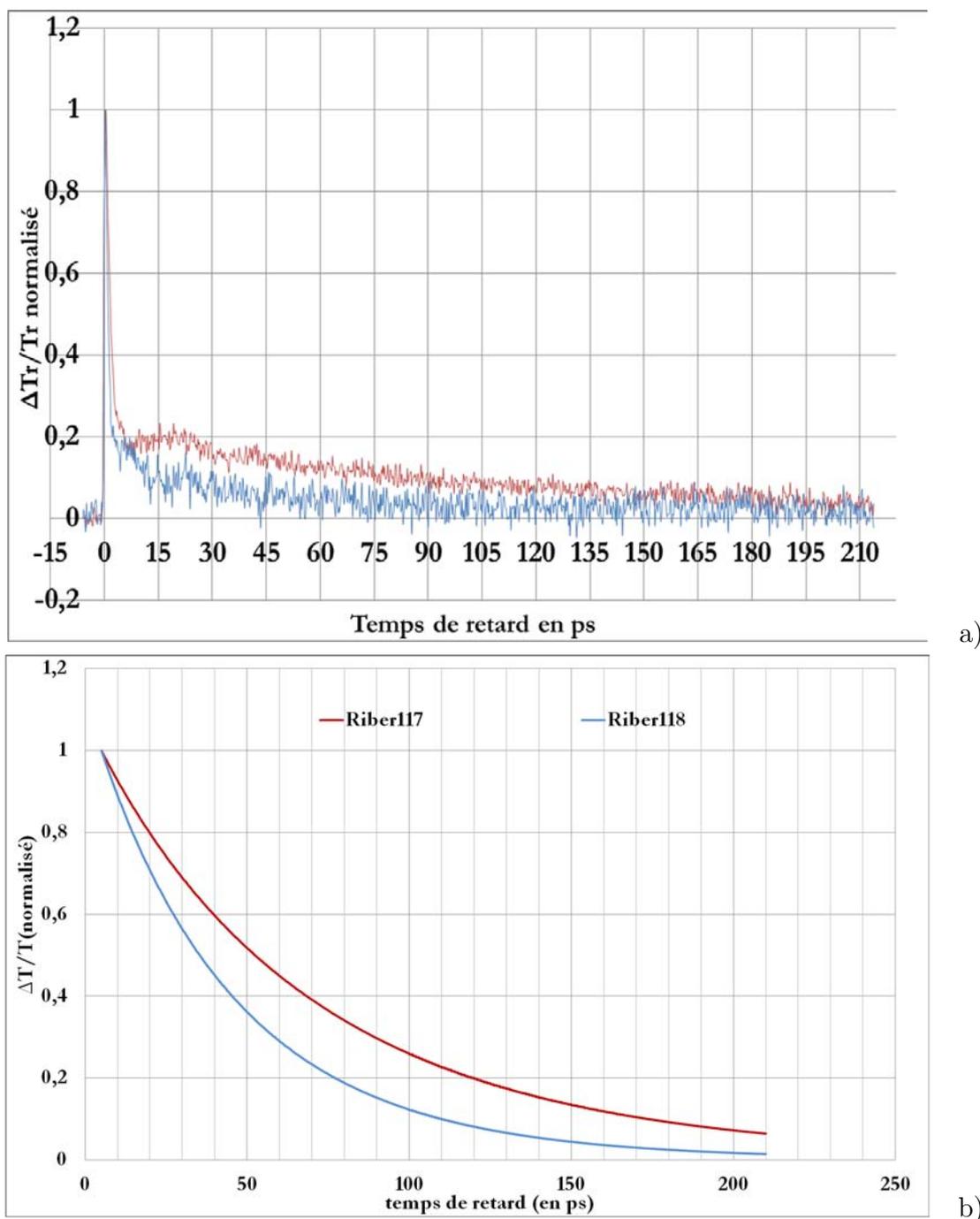


FIGURE 4.28 – Variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux échantillons de BN contenant des nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente 3 nm (courbe rouge) et 2 nm (courbe bleue). En a) résultats expérimentaux et en b) résultats numériques obtenus avec le modèle à deux températures.

(Riber118) et 3 nm (Riber117) d'épaisseur équivalente, immergées dans une matrice de nitrure de Bore. La figure 4.28 montre les résultats obtenus pour ces deux échantillons expérimentalement (a) et numériquement (b). Dans le cas de la simulation numérique, les calculs ont été réalisés avec une résistance thermique d'interface : $r_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.

Sur ces graphiques on retrouve le résultat classique observé à l'échelle macroscopique : plus la quantité de métal déposée est importante, plus le refroidissement des particules est long. On remarque là aussi que le calcul numérique prévoit un refroidissement plus long pour les deux échantillons. En effet sur les courbes obtenues avec le modèle à deux températures (4.28 b) après 210 ps, les deux courbes ne se sont pas encore rejointes et n'ont pas retrouvé leur niveau initial. En revanche, sur les courbes expérimentales, malgré le bruit, on voit que les deux courbes se rejoignent à partir de 180 ps et semblent proches de leur niveau de départ.

4.4.7 Les multicouches

La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux échantillons multicouches. On a vu précédemment que pour une quantité de métal déposée plus importante, le refroidissement des particules est plus long. Qu'en est-il des échantillons constitués de plusieurs couches de métal ? En effet, sur les multicouches, la quantité de métal déposée par "sandwich" est identique, c'est le nombre de sandwiches qui varie.

Le modèle à deux températures utilisé pour simuler le comportement thermique d'une sphère plongée dans un milieu transparent n'a plus de validité dans cette partie. En effet, dans le modèle utilisé, seul le comportement d'une particule isolée est simulé, sans prendre en compte les interactions éventuelles entre plusieurs couches de métal. Il n'est donc pas possible de comparer les valeurs obtenues pour une particule isolée avec celles obtenues pour plusieurs particules, et plusieurs couches métalliques.

Ces courbes permettent cependant de valider la présence d'interactions entre les couches de métal. En effet d'un échantillon à l'autre, seul le nombre de couches varie. Si aucune interaction entre couches n'existe, aucune différence sur le comportement thermique des échantillons composé d'un ou de plusieurs sandwich (matrice+particules+matrice) n'apparaîtra.

Les figures 4.29 et 4.30 montrent les résultats expérimentaux obtenus pour des multicouches de nanoparticules d'argent dans une matrice d' Al_2O_3 (4.29) et de Si_3N_4 (4.30).

Dans les deux cas on voit que plus le nombre de couches est important, plus la résistance thermique d'interface semble importante. Dans les cas des deux types d'échantillons la quantité de métal déposée est identique. On voit sur la figure 4.29, que pour cinq couches métalliques, le transfert de la chaleur rencontre une barrière plus importante que pour une couche de métal. Après 75 picosecondes, les deux échantillons se comportent de la même façon. De même pour les particules d'argent dans le nitrure de silicium, il semble que la résistance au transfert de chaleur des particules vers la matrice soit plus important dans le cas de cinq couches de métal que pour trois couches de métal.

Ces résultats montrent que le transfert de chaleur des particules vers la matrice est d'autant

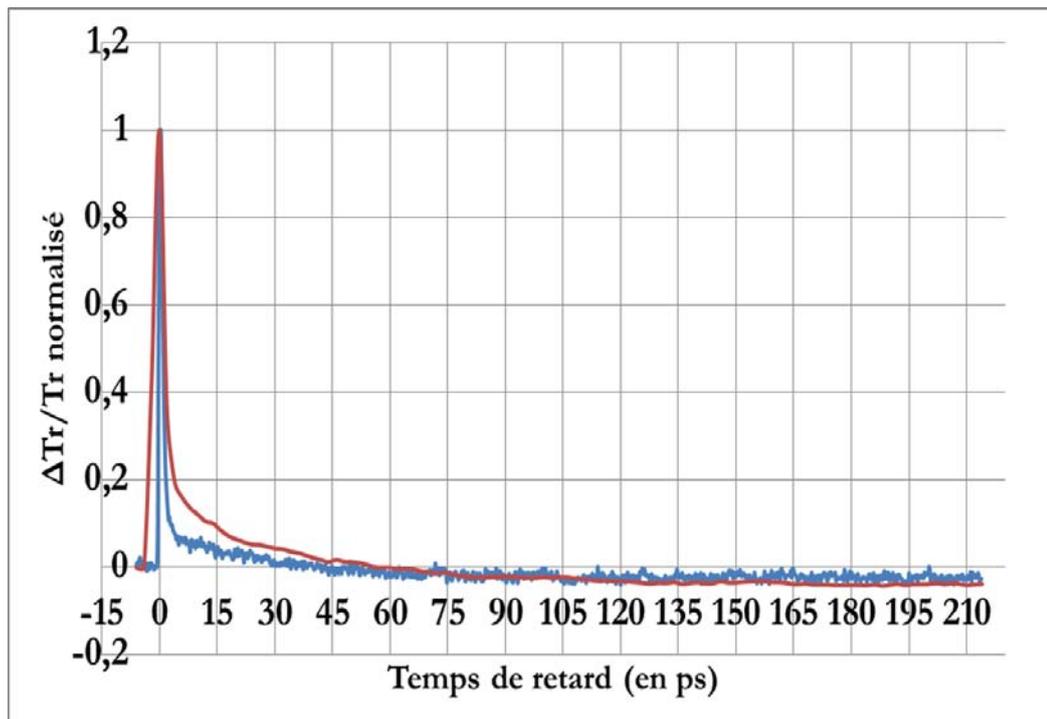


FIGURE 4.29 – Évolution normalisée de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux multicouches anisotropes d' Al_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 1 nm : une couche de métal (courbe bleue) et 5 couches métalliques (courbe rouge)

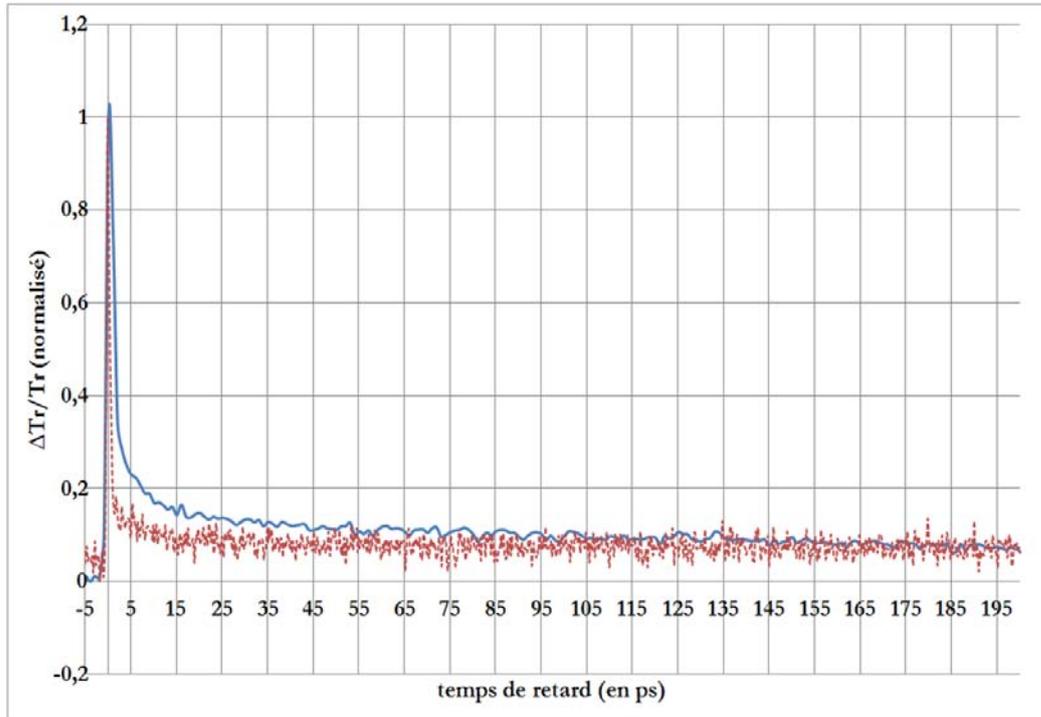


FIGURE 4.30 – Évolution normalisée de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux multicouches isotropes de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 1 nm : 3 couches de métal (courbe tirets rouges) et 5 couches métalliques (courbe bleue)

plus difficile que le nombre de couches de métal déposées est important. Cela suggère qu'il existe donc une interaction entre les couches de métal, à travers la matrice. Il semble donc qu'une interaction entre les couches métalliques existe également et que le modèle à deux températures ne soit pas suffisant pour décrire pleinement les couplages thermiques ayant lieu dans ce type de nanocomposites.

4.5 Conclusion

Nous avons présenté différents résultats expérimentaux et numériques permettant de mettre en avant l'influence de plusieurs paramètres structuraux sur le refroidissement de nanoparticules métalliques contenues dans un milieu diélectrique.

Cinq paramètres ont été étudiés : la forme des particules, la matrice, le métal utilisé, la taille des particules et enfin le nombre de couche de particules des échantillons.

Nous avons pu mettre en avant l'influence du paramètre forme : avec des particules plus sphériques, la résistance thermique de contact est plus importante et il en résulte un refroidissement plus lent. En regardant l'influence d'un changement de matrice, nous avons pu retrouver les prédictions faites à partir de l'étude des courbes de sensibilités (voir paragraphe 4.1, figure 4.1) : la matrice joue un rôle sur le refroidissement des particules aux temps longs. De même,

nous avons pu observer que les particules, lorsqu'elles sont en or, présentent une résistance thermique d'interface plus importante que des particules en argent.

Nous retrouvons bien ici un temps de refroidissement d'autant plus important que la taille des particules est importante. Nous avons également vu qu'en utilisant des particules de taille similaire mais en augmentant le nombre de couches de métal déposées, le refroidissement est également plus long. Il y a donc des interactions entre les couches du nanocomposite. Le comportement thermique de particules métalliques plongées dans une matrice transparente ne peut donc être parfaitement reproduit par le modèle à deux températures utilisé pour les simulations.

Enfin, nous avons remarqué que des phénomènes électroniques étaient présents lorsque l'expérience est réalisée à proximité de la résonance plasmon de surface et que cette proximité se définit tant spectralement (proximité des longueurs d'onde de la sonde et de la résonance) qu'optiquement (proximité des taux de transmission à la résonance et à la longueur d'onde de la sonde).

Chapitre 5

Conclusion

Durant cette étude, nous avons cherché à comprendre le transfert de chaleur entre des nanoparticules métalliques et le milieu diélectrique dans lequel elles se trouvent immergées. Nous avons choisi d'isoler l'influence de certains paramètres structuraux : la forme des particules, la matrice ou le métal utilisé, la quantité de métal déposé ou encore le nombre de couches métalliques contenues dans un échantillon.

Dans une première partie nous avons rappelé les limites des lois physiques régissant le transfert de chaleur lorsque les échelles caractéristiques du système étudié sont de l'ordre du micro ou du nanomètre.

Nous avons ensuite expliqué les choix effectués sur la réalisation d'un montage pompe-sonde. Le banc expérimental mis en place nous permet de faire des mesures en réflexion et en transmission suivant l'opacité des échantillons étudiés. Le montage a été réalisé en configuration synchrone avec une ligne à retard de 25 cm, seules les mesures des phénomènes ayant lieu durant les 1,67 premières nanosecondes sont donc possibles. Les réglages de l'expérience (longueur d'onde du laser, temps de manipulation, puissances des faisceaux...) ont été fixés en prenant en compte les propriétés optiques et physiques des échantillons (résonance plasmon, température de fusion des particules...) ainsi que les limites d'endommagement et de fonctionnement des appareils (fluctuations du laser, puissance maximale tolérée par les détecteurs, limites de la détection synchrone...).

Les échantillons étudiés étaient de cinq types : film mince métallique, simple couche de nanoparticules métalliques, bicouches, tricouches et multicouches. L'étude de leurs propriétés optiques et structurales nous a permis de mettre en avant des groupes d'échantillons répondant aux critères morphologiques établis pour cette étude : forme des particules, matrice, métal...

La dernière partie de cette étude a été consacrée aux résultats expérimentaux et numériques obtenus pour chaque groupe d'échantillons. Il est apparu tout d'abord, que le paramètre forme jouait un rôle important dans les propriétés optiques des échantillons. Le phénomène de résonance plasmon de surface observé dans des échantillons nanocomposites : particules + diélectrique, conduit à une prédominance des phénomènes électroniques observée dans la réponse des échantillons à une impulsion laser. Il a donc été indispensable de trouver un moyen d'isoler ce

paramètre lié à la fois à la matrice utilisée et à la quantité de métal déposée. Afin de connaître l'influence de la forme des particules nous avons choisi d'étudier des échantillons contenant des particules métalliques avant et après différents recuits. Les recuits ayant pour conséquence d'arrondir les particules, en disposant d'échantillons recuits ou non, nous avons pu mettre en avant l'influence de la forme des particules sur leur réponse thermique. Il est alors apparu que pour des particules plus sphériques, la résistance thermique d'interface est plus importante. Le temps de refroidissement reste inchangé, les échantillons semblent adopter le même comportement après les premières picosecondes.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la matrice et nous avons constaté que, comme le prévoit le modèle théorique utilisé ici, la matrice a une influence aux temps longs. Cependant, les observations faites expérimentalement sont en contradiction avec les prédictions théoriques. Cette différence peut être liée aux paramètres physiques utilisés pour la modélisation. En effet, les conductivités thermiques de matériaux diélectriques varient considérablement suivant la méthode de fabrication. Les conductivités thermiques de nos matrices n'ayant pas été mesurées, il est donc possible que les valeurs utilisées, trouvées dans la littérature, soient à l'origine de la différence de résultats expérimentaux et numériques.

Le paramètre quantité de métal déposé donne des résultats similaires aux résultats attendus à l'échelle macroscopique : lorsque le rapport volume/surface de métal déposé augmente, le temps de relaxation thermique augmente. Nous avons vu que lorsque la quantité de métal déposé augmente, les particules ont tendance à s'aplatir, et ce changement de forme a pour conséquence un décalage et une augmentation de la largeur spectrale de la résonance plasmon de surface. Or, pour quelques échantillons (Riber112 et Riber95 notamment), l'augmentation de la largeur spectrale du phénomène de résonance entraînait une prédominance des phénomènes électroniques et donc une valeur erronée de la résistance thermique d'interface calculée. Ainsi, pour ces échantillons, l'augmentation de la quantité de métal déposée a favorisé la prédominance des phénomènes électroniques entraînant refroidissement du composite sur des échelles de temps plus courtes.

Nous avons ensuite étudié des échantillons contenant plusieurs couches métalliques. Les échantillons contenant plus de couches métalliques refroidissent plus lentement que les échantillons tricouches. Les particules ayant toutes la même taille, on ne peut pas considérer ici le paramètre taille : d'un échantillon à un autre, la taille des particules ne variant pas, ce n'est pas le rapport volume/surface qui varie. Nous pouvons donc supposer que des interactions existent entre les particules et que l'augmentation du temps de relaxation est à associer à des échanges d'énergie entre les particules.

Ainsi, cette étude nous a permis de montrer l'influence de certains paramètres structuraux sur le refroidissement de particules métalliques emprisonnées dans un milieu transparent. Afin de compléter l'étude thermique menée, une étude acoustique et électronique devrait être envisagée. Il serait alors possible de montrer l'influence des paramètres structuraux étudiés sur le

refroidissement mais également sur les phénomènes acoustiques et électroniques observés tels que les phénomènes de respiration. De même nous avons à notre disposition des échantillons dont les densité de particules sont en-dessous et au-dessus du seuil de percolation. Une étude thermique plus approfondie de ces échantillons permettrait de comprendre la transition entre les phénomènes thermiques pilotés par le refroidissement d'une particule isolée et ceux qui impliquent les particules collectivement.

Appendices

.1 Annexe A : Microscopie des échantillons

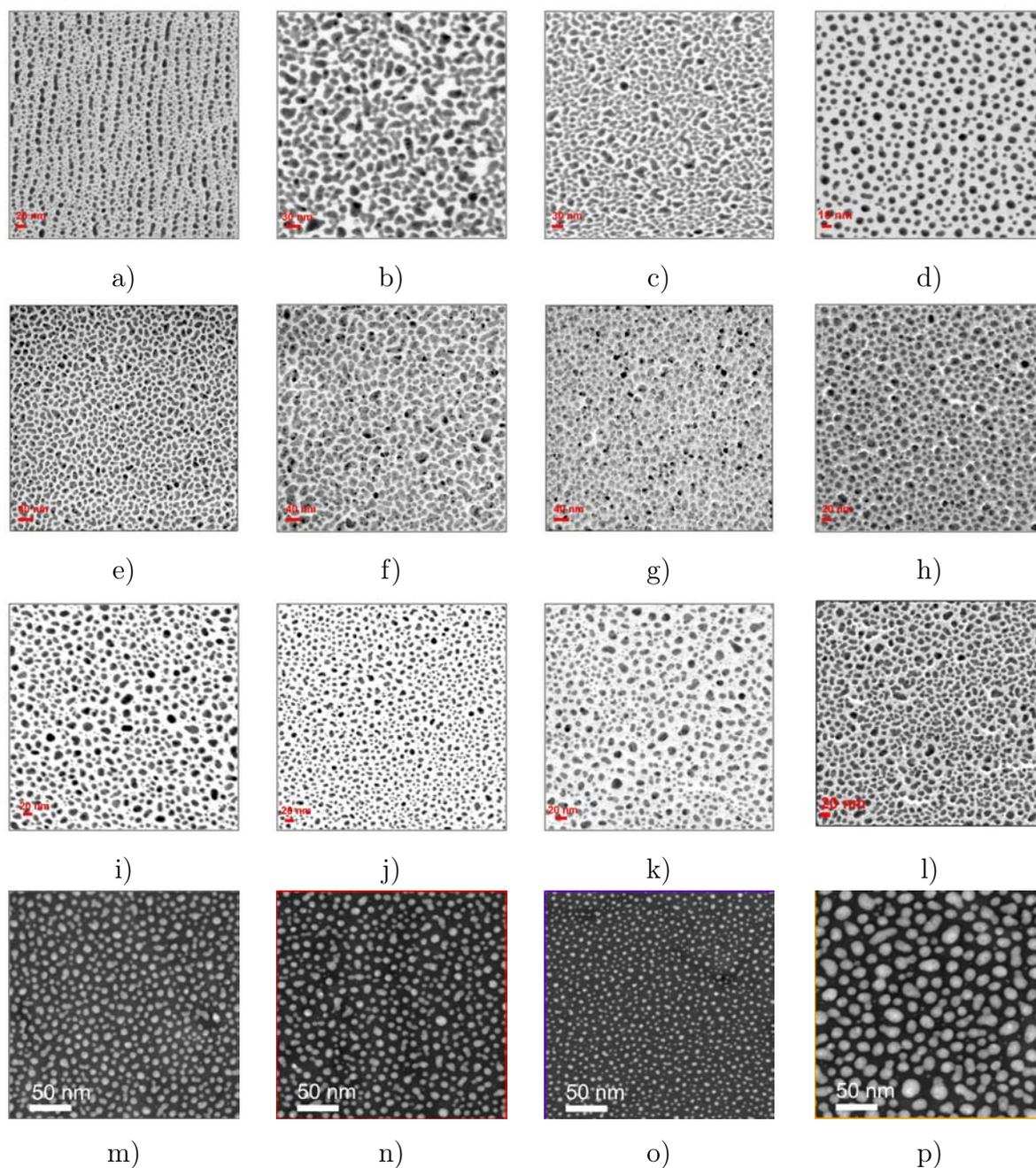


FIGURE 1 – Microscopie HAADF-STEM des échantillons (de gauche à droite et de haut en bas) : a) A.A.A ; b) A.A.A(03R1) ; c) A.A.A(03) ; d) SAS(1.4) ; e) Riber110 ; f) Riber112 ; g) Riber94 ; h) Riber95 ; i) Riber117 ; j) Riber118 ; k) Riber122 ; l) Riber124 ; m) SAS(2nm) ; n) SAS(2nmR) ; o) SAS(1nm) et p) SAS(4nm)

.2 Annexe B : Réponses des matrices

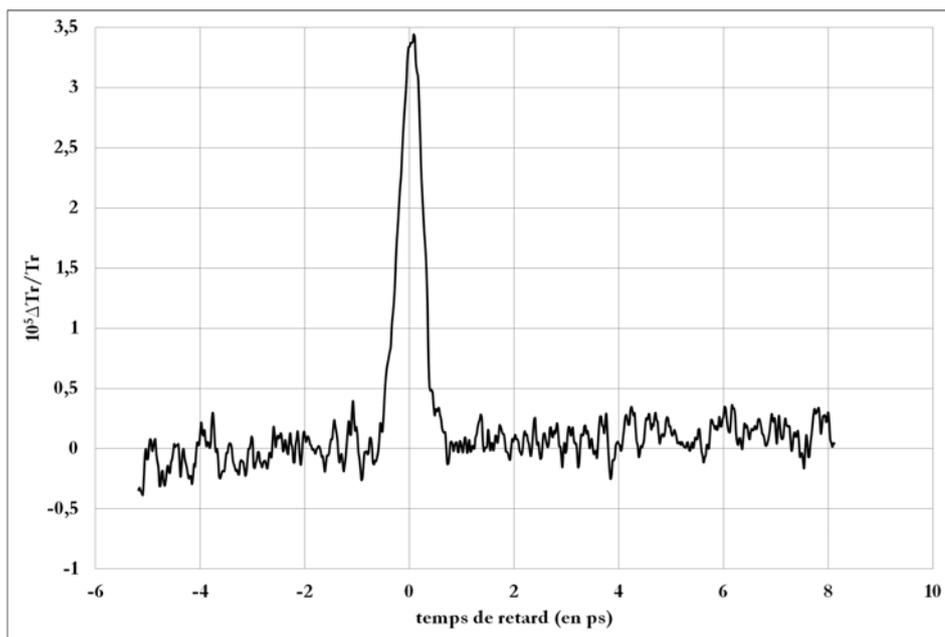


FIGURE 2 – Réponse optique d'une matrice d' Al_2O_3 de 20 nm d'épaisseur sur substrat de SiO_2 en fonction du retard sonde sur pompe

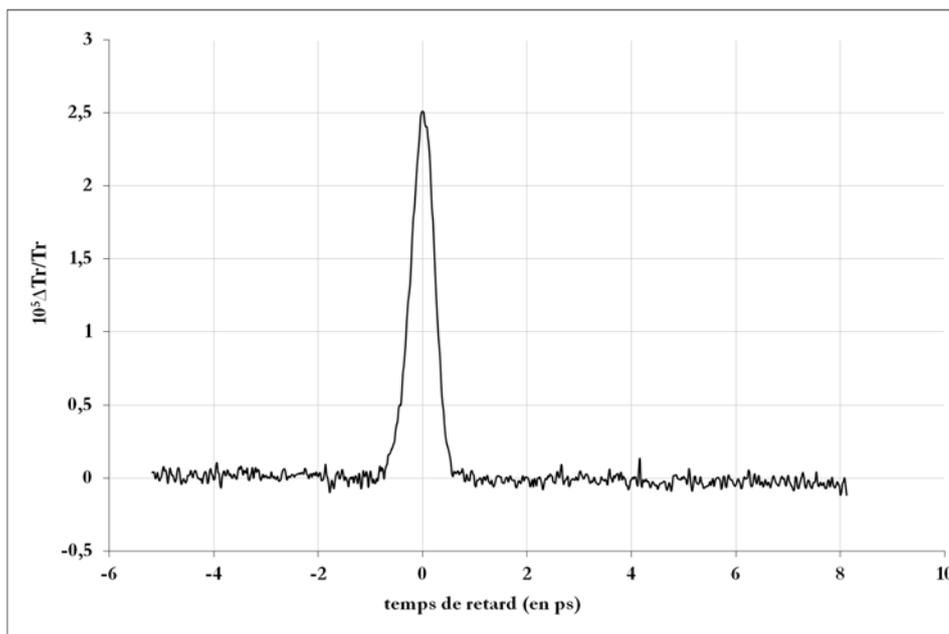


FIGURE 3 – Réponse optique d'une matrice d' Al_2O_3 de 268 nm d'épaisseur sur substrat de SiO_2 en fonction du retard sonde sur pompe

.3 Annexe C : Réponses thermiques et optiques des échantillons

Dans ces annexes se trouvent les réponses obtenues pour chaque échantillon avec le montage de thermoréfectance.

Les échantillons ont été testés en transmission ou en réflexion.

Sur chaque courbe vous trouverez un cadre dans lequel est représentée l'évolution des propriétés optiques (coefficient de réflexion ou de transmission) de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes ont été obtenues par ellipsométrie spectroscopique à l'institut Pprime par l'équipe Finano du département de Physique et Mécanique des Matériaux.

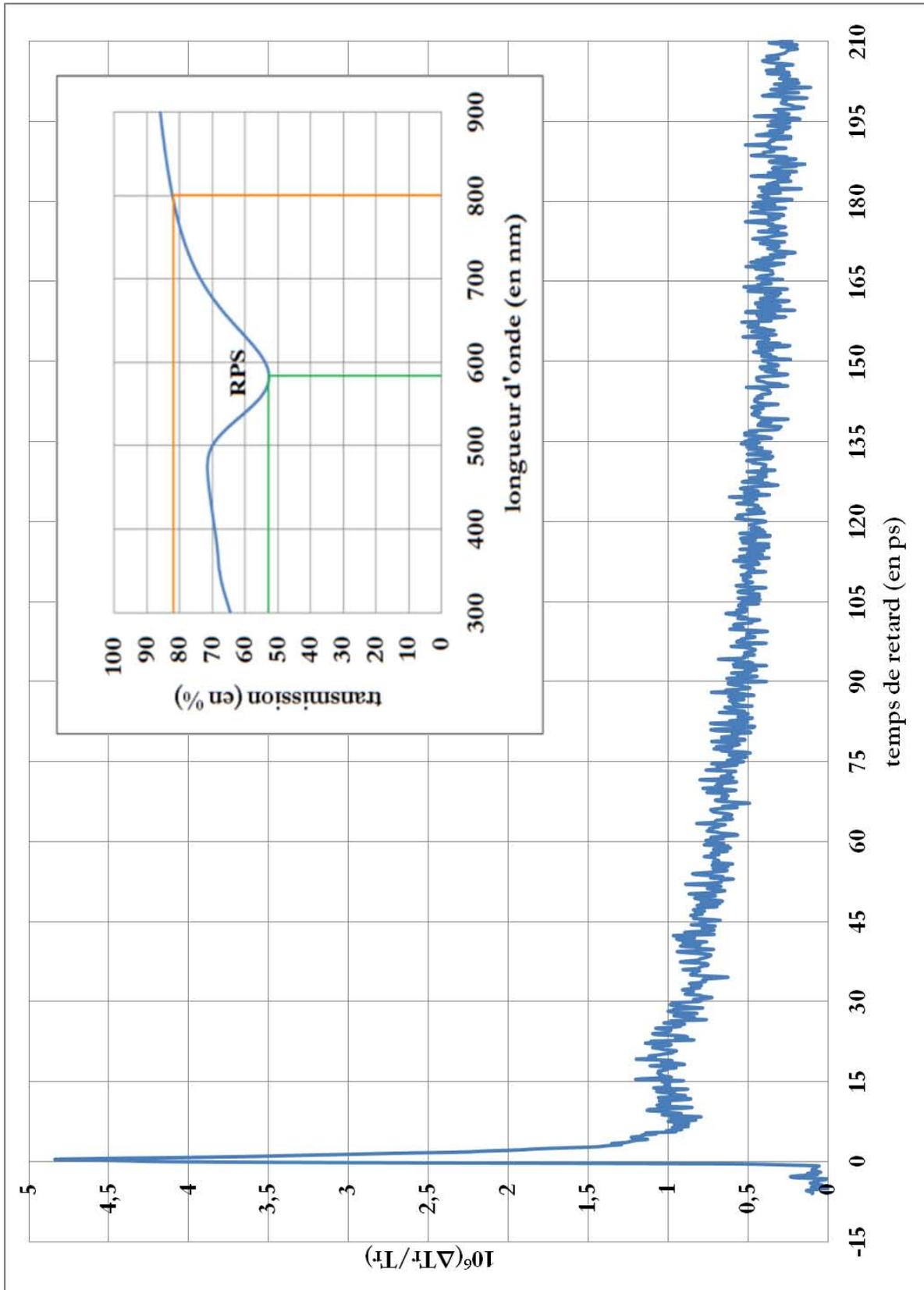


FIGURE 4 – Riber117 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice de BN.

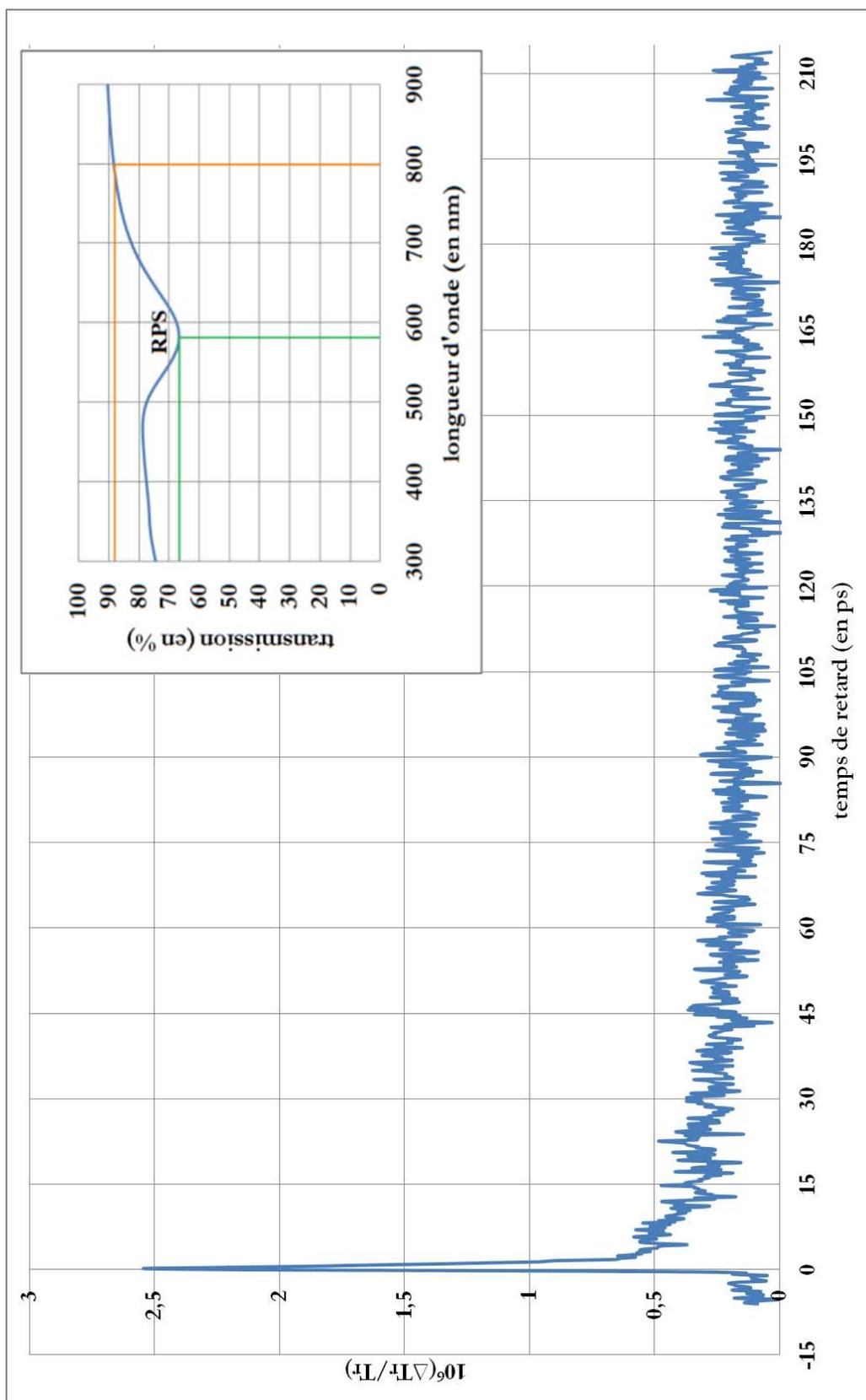


FIGURE 5 – Riber118 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice de BN.

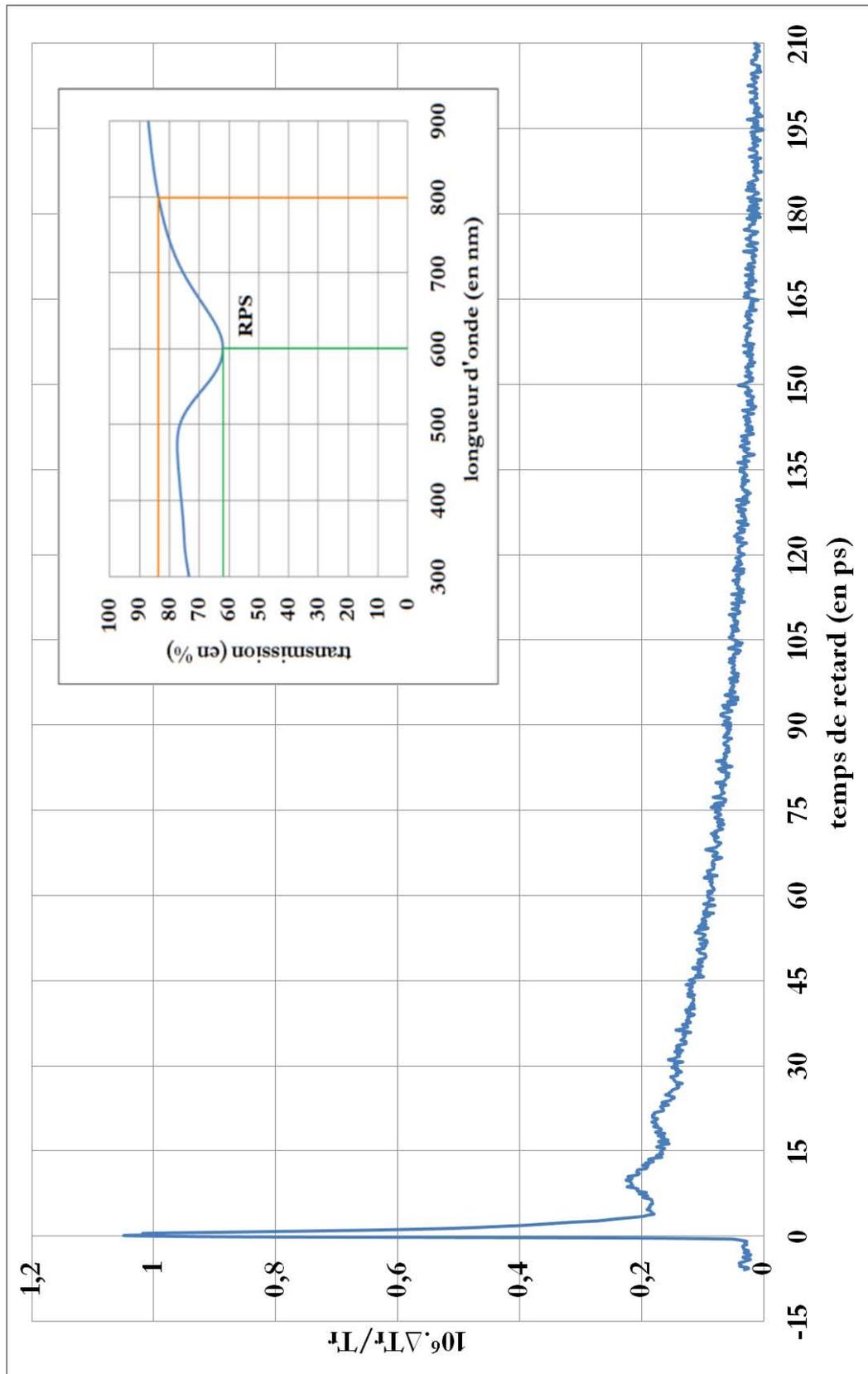


FIGURE 6 – Riber122 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

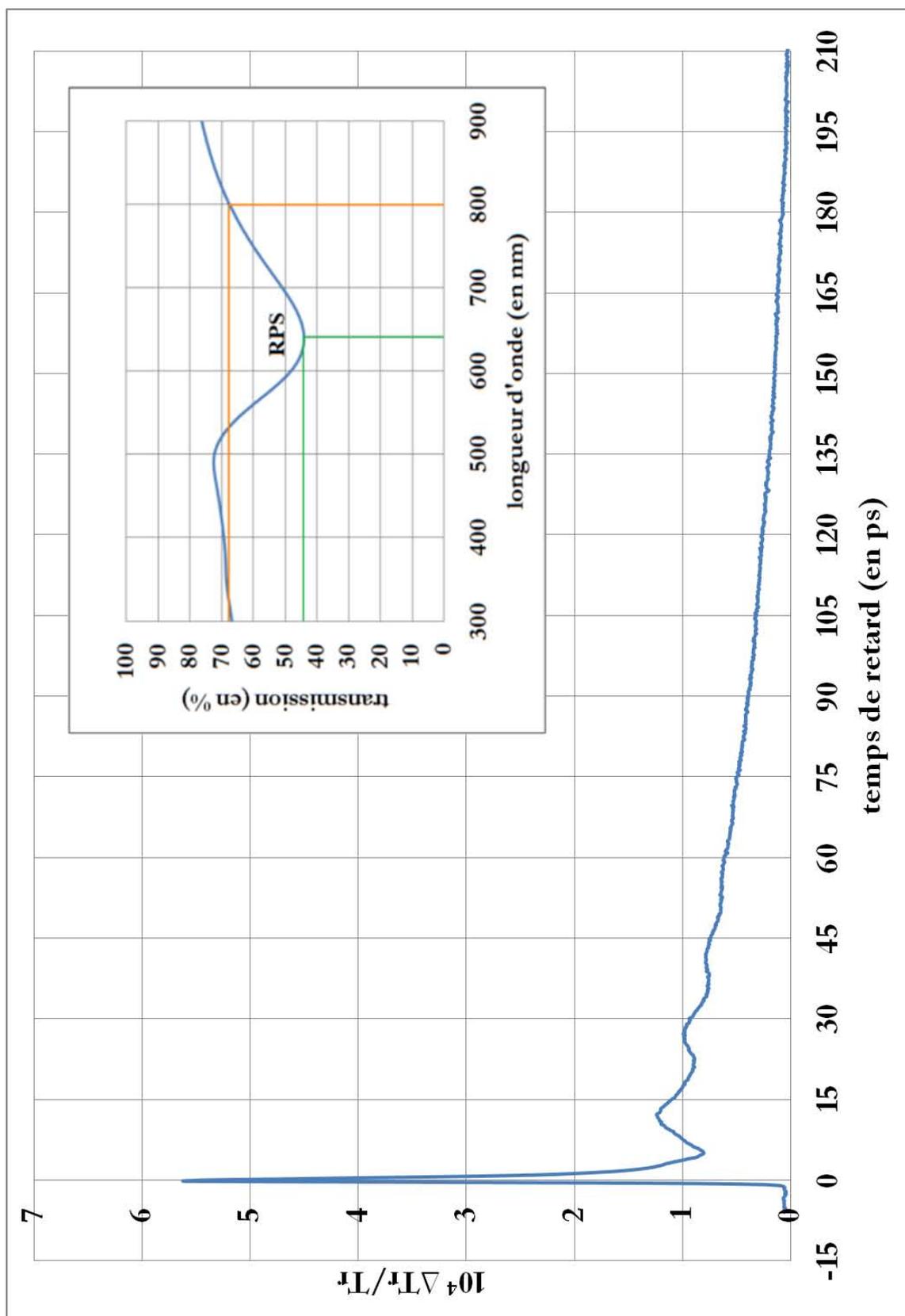


FIGURE 7 – Riber124 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

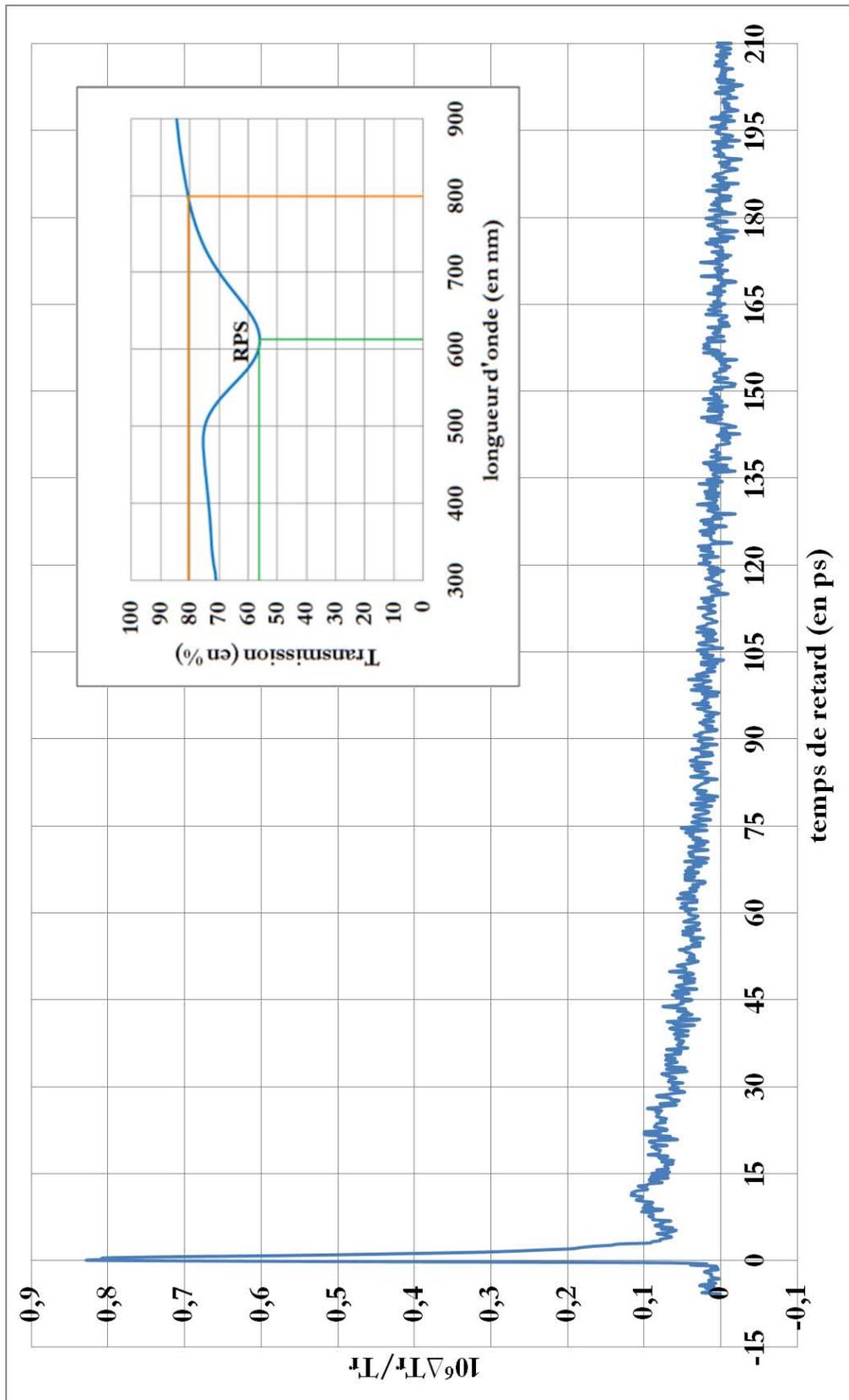


FIGURE 8 – Riber129 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d' Y_2O_3 .

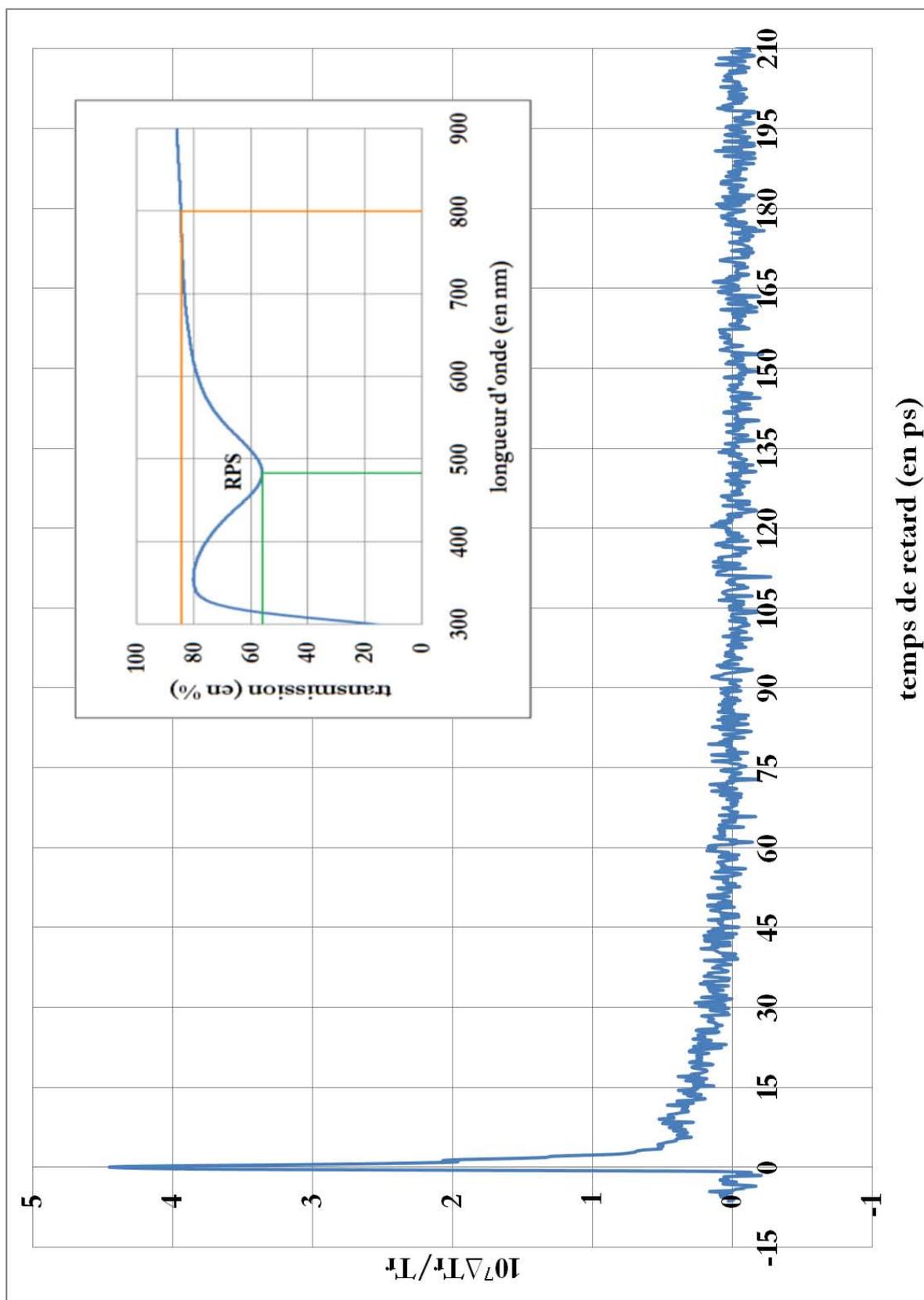


FIGURE 9 – Riber93 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d' Y_2O_3 .

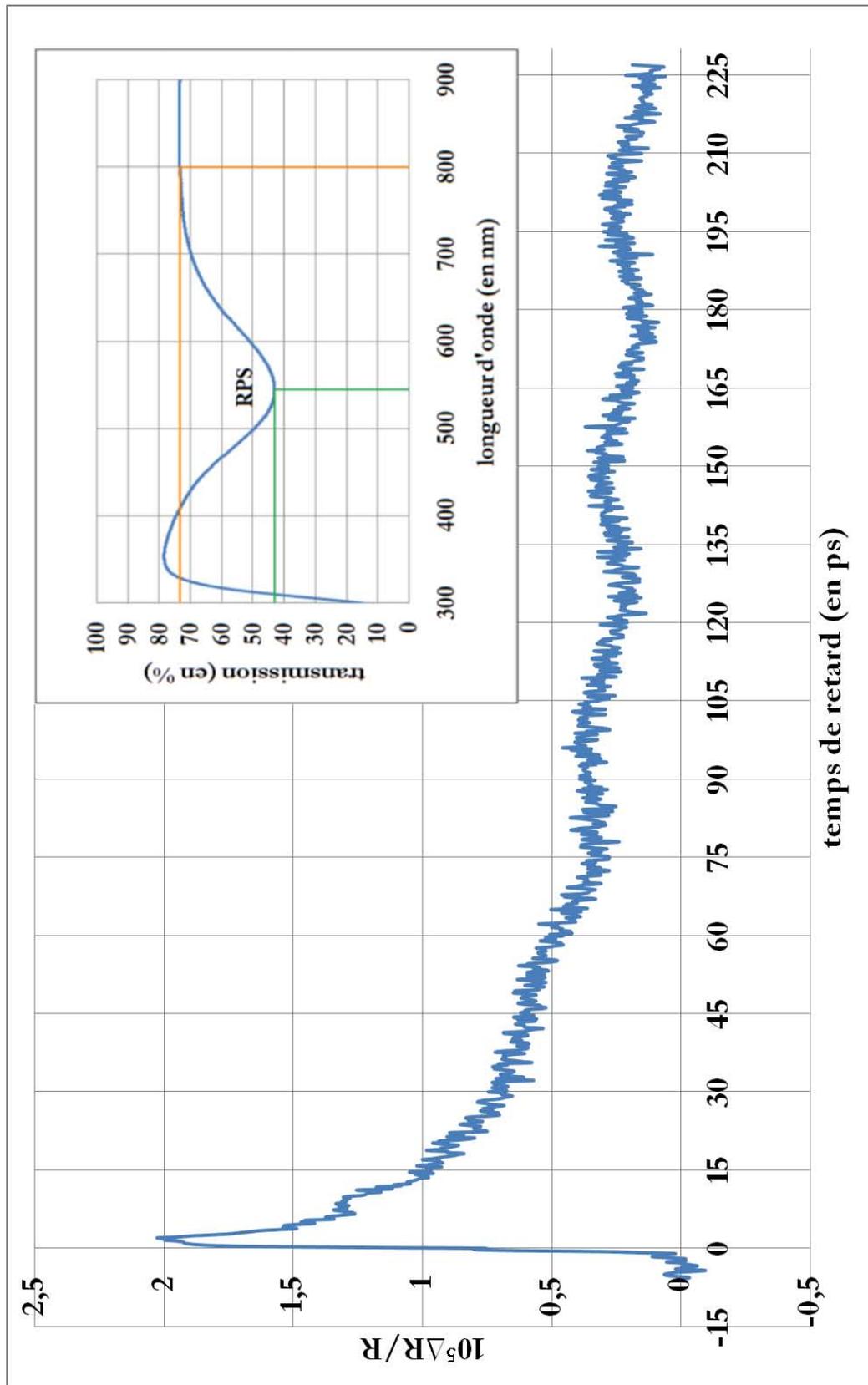


FIGURE 10 – Riber94 : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Y_2O_3 .

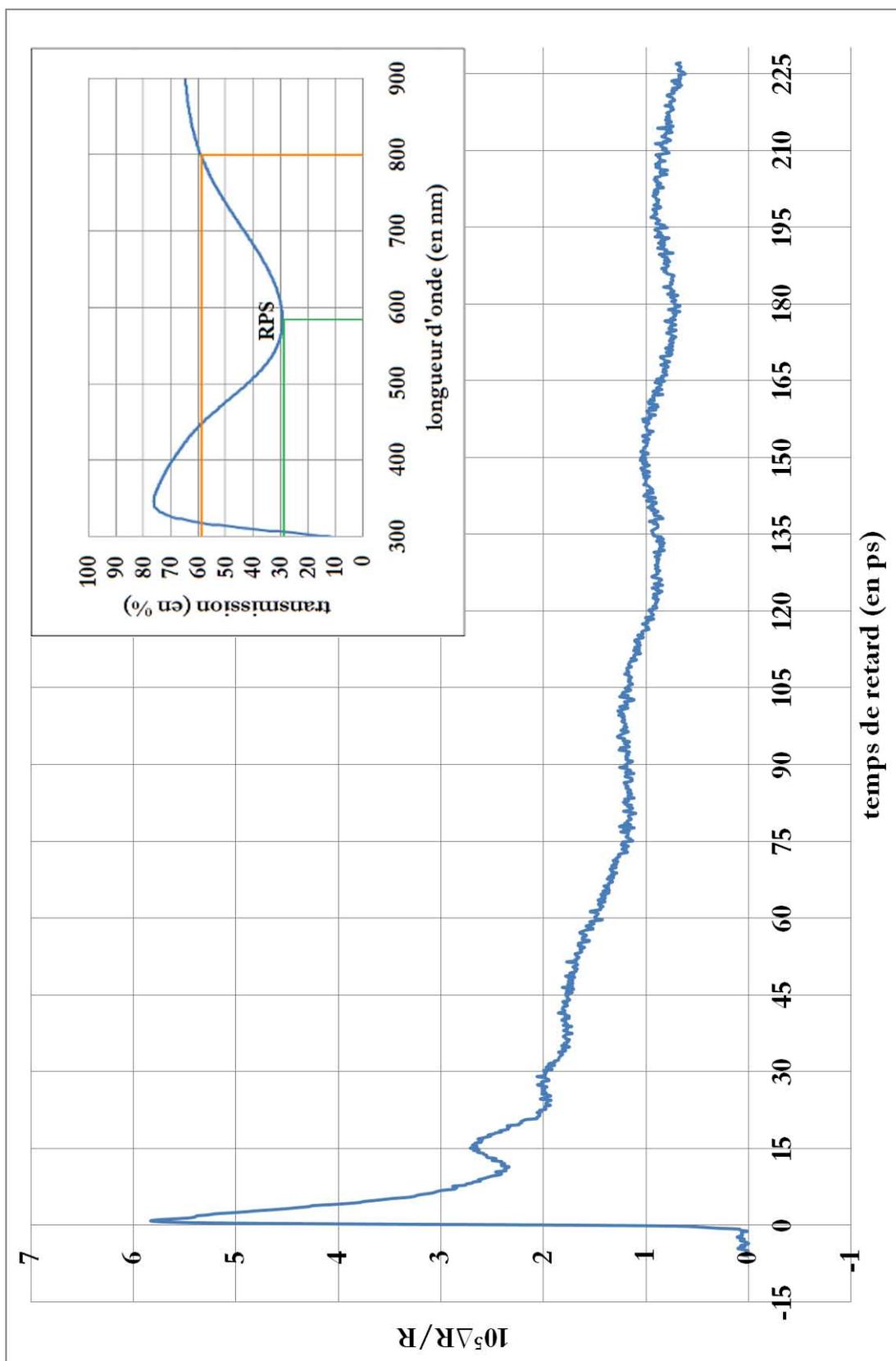


FIGURE 11 – Riber95 : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 6 nm dans une matrice d' Y_2O_3 .

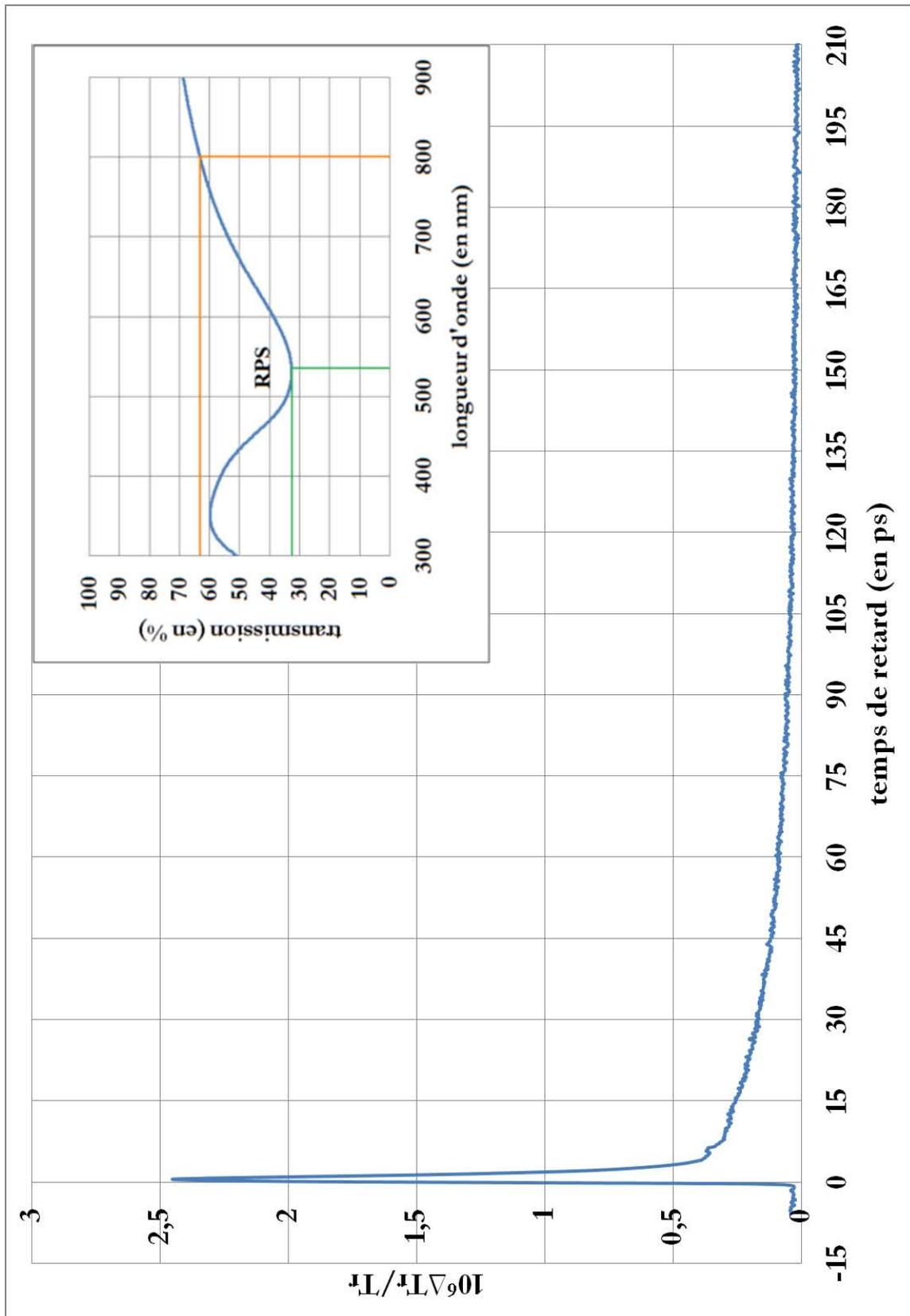


FIGURE 12 – Riber110 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

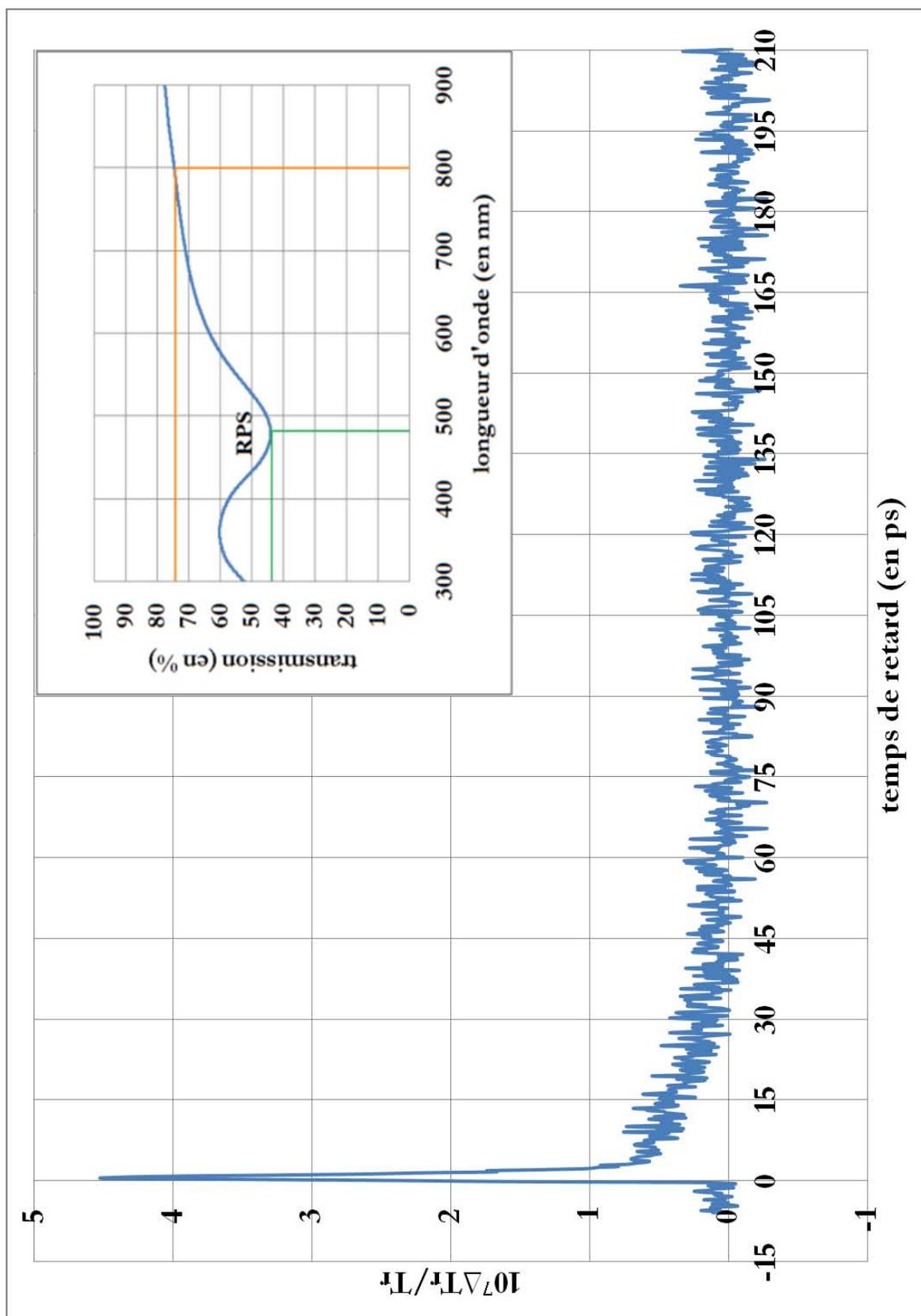


FIGURE 13 – Riber111 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

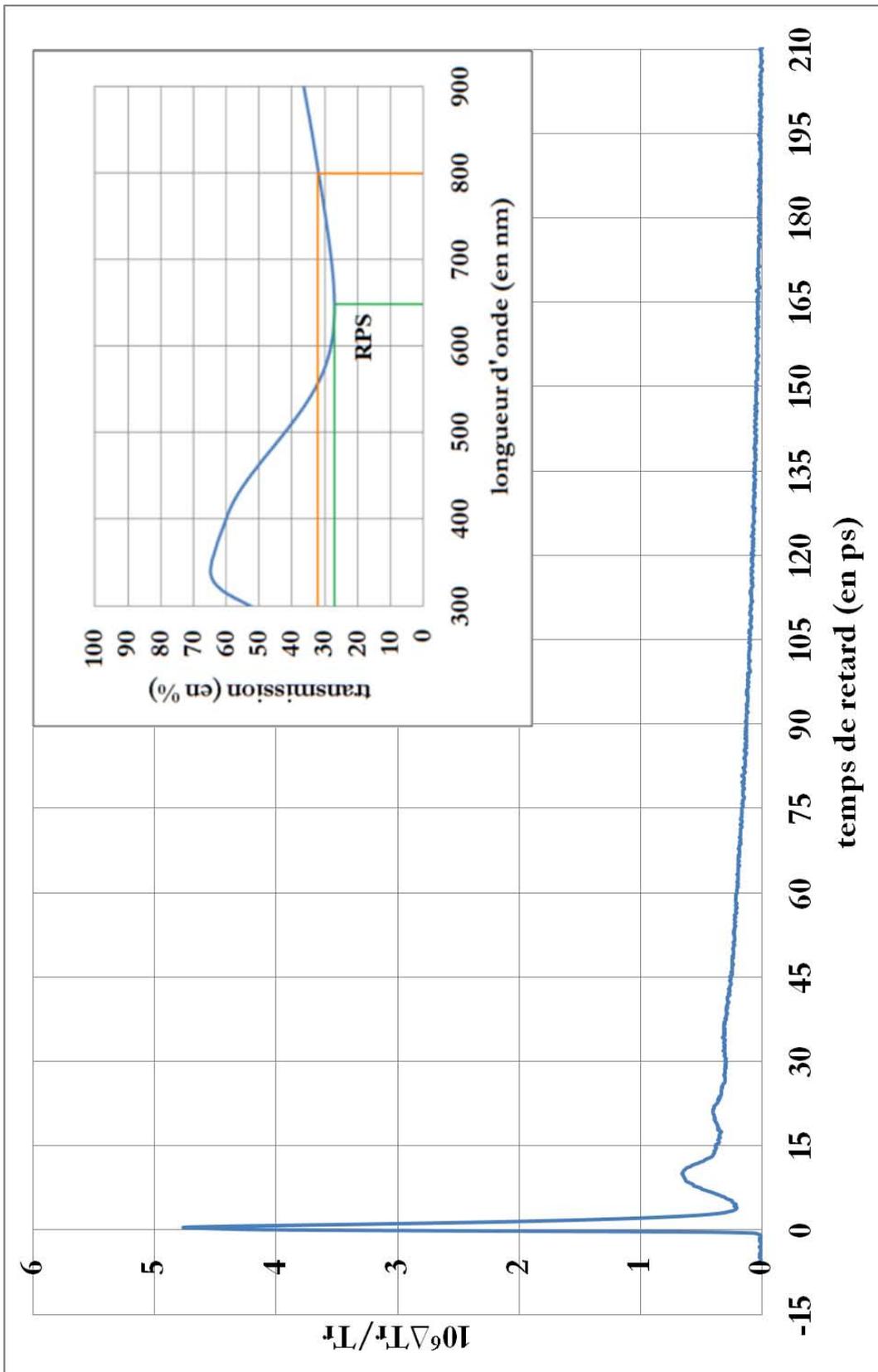


FIGURE 14 – Riber112 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 6 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

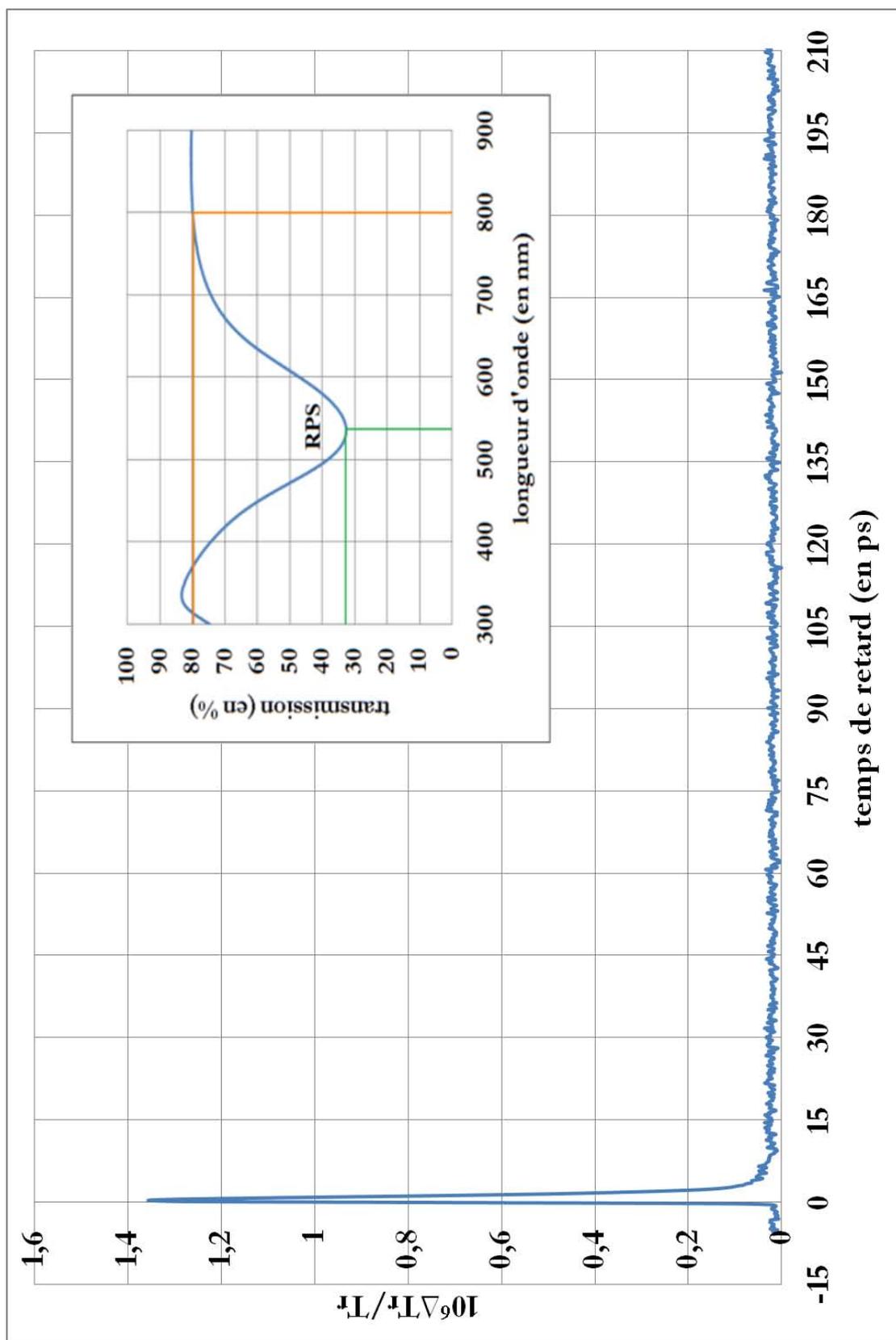


FIGURE 15 – Riber132 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Y_2O_3 de 12 nm d'épaisseur.

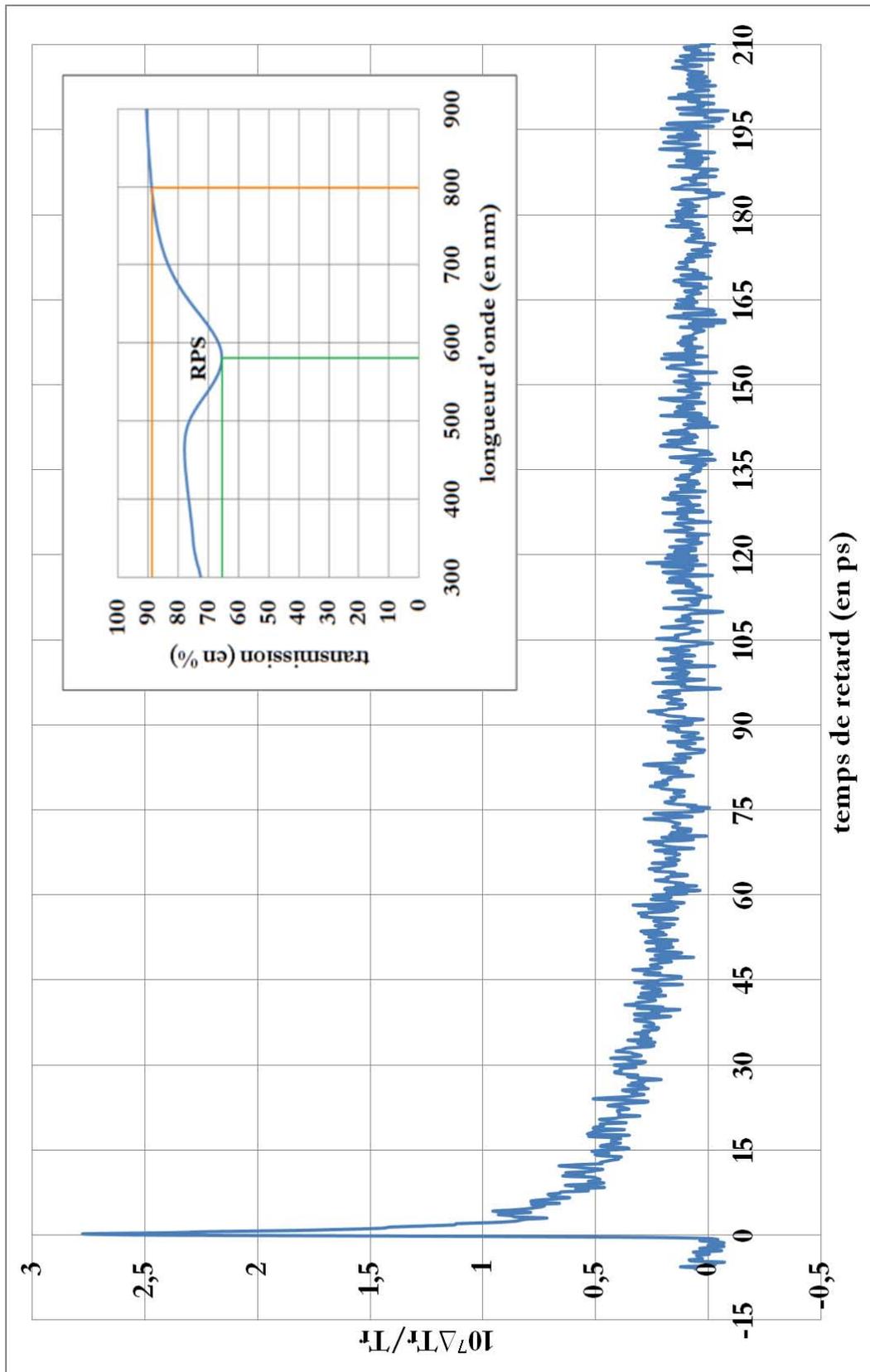


FIGURE 16 – Riber130 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 2 nm déposées directement sur un substrat de SiO_2 .

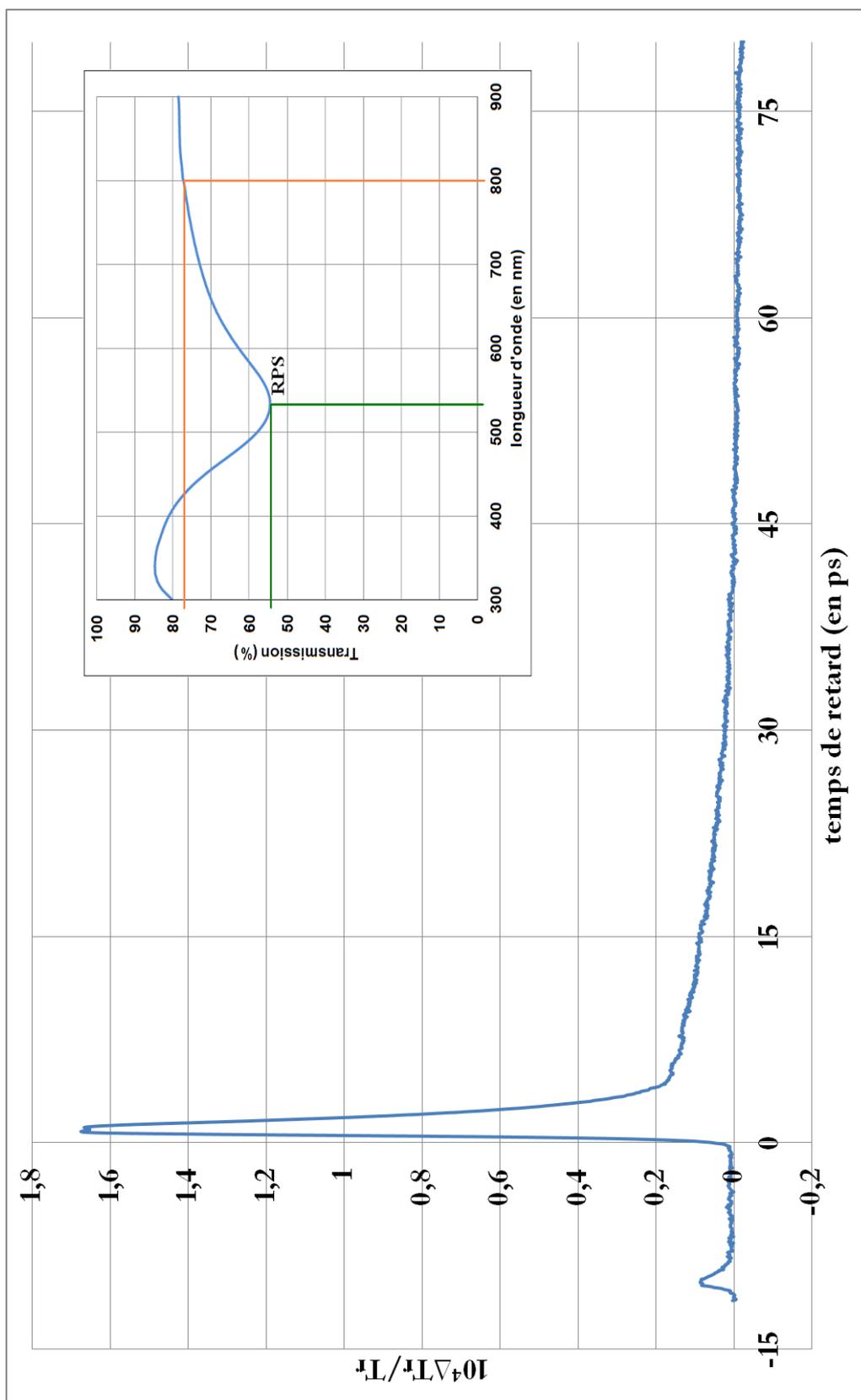


FIGURE 17 – AAA1.4 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1.4 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

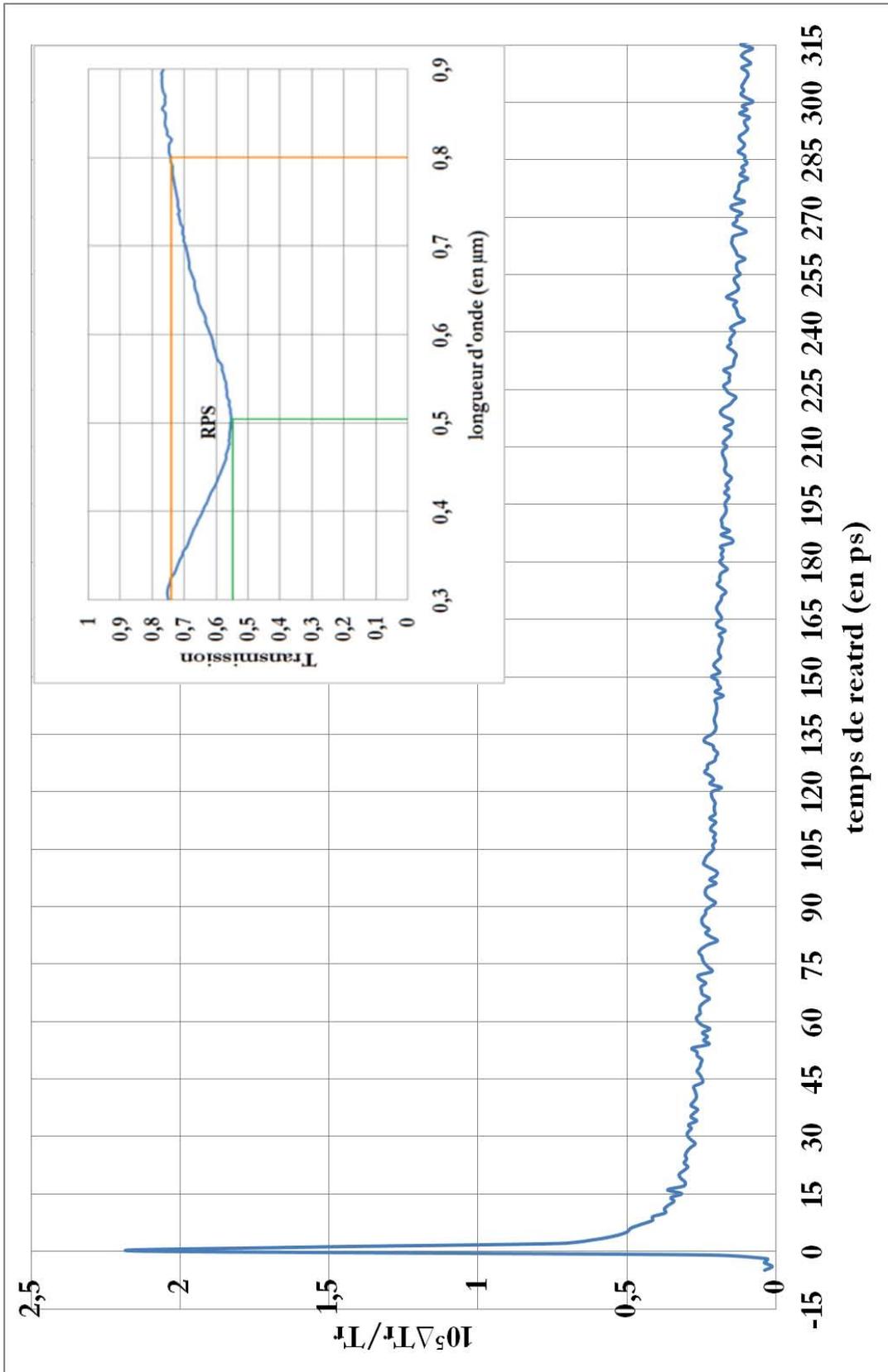


FIGURE 18 – LOS7 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d’argent d’épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice de Si_3N_4 . Échantillon multicouche contenant cinq sandwiches.

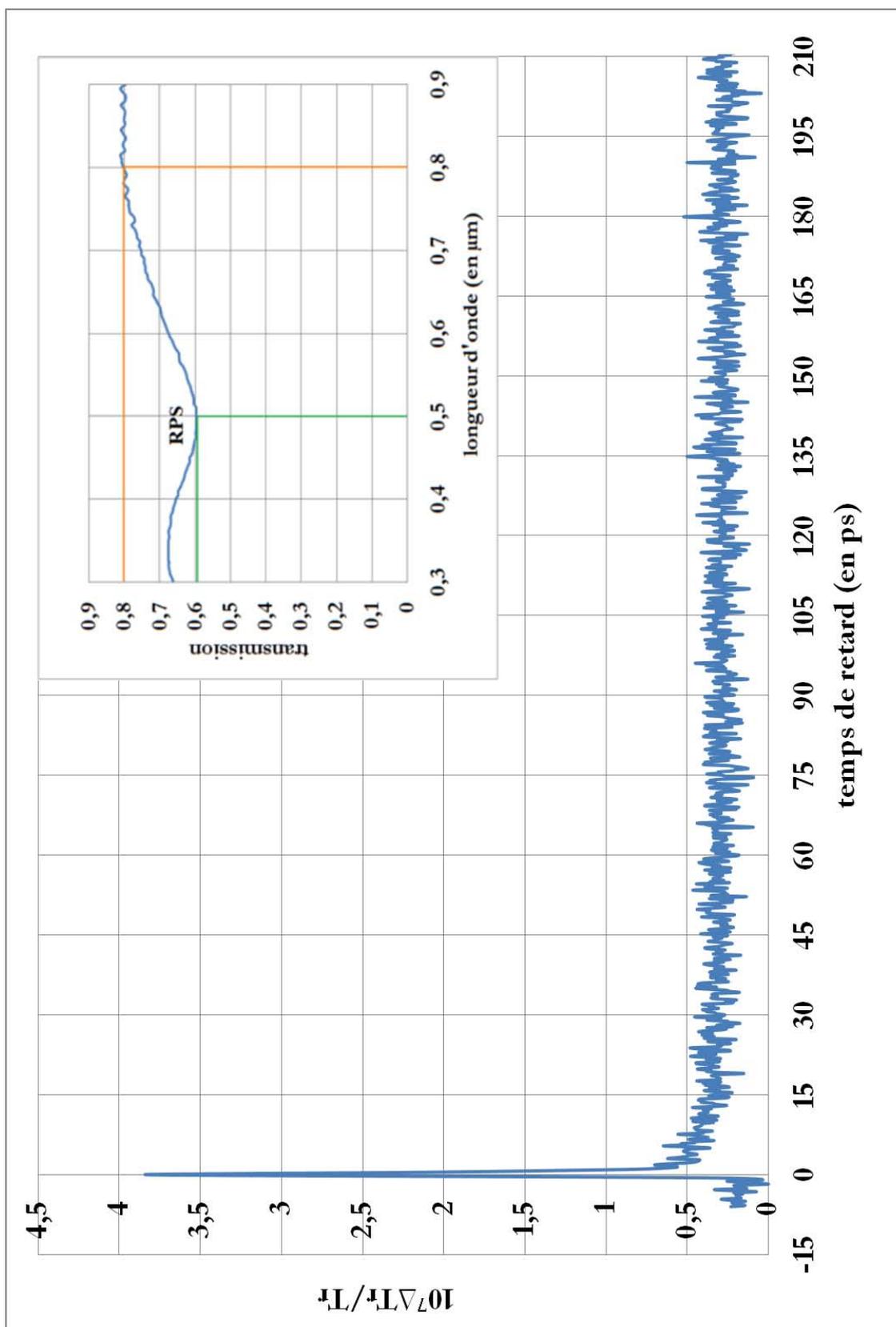


FIGURE 19 – LOS9 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice de Si_3N_4 . Échantillon multicouche contenant trois sandwiches.

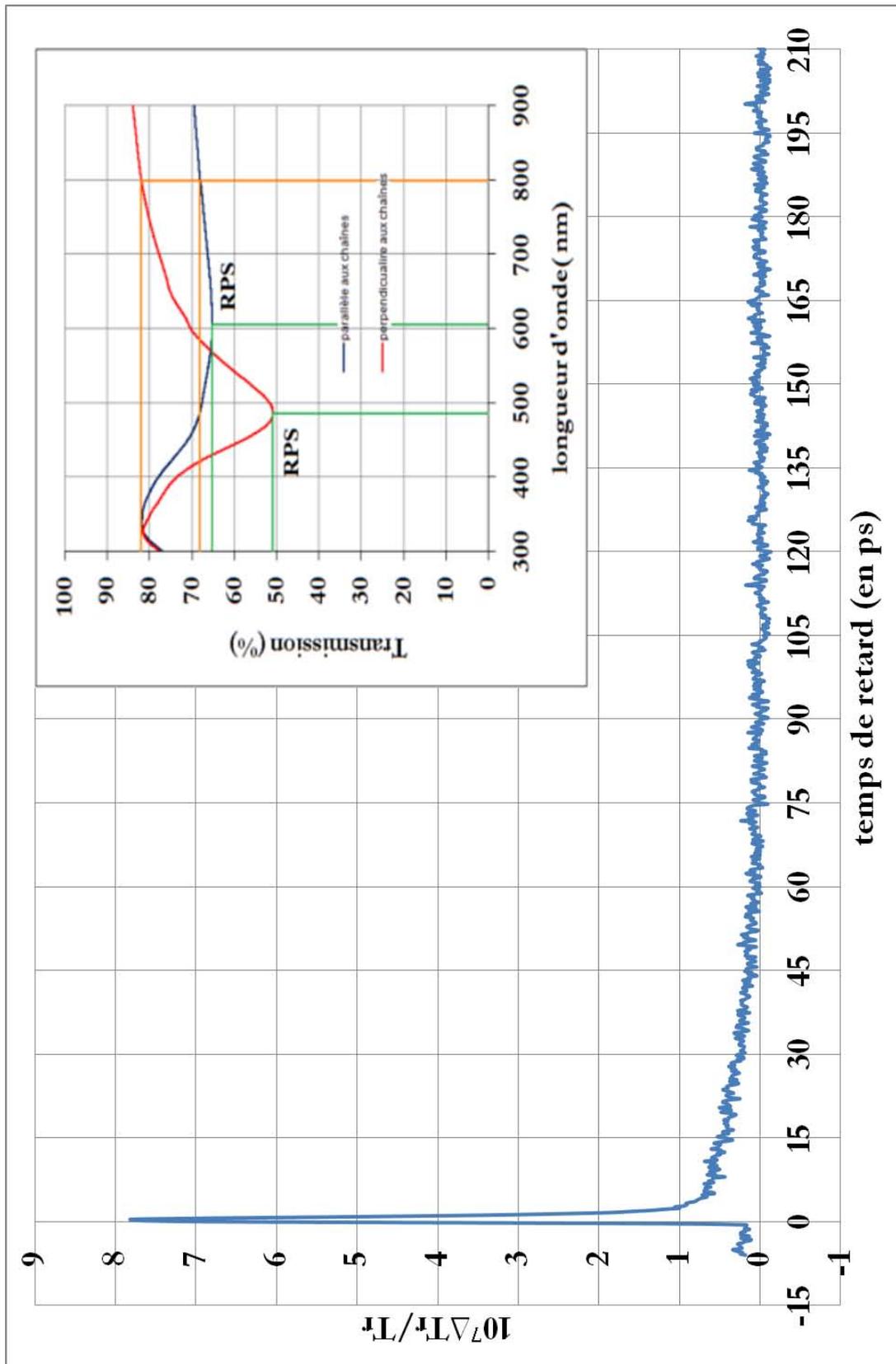


FIGURE 20 – AAA organisation anisotrope des particules : Évolution à de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

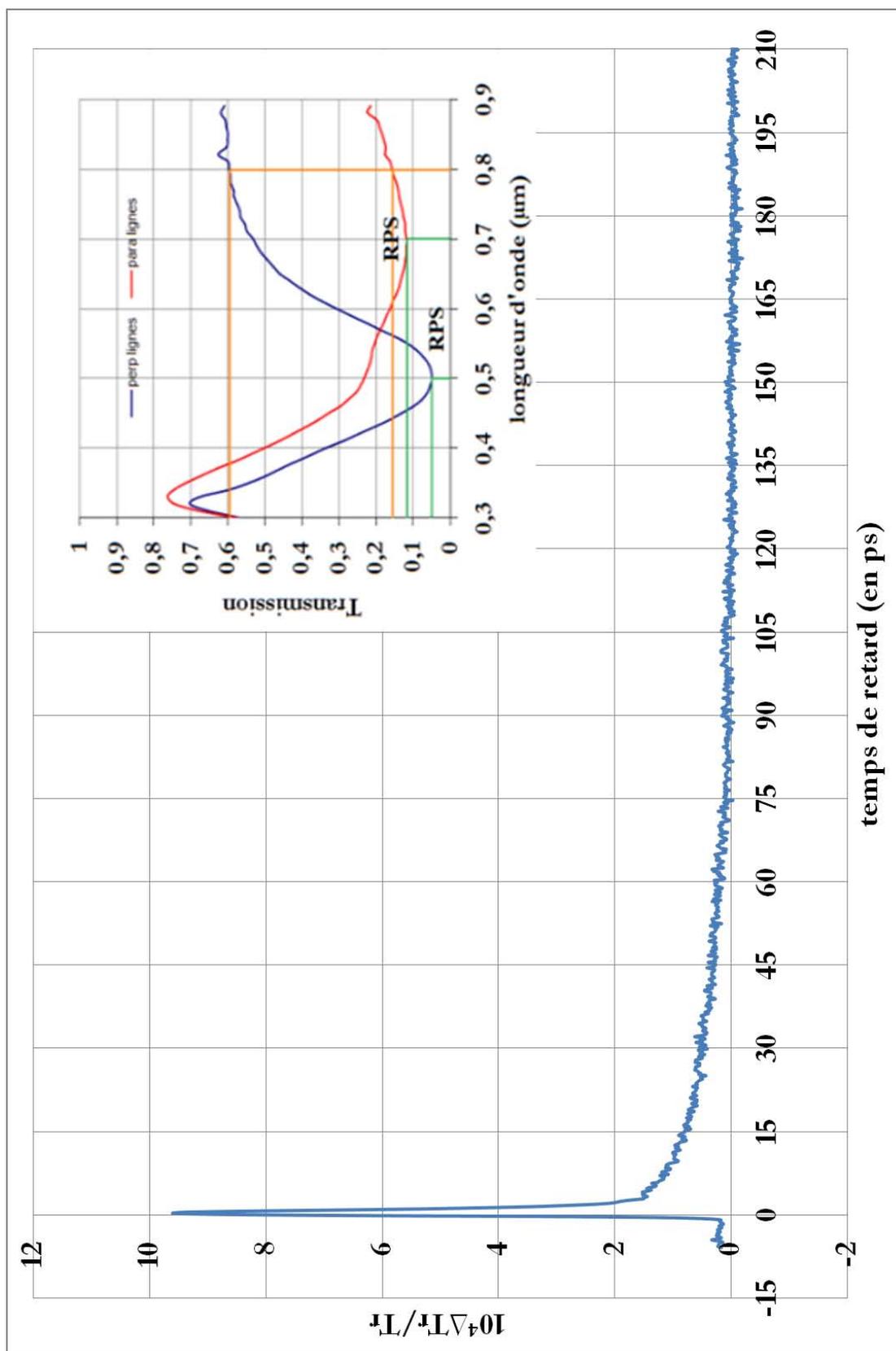


FIGURE 21 – 5AAA organisation anisotrope des particules : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice d' Al_2O_3 . Échantillon multicouche contenant cinq sandwiches.

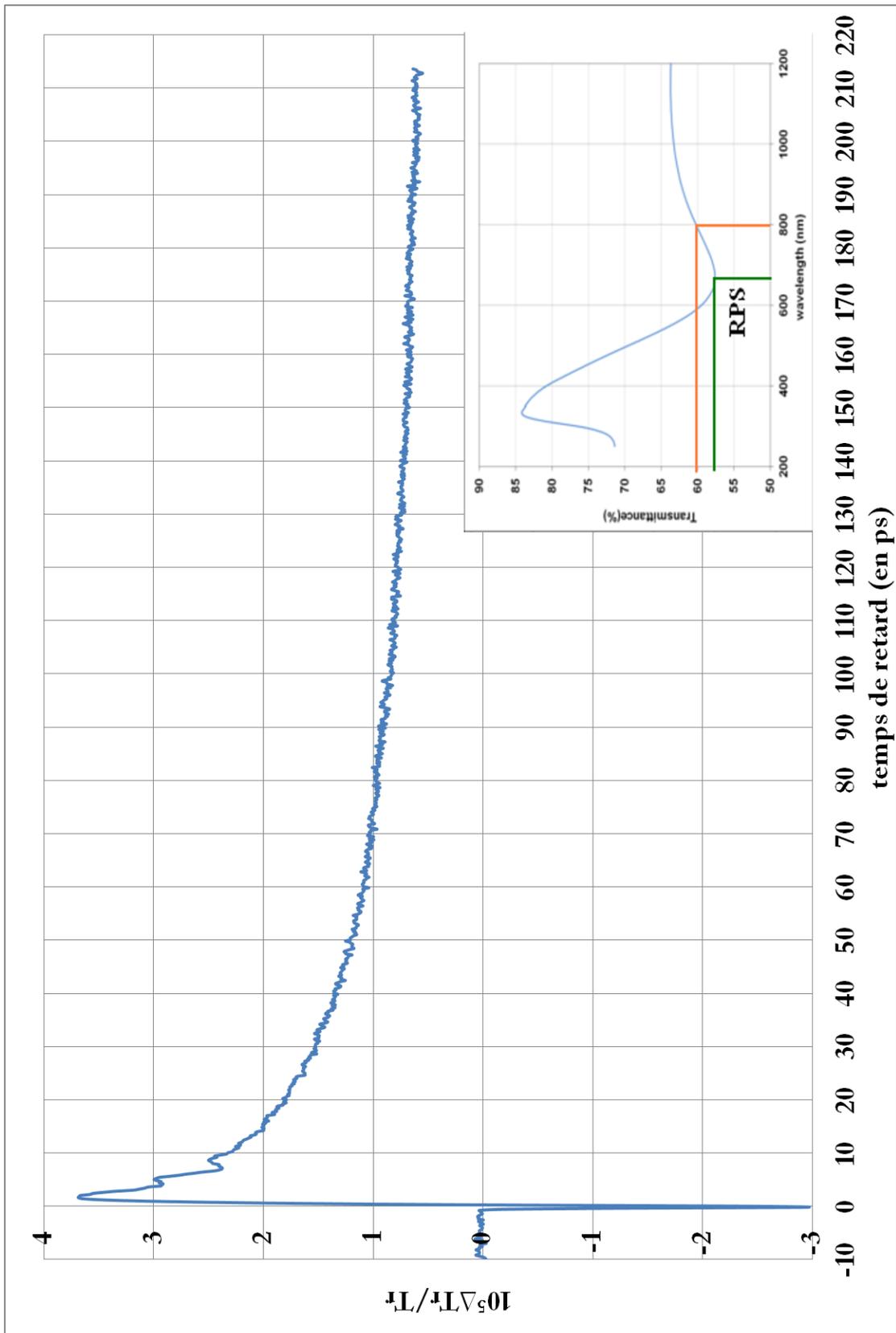


FIGURE 22 – AAA03 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

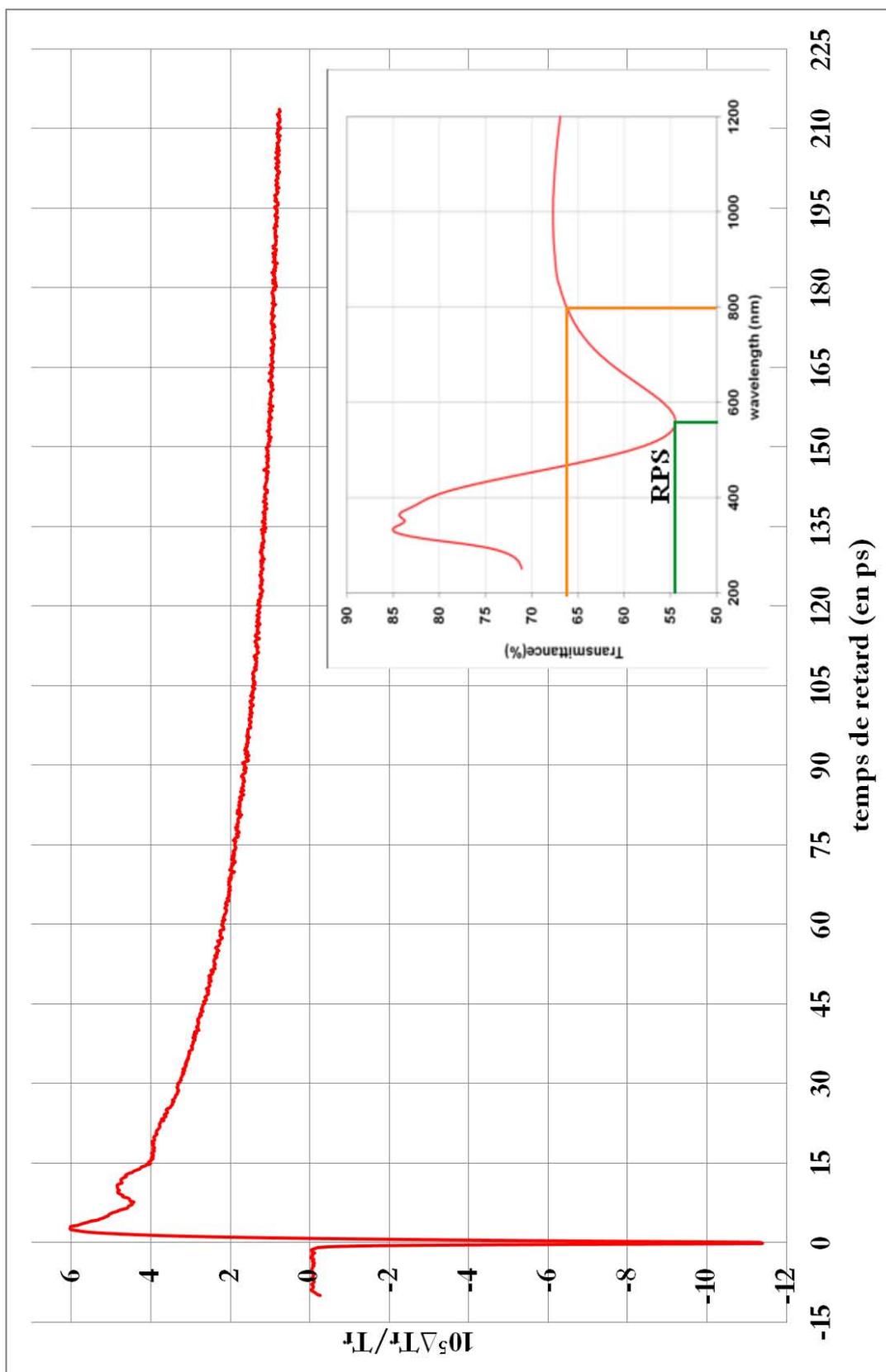


FIGURE 23 – AAA03R1 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Al_2O_3 après un recuit à 600 °C pendant 5 heures.

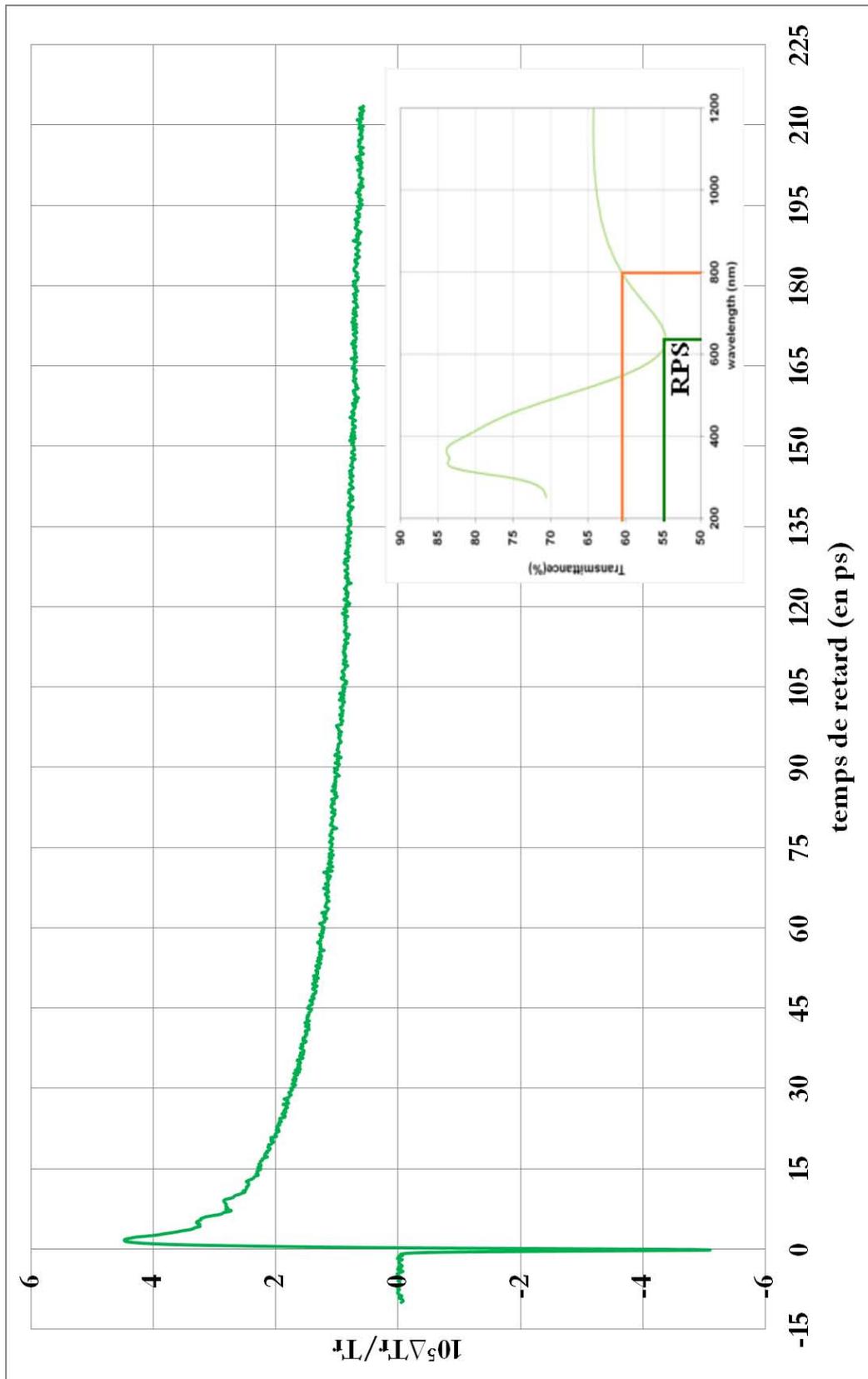


FIGURE 24 – AAA03R2 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Al_2O_3 après un recuit à 500 °C pendant 5 + 5 heures.

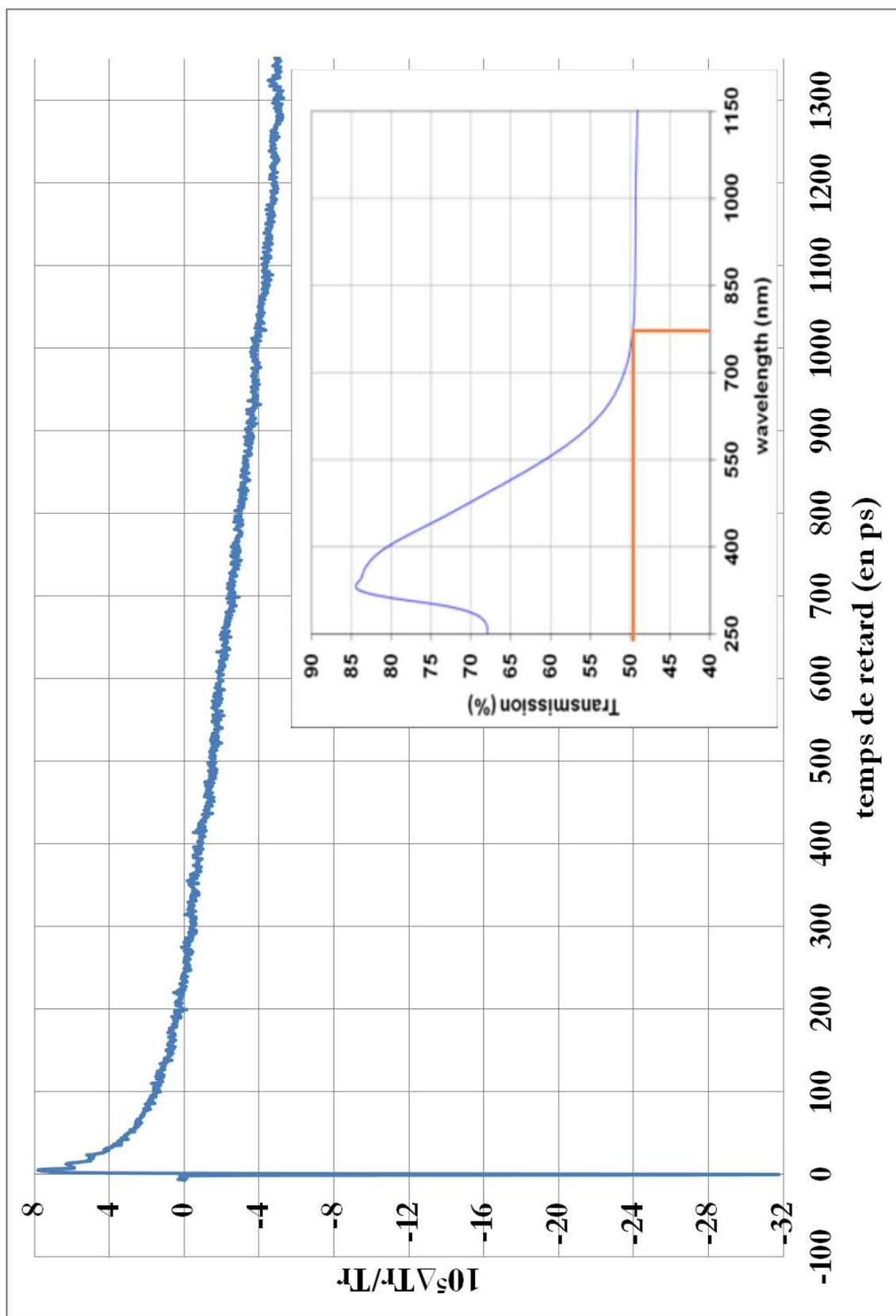


FIGURE 25 – AAA04 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 4 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

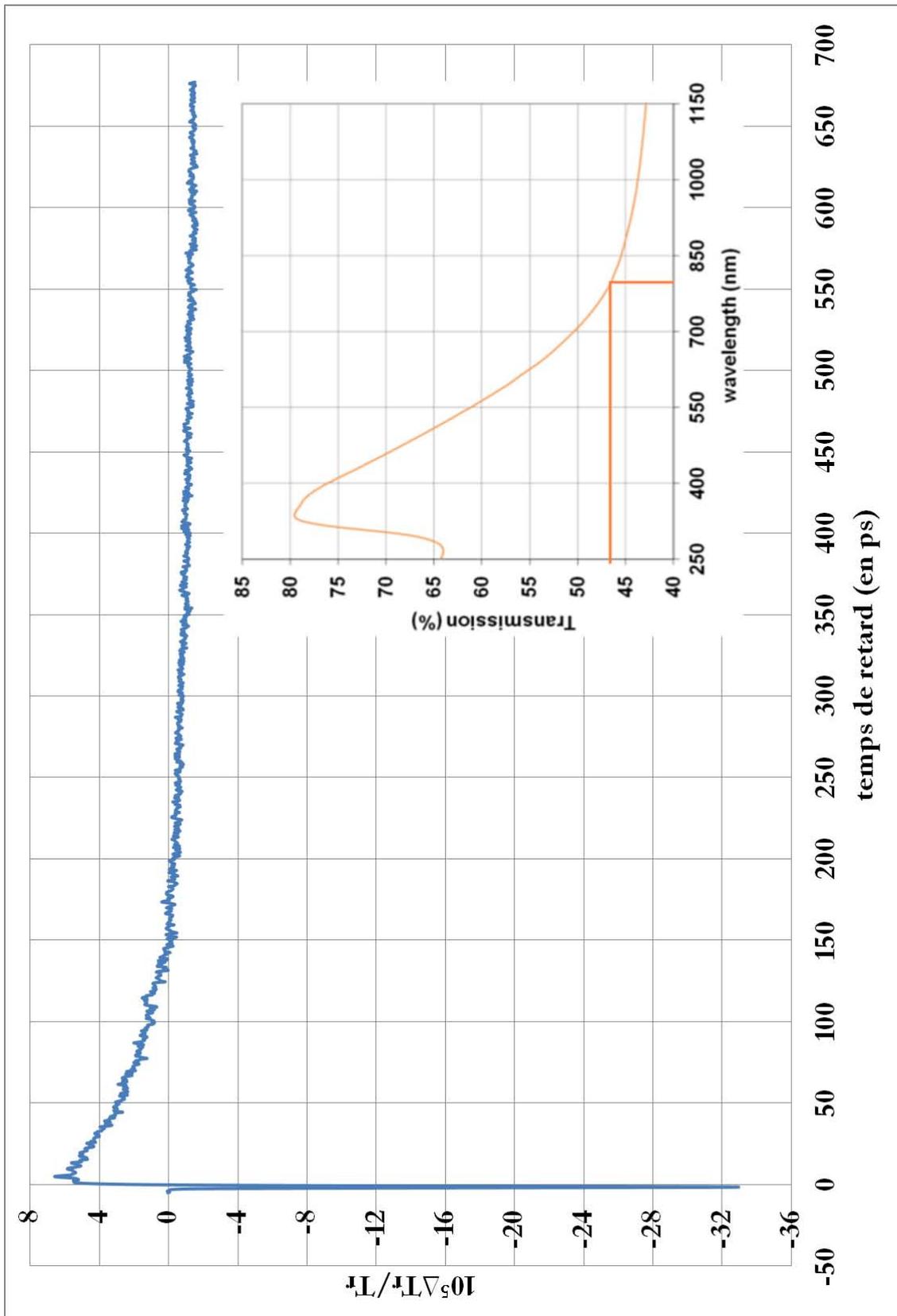


FIGURE 26 – AAA10 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de plus de 10 nm dans une matrice d' Al_2O_3 .

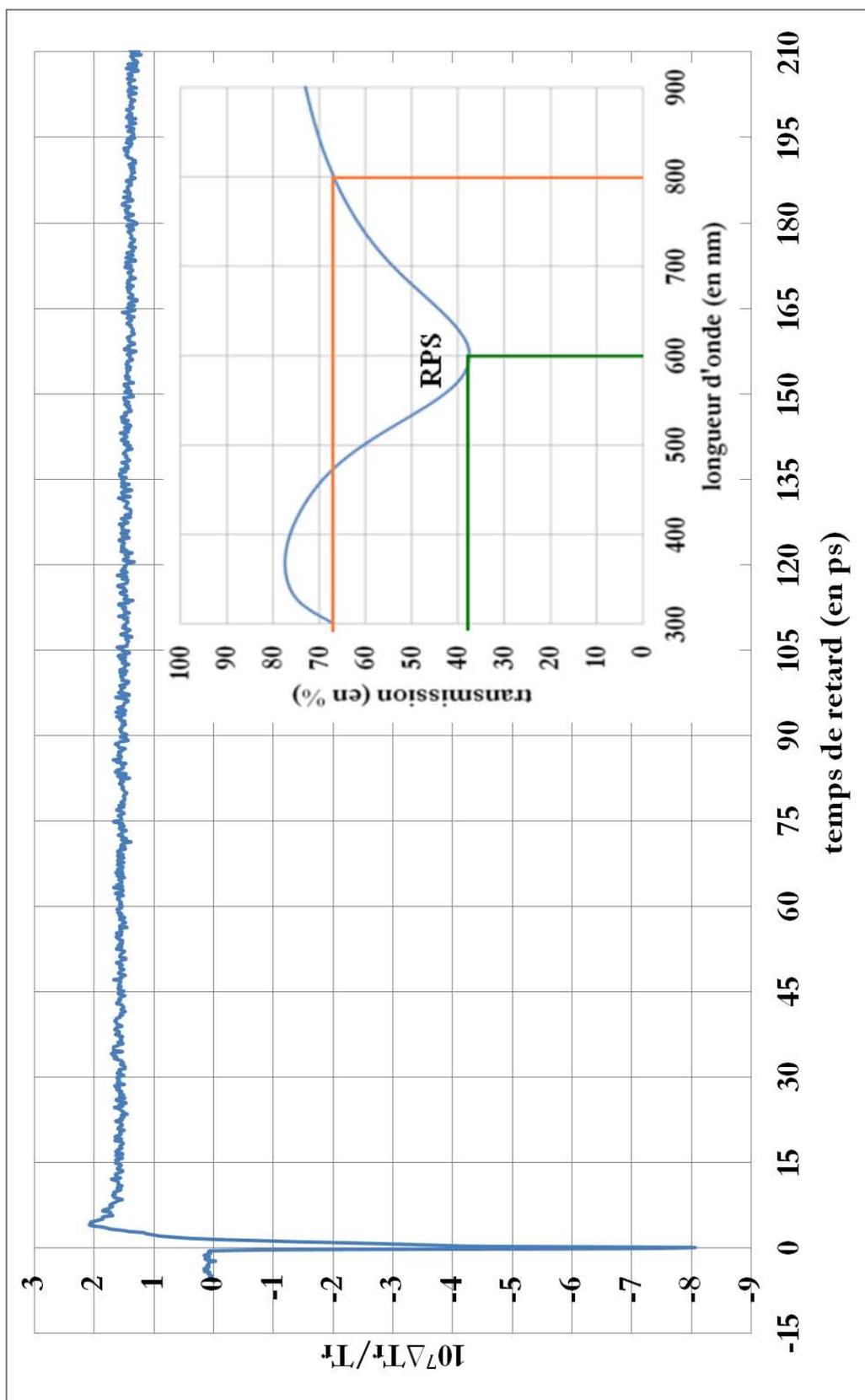


FIGURE 27 – SAS : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice de Si_3N_4 .

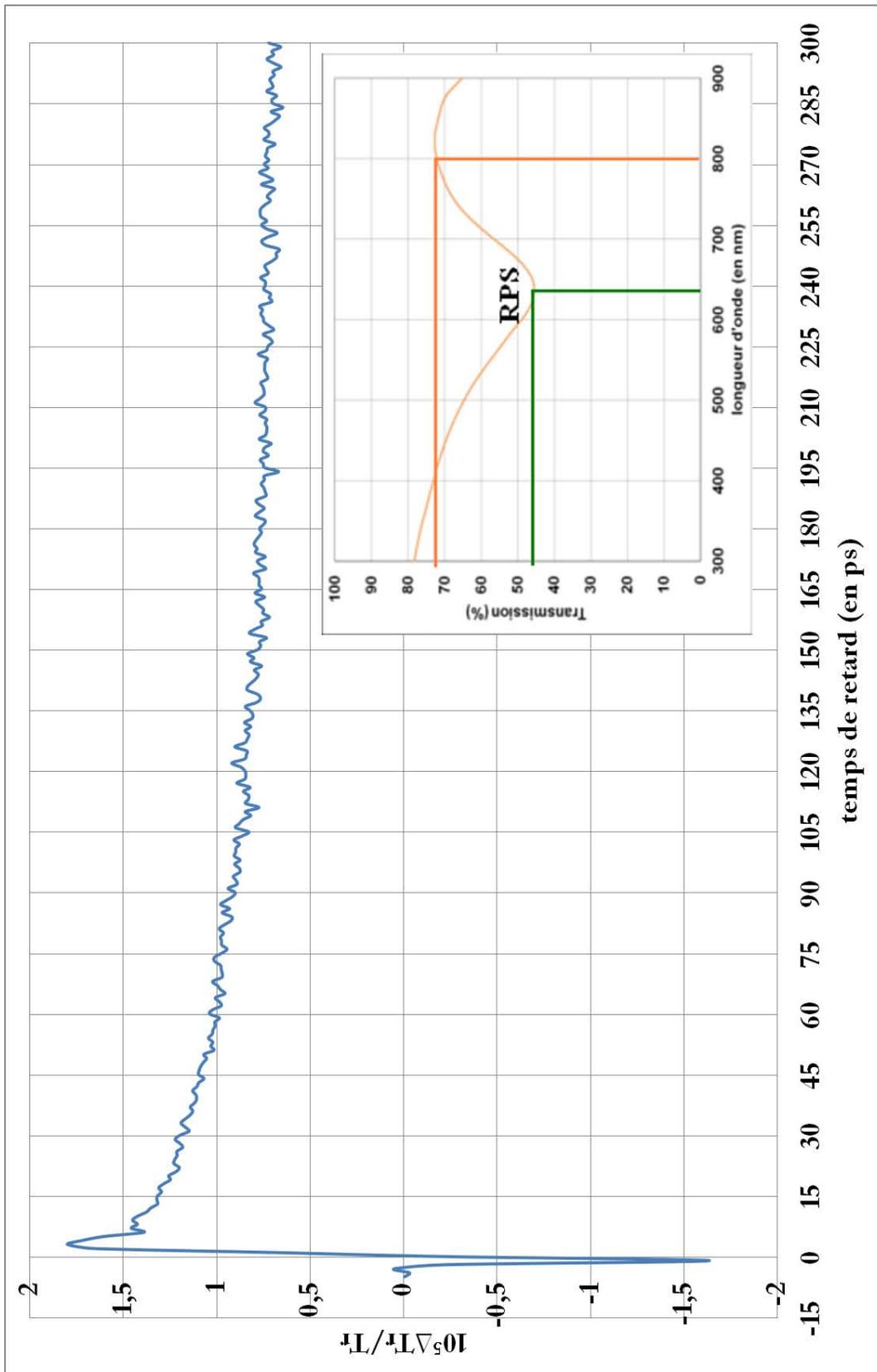


FIGURE 28 – SAS(1.4) : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1.4 nm dans une matrice de Si_3N_4 .

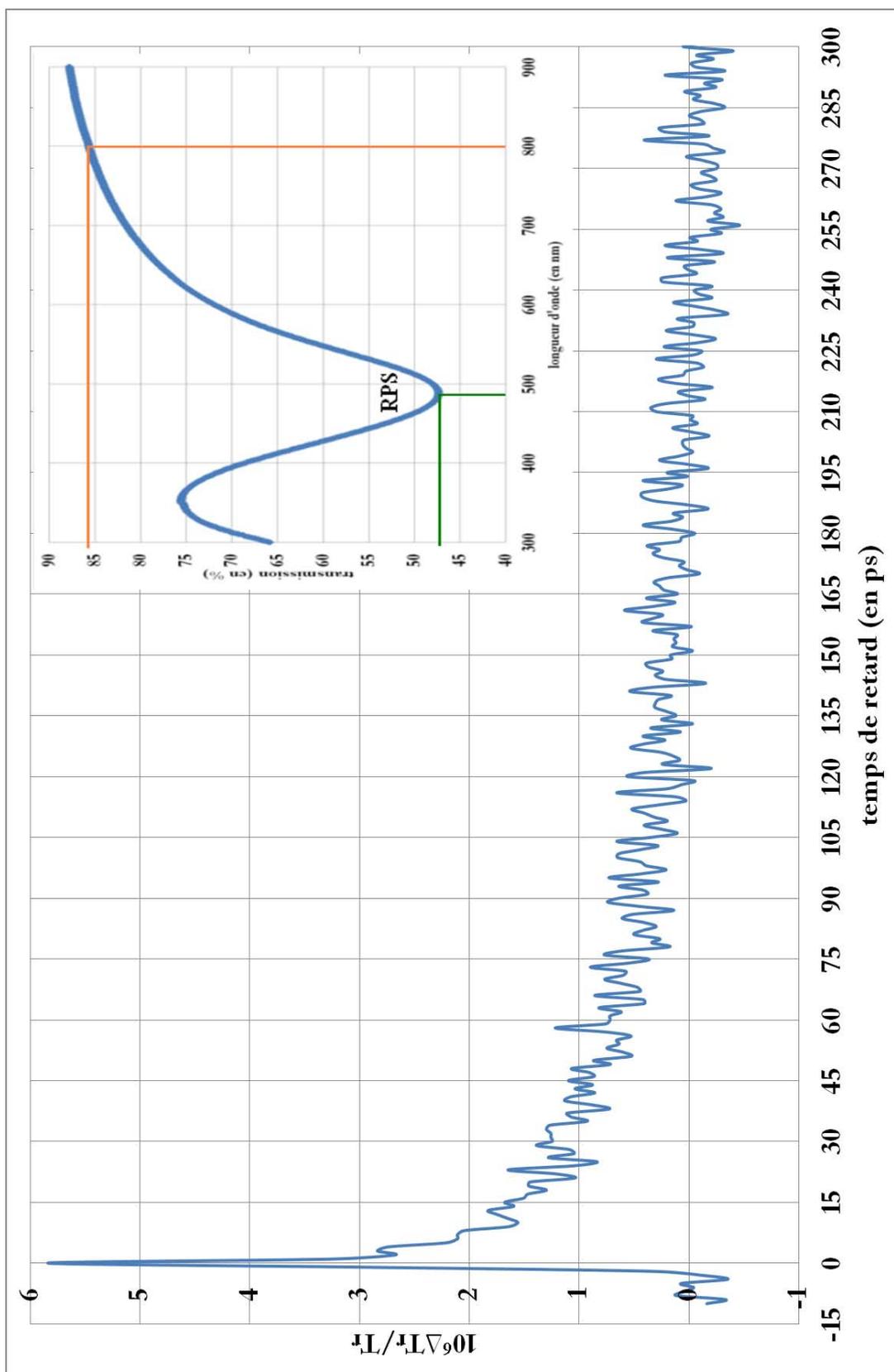


FIGURE 29 – BAB(1.4) : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1.4 nm dans une matrice de BN.

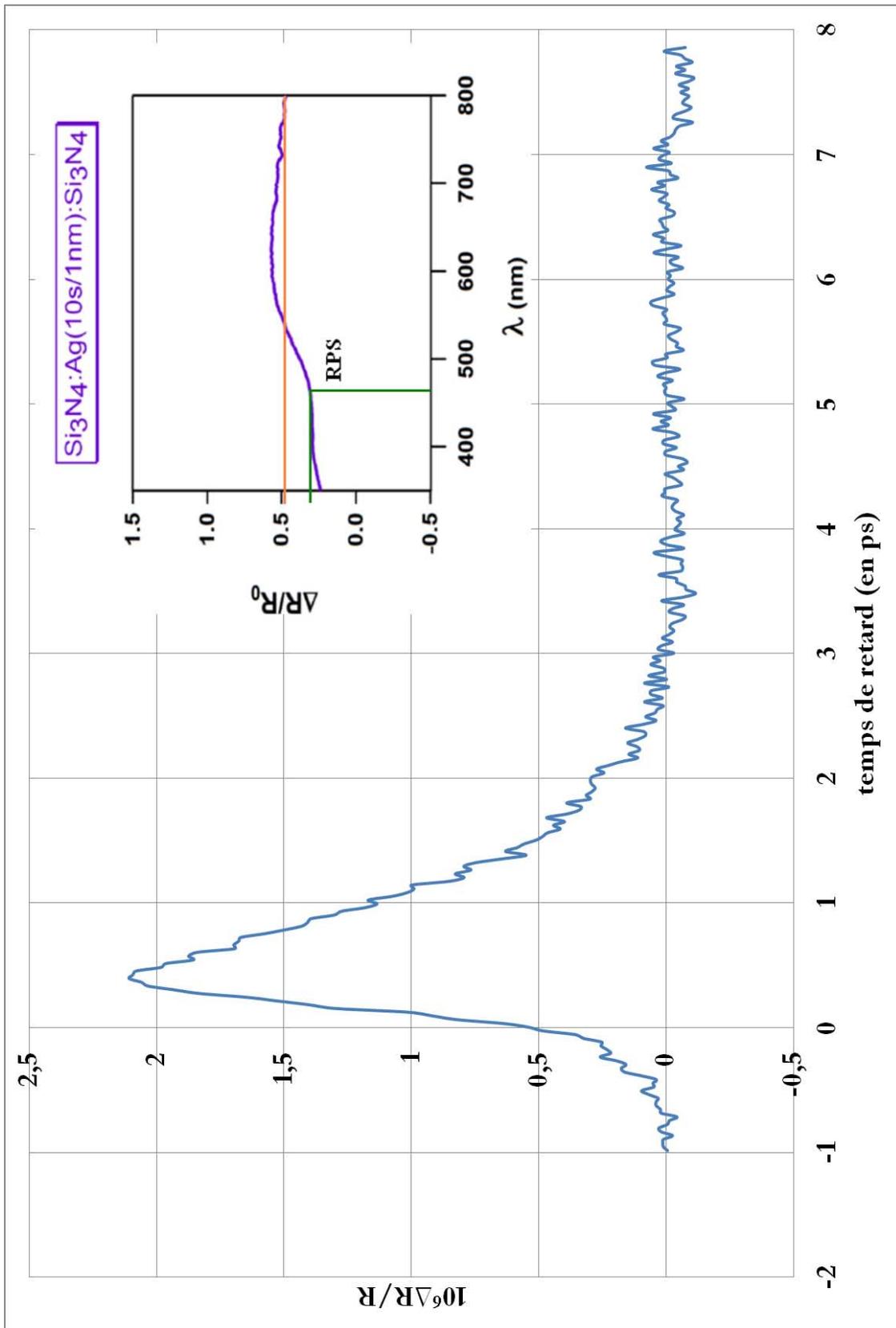


FIGURE 30 – SAS(1nm) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice de Si_3N_4 . [85]

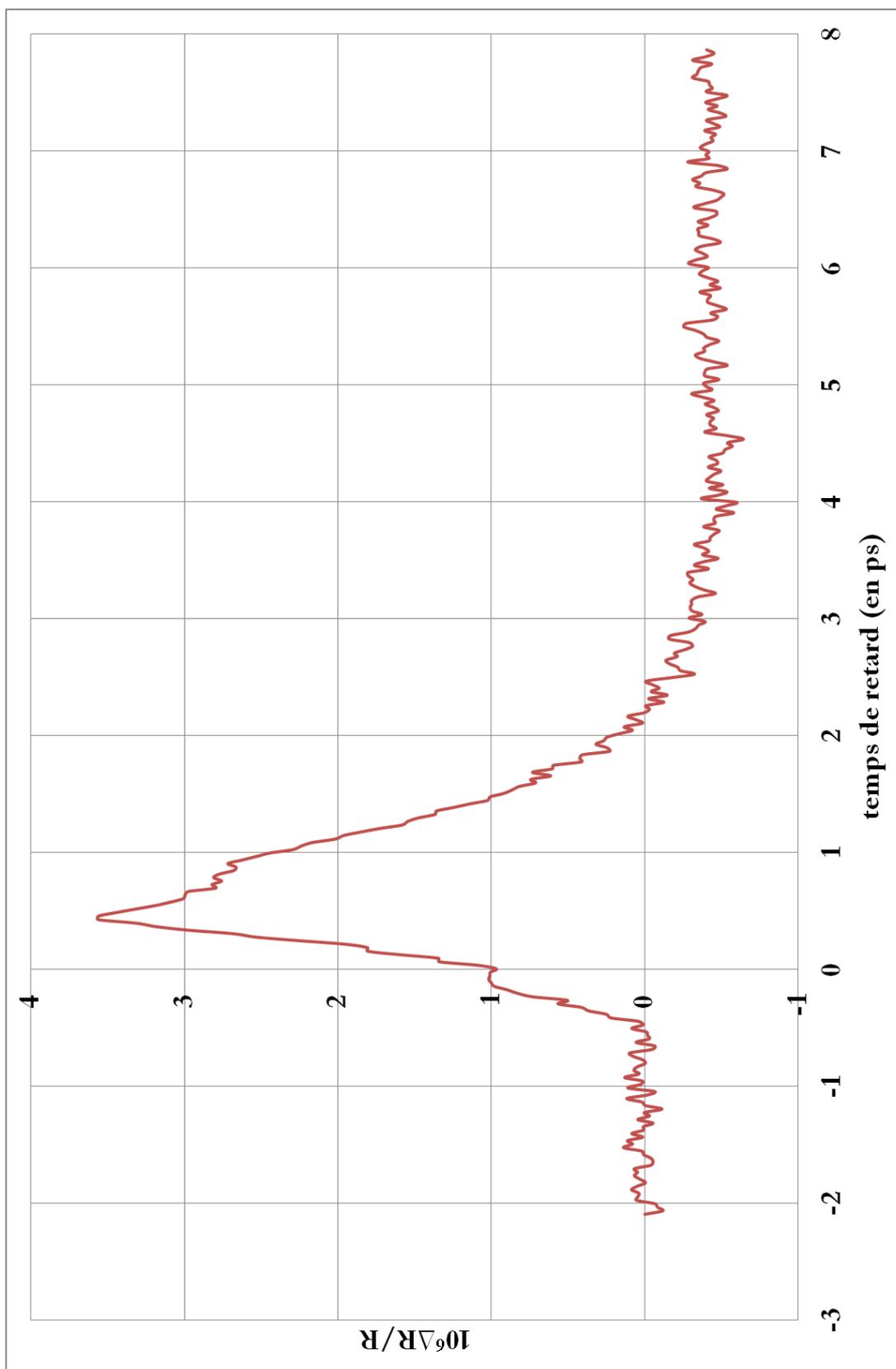


FIGURE 31 – SAS(1nmR) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice de Si_3N_4 après un recuit.

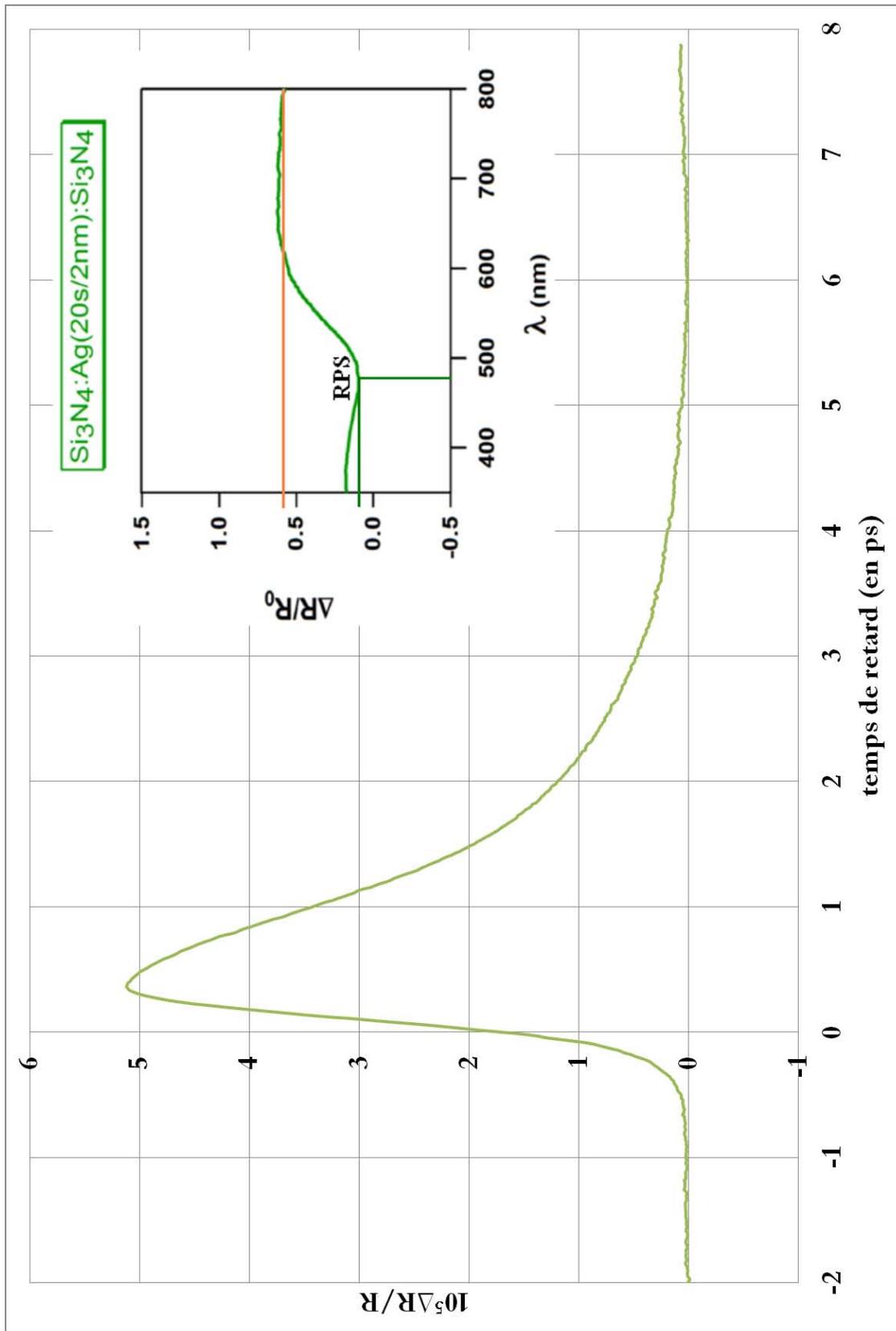


FIGURE 32 – SAS(2nm) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice de Si_3N_4 . [85]

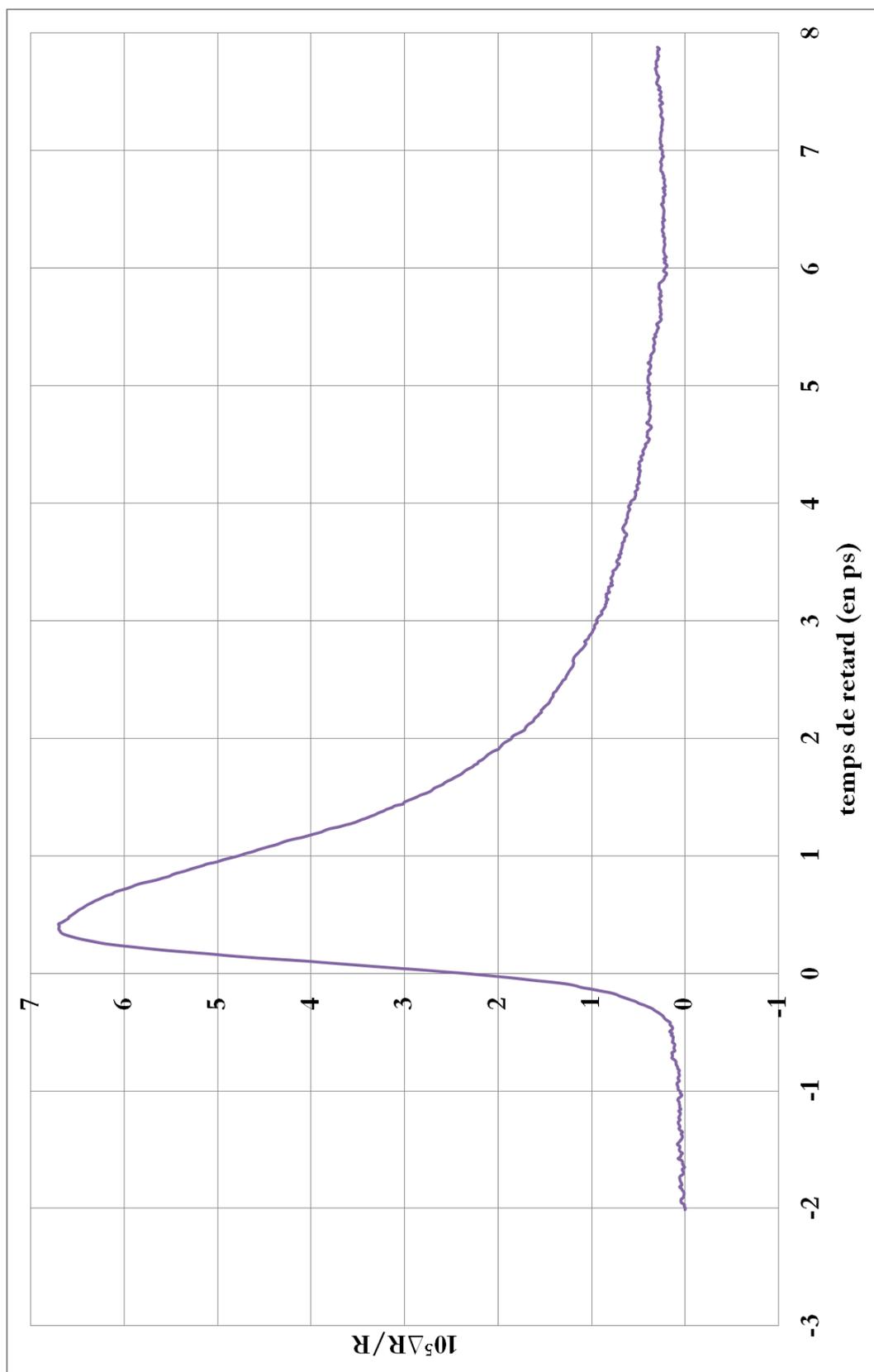


FIGURE 33 – SAS(2nmR) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice de Si_3N_4 après un recuit.

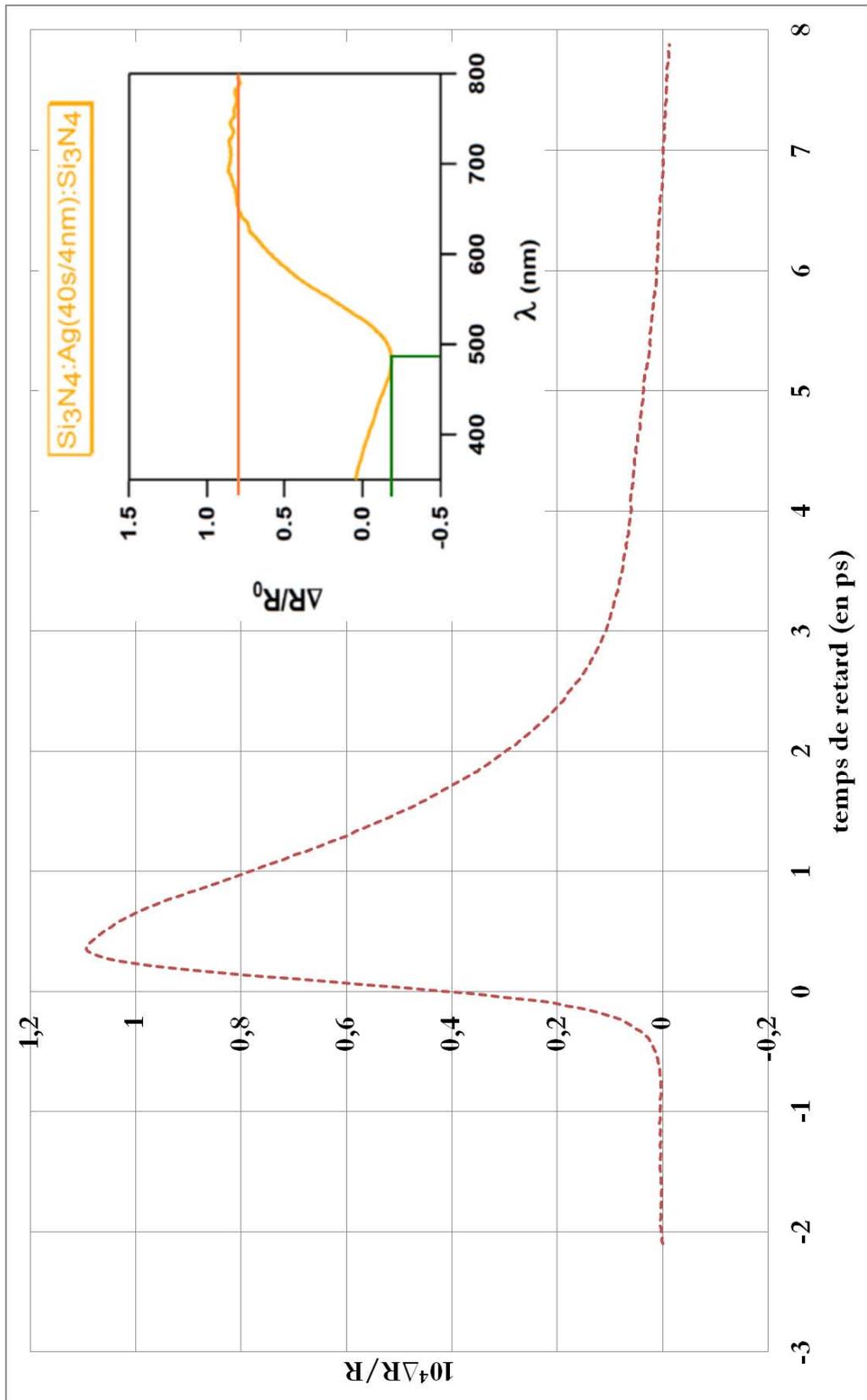


FIGURE 34 – SAS(4nm) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 4 nm dans une matrice de Si_3N_4 . [85]

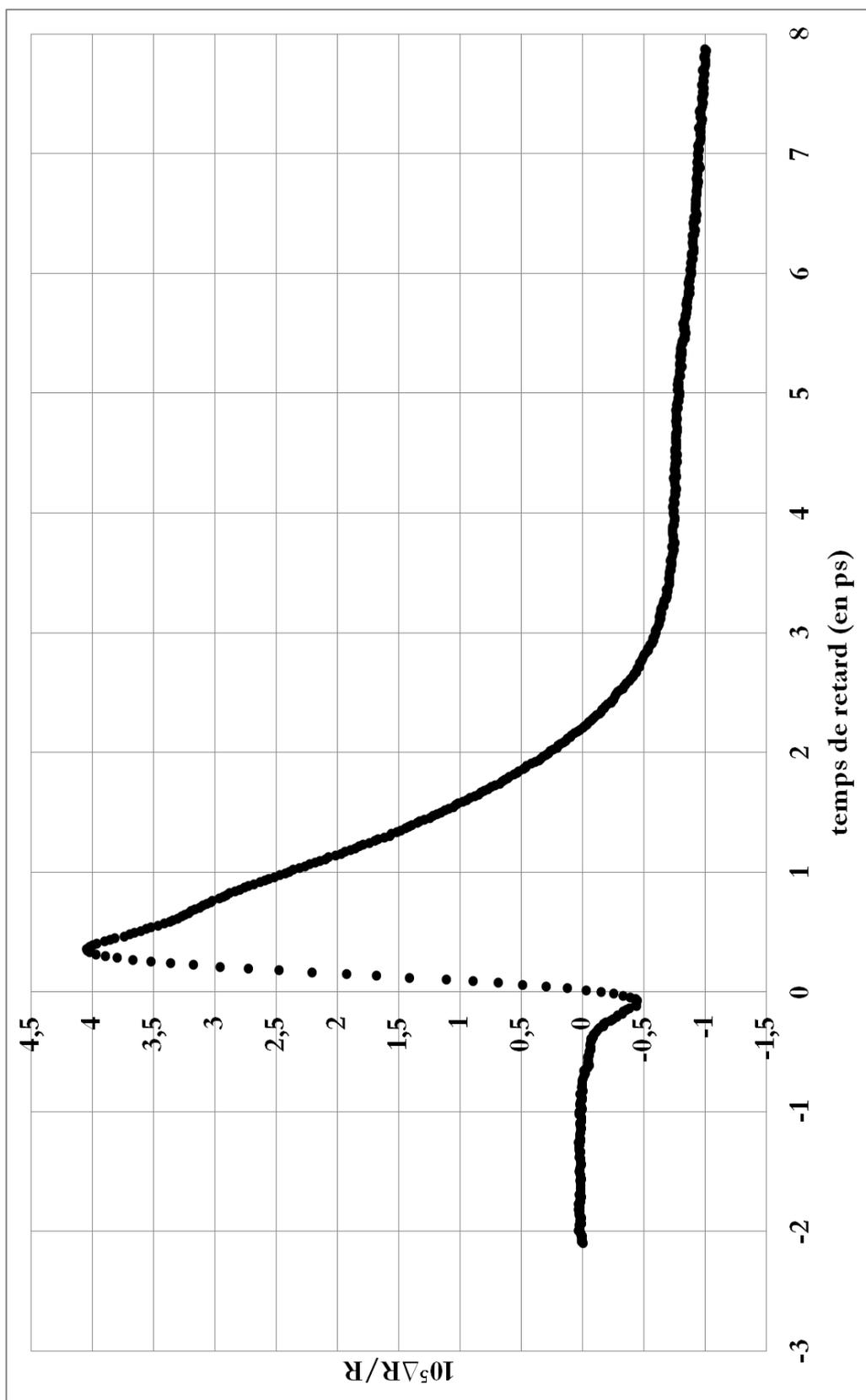


FIGURE 35 – SAS(4nmR) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 4 nm dans une matrice de Si_3N_4 après un recuit.

Table des figures

1.1	Évolution du coefficient de transfert radiatif h^R entre deux demi-espaces (verre-verre courbe en pointillée et SiC-SiC courbe pleine) séparés d'une distance d [18]	2
1.2	Principe de fonctionnement d'une expérience pompe-sonde : a) excitation lumineuse induite par le faisceau pompe modulé à la fréquence f_m et b) signal sonde réfléchi après passage de la pompe	6
1.3	Schéma d'une ligne à retard avec passage multiple du faisceau sonde dans le coin de cube	7
1.4	Représentation de l'échantillonnage en configuration asynchrone : a) : train d'impulsions pompe (tirets bleus) et sonde(courbe rouge), b) : décroissance thermique schématique (courbe bleue) pouvant correspondre à une variation relative de réflectivité ou de transmittivité et c) : signal détecté par la photodiode (courbe noire)	9
1.5	Schéma d'un banc de thermoréfectance en configuration asynchrone	10
1.6	Structure de bandes de l'or. En vert correspondent les bandes de valence et en bleu la bande de conduction. L'énergie du niveau de Fermi est représentée en rouge [28]	12
1.7	Couleur de l'or à l'échelle du nanomètre : en rouge à gauche, solution contenant des nanoparticules d'or sphériques de 15 nm de diamètre; en violet solution identique mais contenant des particules agglomérées entre elles; et en bleu solution contenant des nanobâtonnets d'or de 5 nm [31]	13
1.8	Polarisation d'une nanoparticule sphérique sous l'action d'un champ électromagnétique.	13
1.9	Modification des propriétés optiques des nanocomposites en fonction (a) du métal utilisé [37] et (b) de la forme des particules [35]	15
1.10	Changement de réflectivité en fonction du retard pompe sonde par thermoréfectance en configuration homodyne sur un film de 36 nm d'épaisseur d'aluminium (courbe en pointillé) et modélisation par une décroissance exponentielle (courbe en trait plein)[44]	17

1.11	Courbes expérimentales (triangles bleus, losanges rouges et cercles noirs) et modélisées (traits pleins noirs, verts et bleus) normalisées obtenues pour des films d'aluminium de 52 nm, 103 nm et 198 nm respectivement sur un substrat de silicium [45].	18
1.12	Évolution du coefficient de transmission en fonction du retard du faisceau sonde sur le faisceau pompe en configuration homodyne sur un échantillon de nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre incluses dans un verre (composé de 50% de BaO et 50% de P ₂ O ₅) pour différentes longueurs d'onde λ_s de sonde : a) : $\lambda_s = 445$ nm et b) : $\lambda_s = 890$ nm [48]	19
1.13	Schéma des différents effets thermiques conduisant à une modification des propriétés optiques dans le cas de métaux nobles [52]	21
1.14	Schéma de la diffusion de chaleur d'une nanoparticule métallique (de température T_p) vers un milieu diélectrique (de température T_m). Le cercle noir schématise la résistance thermique de contact à l'interface des deux milieux.	22
2.1	Schéma du trajet des faisceaux pompe et sonde	24
2.2	Représentation des trois types de transition entre deux niveaux atomiques	25
2.3	Absorption et émission des ions Ti ³⁺ dilués dans une matrice de saphir [55]	26
2.4	Schéma du montage électronique des détecteurs utilisés sur l'expérience pompe-sonde	27
2.5	Principe de fonctionnement d'un modulateur acousto-optique [58]	28
2.6	Représentation du train d'impulsions pompes en sortie de modulateur acousto-optique pour une modulation en créneau	28
2.7	Schéma d'une ligne à retard et du système de miroirs en coin de cube	30
2.9	Schéma de l'extinction du faisceau pompe grâce à un filtre noir après passage dans l'échantillon	31
2.8	a) Principe de fonctionnement d'une lame demi-onde et b) Effets cumulés d'une lame demi-onde et d'un cube séparateur polarisant	31
2.10	a) Photographie d'un détecteur différentiel et b) Schéma du montage électronique des détecteurs différentiels	33
2.11	a) Schéma du montage en coïncidence et b) Génération d'un troisième faisceau à la coïncidence	34
2.12	a) Photographie de deux échantillons : Riber93 et Riber95 utilisés au cours des expériences et b) Évolution du taux de transmission des deux échantillons en fonction de la longueur d'onde	35
2.13	Schéma du montage mis en place	35
2.14	a) Courbes d'émission (à droite) et d'absorption (à gauche) du cristal saphir dopé au titane et b) Puissance moyenne du laser Tsunami en fonction de la longueur d'onde pour différents lasers de pompe Millennia [55]	36

2.15	a) Structure en bande du silicium [62] et b) Sensibilité relative d'une photodiode BPX65 en fonction de la longueur d'onde [63]	37
2.16	Schéma de la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon	39
2.17	Schéma du banc expérimental	44
3.1	Schémas des cinq types d'échantillons : a) Film mince, b) Simple couche, c) Bicouche, d) Tricouche et e) Multicouche	46
3.2	Microscopie HAADF-STEM d'un échantillon de particules d'argent contenues dans une matrice Al_2O_3 pour différents taux de recouvrement : a) Échantillon A.A.A(03) a=49%, b) Échantillon A.A.A(04) a=75% et c) Échantillon A.A.A(10) a=85%	48
3.3	Mesures expérimentales et théoriques de la résistance électrique d'un film semi-continu d'argent en fonction de la concentration de métal. Les courbes en trait plein et pointillés représentent respectivement les valeurs théoriques obtenues pour un seuil de percolation à 50% et 65%, les points représentent les mesures expérimentales en accord avec un seuil de percolation pour un taux de recouvrement de 65% [68]	48
3.4	Microscopie électroniques en transmission pour trois surfaces d'or d'épaisseur différente (4.2 nm, 8 nm et 10.6 nm)(à gauche) et leurs courbes spectrophotométriques (à droite : T=transmission, R=réflexion, A=absorption). Sur l'échantillon de 8 nm d'épaisseur, une ligne a été tracée montrant un amas percolé [70].	50
3.5	Courbes du coefficient de transmission en fonction de la longueur d'onde pour trois échantillons de particules d'argent dans une matrice d'alumine, pour trois épaisseurs équivalentes de métal différentes : 3 nm (AAA(03)), 4 nm (AAA(04)) et plus de 10 nm (AAA(10))	51
3.6	Enceinte Nordiko 2000 [39]	52
3.7	Schéma du dispositif d'évaporation thermique par faisceau d'électrons [39]	53
3.8	Étapes de la réalisation des échantillons multicouches anisotropes (a) et couche mince d' Al_2O_3 gravée Xe ions à 55° par rapport à la normale (b) [71]	54
3.9	Évolution du coefficient de transmission sur un échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Al}_2\text{O}_3$ anisotrope en organisation en fonction de l'orientation du champ électrique appliqué [71].	54
3.10	Évolution de forme des particules a) dans le plan (x,y) en fonction de leur rapport d'aspect : a/b et b) hors plan en fonction de leur rapport de forme H/D	55
3.11	Forme des particules en fonction du milieu environnant [39]	55
3.12	Forme des particules en fonction de la quantité de métal équivalente déposée	56
3.13	a) Schéma d'un échantillon film mince et b) d'un échantillon simple couche de nanoparticules	56
3.14	Schéma d'un échantillon bicouche	57
3.15	Schéma d'un échantillon tricouche	57

3.16	Étapes de fabrication des multicouches isotropes	58
3.17	Élaboration des multicouches organisés	59
3.18	a) Polarisation des faisceaux pompe et sonde et b) Orientation des chaînes de particules dans le plan (x,y)	59
3.19	Caractéristiques générales des échantillons Riber94, Riber95 et Riber112	60
4.1	Courbes de sensibilité à la résistance thermique d'interface (r_{th} , courbes en trait plein) et à la conductivité thermique de la matrice (Λ_m , courbes en pointillets) pour des particules de rayon : 2 nm (courbes noires), 5 nm (courbes rouges) et 10 nm (courbes bleues)	67
4.2	Schéma d'un sphéroïde oblate	71
4.3	Évolution de la tension délivrée par la détection synchrone en fonction du temps de retard de la sonde sur la pompe pour un échantillon contenant des particules d'argent dans une matrice d'alumine (échantillon 5(A.A.A))	74
4.4	Évolution de la tension délivrée par la détection synchrone en fonction du temps de retard de la sonde sur la pompe pour un échantillon contenant des particules d'argent dans une matrice d'alumine (échantillon Riber112)	75
4.5	Première coïncidence observée	75
4.6	Évolution de l'amplitude (courbe bleue) et de la phase (courbe verte) du signal sonde détecté après échantillon, en fonction du temps de retard.	76
4.7	Évolution de l'amplitude du signal sonde en fonction du temps de retard sur l'échantillon AAA(03R2)	77
4.8	Évolution de la variation de réflectivité en fonction du temps pour un film d'aluminium de 100 nm d'épaisseur sur un substrat de silicium.	78
4.9	Propagation d'une onde acoustique à travers un film mince métallique. a) Absorption de l'énergie lumineuse pompe et propagation d'une onde acoustique (flèche noire), b) Transmission et réflexion de l'onde acoustique à l'interface film/substrat, c) Détection en face avant de l'onde acoustique réfléchie.	79
4.10	Évolution de la variation du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un film de 100 nm d'aluminium sur un substrat de silicium. Comparaison des courbes obtenues sur deux montages différents.	80
4.11	Évolution de la transmittivité en fonction du temps sur l'échantillon simple couche de nanoparticules d'or sur substrat de silice	80
4.12	Évolution de la variation du coefficient de transmission normalisée en fonction du temps sur des échantillons de nanoparticules d'argent emprisonnées dans une matrice d' Al_2O_3 ayant subi ou non des recuits.	81
4.13	Évolution de la réflectivité en fonction du temps pour différents échantillons de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent de 1 nm (épaisseur équivalente) ayant subi (courbe rouge) ou non (courbe bleue) un recuit.	83

4.14	Évolution de la réflectivité en fonction du temps pour différents échantillons de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent de 2 nm (épaisseur équivalente) ayant subi (courbe mauve) ou non (courbe verte) un recuit.	84
4.15	Évolution de la réflectivité en fonction du temps pour différents échantillons de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent de 4 nm (épaisseur équivalente) ayant subi (courbe noire) ou non (courbe pointillés rouge) un recuit.	84
4.16	Évolution de la réflectivité en fonction du temps pour différents échantillons de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent de taille différente ayant subi ou non un recuit.	85
4.17	Évolution de la variation relative du coefficient de transmission pour des échantillons de particules d'argent contenues dans : a) des matrices d' Al_2O_3 (courbe bleue), de BN (courbe rouge) et de Si_3N_4 (courbe noire) et b) des matrices d' Al_2O_3 (courbe bleue) et de Si_3N_4 (courbe rouge)	87
4.18	Comparaison de l'évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps de retard pour les échantillons Riber112 (courbe rouge) et 95 (courbe noire)	89
4.19	Comparaison de l'évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps de retard pour les échantillons Riber122 (courbe noire), 129 (courbe rouge) et Riber118 (courbe bleue)	90
4.20	Comparaison de l'évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps de retard pour les échantillons Riber124 (courbe bleue) et Riber117 (courbe rouge)	91
4.21	Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux échantillons d' Al_2O_3 contenant des nanoparticules d'or : Riber122 (courbe noire) et d'argent : Riber111 (courbe bleue). Résultats expérimentaux en a) et numériques en b)	94
4.22	Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux échantillons d' Y_2O_3 contenant des nanoparticules d'or : Riber129 (courbe bleue) et d'argent : Riber93 (courbe rouge). Résultats expérimentaux en a) et numériques en b)	95
4.23	Variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux échantillons d' Y_2O_3 contenant des nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente 2 nm (courbe bleue) et 3 nm (courbe rouge). Courbes expérimentales a) et numériques b)	96

4.24	Variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour trois échantillons d' Al_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 2 nm (courbe bleue), 3 nm (courbe rouge) et 6 nm (courbe noire). En a) résultats expérimentaux et en b) résultats numériques obtenus avec le modèle à deux températures pour une valeur de résistance thermique d'interface de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$	98
4.25	Variation relative de température en fonction du temps pour trois échantillons d' Al_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 2 nm (courbe bleue) et 3 nm (courbe rouge) et 6 nm (courbe noire). Résultats numériques obtenus pour une résistance thermique d'interface de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour les échantillons Riber 110 et 111 et $5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour l'échantillon Riber 112 en a) et $10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ en b)	99
4.26	Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour deux échantillons d' Y_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 3 nm (courbe rouge) et 6 nm (courbe noire) non normalisée en a) et normalisée en b)	101
4.27	Évolution de la variation relative de température en fonction du temps pour deux échantillons d' Y_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 3 nm (courbe rouge) et 6 nm (courbe noire) obtenue avec le modèle à deux températures pour des valeurs de résistances thermiques d'interface différentes	102
4.28	Variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux échantillons de BN contenant des nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente 3 nm (courbe rouge) et 2 nm (courbe bleue). En a) résultats expérimentaux et en b) résultats numériques obtenus avec le modèle à deux températures.	103
4.29	Évolution normalisée de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux multicouches anisotropes d' Al_2O_3 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 1 nm : une couche de métal (courbe bleue) et 5 couches métalliques (courbe rouge)	105
4.30	Évolution normalisée de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour deux multicouches isotropes de Si_3N_4 contenant des nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente 1 nm : 3 couches de métal (courbe tirets rouges) et 5 couches métalliques (courbe bleue)	106
1	Microscopie HAADF-STEM des échantillons (de gauche à droite et de haut en bas) : a) A.A.A ; b) A.A.A(03R1) ; c) A.A.A(03) ; d) SAS(1.4) ; e) Riber110 ; f) Riber112 ; g) Riber94 ; h) Riber95 ; i) Riber117 ; j) Riber118 ; k) Riber122 ; l) Riber124 ; m) SAS(2nm) ; n) SAS(2nmR) ; o) SAS(1nm) et p) SAS(4nm)	115
2	Réponse optique d'une matrice d' Al_2O_3 de 20 nm d'épaisseur sur substrat de SiO_2 en fonction du retard sonde sur pompe	116

3	Réponse optique d'une matrice d' Al_2O_3 de 268 nm d'épaisseur sur substrat de SiO_2 en fonction du retard sonde sur pompe	116
4	Riber117 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice de BN.	118
5	Riber118 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice de BN.	119
6	Riber122 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d' Al_2O_3	120
7	Riber124 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Al_2O_3	121
8	Riber129 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d' Y_2O_3	122
9	Riber93 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d' Y_2O_3	123
10	Riber94 : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Y_2O_3	124
11	Riber95 : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 6 nm dans une matrice d' Y_2O_3	125
12	Riber110 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Al_2O_3	126
13	Riber111 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice d' Al_2O_3	127
14	Riber112 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 6 nm dans une matrice d' Al_2O_3	128
15	Riber132 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d' Y_2O_3 de 12 nm d'épaisseur.	129

16	Riber130 :Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'or d'épaisseur équivalente de 2 nm déposées directement sur un substrat de SiO ₂	130
17	AAA1.4 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1.4 nm dans une matrice d'Al ₂ O ₃	131
18	LOS7 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice de Si ₃ N ₄ . Échantillon multicouche contenant cinq sandwiches.	132
19	LOS9 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice de Si ₃ N ₄ . Échantillon multicouche contenant trois sandwiches.	133
20	AAA organisation anisotrope des particules : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice d'Al ₂ O ₃	134
21	5AAA organisation anisotrope des particules : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice d'Al ₂ O ₃ . Échantillon multicouche contenant cinq sandwiches.	135
22	AAA03 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d'Al ₂ O ₃	136
23	AAA03R1 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d'Al ₂ O ₃ après un recuit à 600 °C pendant 5 heures.	137
24	AAA03R2 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 3 nm dans une matrice d'Al ₂ O ₃ après un recuit à 500 °C pendant 5 + 5 heures.	138
25	AAA04 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 4 nm dans une matrice d'Al ₂ O ₃	139
26	AAA10 : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de plus de 10 nm dans une matrice d'Al ₂ O ₃	140

27	SAS : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice de Si_3N_4	141
28	SAS(1.4) : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1.4 nm dans une matrice de Si_3N_4	142
29	BAB(1.4) : Évolution de la variation relative du coefficient de transmission en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1.4 nm dans une matrice de BN.	143
30	SAS(1nm) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice de Si_3N_4 . [85]	144
31	SAS(1nmR) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 1 nm dans une matrice de Si_3N_4 après un recuit.	145
32	SAS(2nm) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice de Si_3N_4 . [85]	146
33	SAS(2nmR) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 2 nm dans une matrice de Si_3N_4 après un recuit.	147
34	SAS(4nm) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 4 nm dans une matrice de Si_3N_4 . [85]	148
35	SAS(4nmR) : Évolution de la variation relative du coefficient de réflexion en fonction du temps pour un échantillon de nanoparticules d'argent d'épaisseur équivalente de 4 nm dans une matrice de Si_3N_4 après un recuit.	149

Bibliographie

- [1] Jean-Claude Diels and Wolfgang Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomenon : Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*. Academic Press Inc, 2nd Edition, Burlington, USA, (2006).
- [2] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126 :236–244, 1983.
- [3] G. Binnig and C.F. Quate. Atomic force microscopy. *Physical Review Letters*, 56 :930–933, 1986.
- [4] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained layer superlattices. *Applied Physics Letters*, 47 :1099–1101, 1985.
- [5] A. Pyatenko. *Silver Nanoparticles*. chapitre 6, pages 121-144. In-The, Vukovar, Croatie, (2010).
- [6] Zygmunt Sadowski. *Silver Nanoparticles*. chapitre 13, pages 257-276. In-The, Vukovar, Croatie, (2010).
- [7] G. Singh, P. Rice, R. L. Mahajan, and J. R. McIntosh. Fabrication and characterization of a carbon nanotube-based nanoknife. *Nanotechnology*, 20(9) :095701, 2009.
- [8] O. B. Wright. Thickness and sound velocity measurement in thin transparent films with laser picosecond acoustics. *Journal of Applied Physics*, 71 :1617–1630, 1992.
- [9] S. Basu, Y.-B. Chen, and Z. M. Zhang. Microscale radiation in thermophotovoltaic devices—a review. *International Journal of Energy Research*, 31(6-7) :689–716, 2007.
- [10] E. Nefzaoui, J. Drevillon, and K. Joulain. Selective emitters design and optimization for thermophotovoltaic applications. *Journal of Applied Physics*, 111 :084316, 2012.
- [11] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, and David Tománek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(20) :4613–4616, 2000.
- [12] Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, and Hongjie Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Letters*, 6 :96–100, 2006.
- [13] Sebastian Volz. *Micro et Nanothermique*. CNRS EDITIONS, Paris, France, (2007).

- [14] David. G Cahill, Wayne K. Ford, Kenneth E. Goodson, Gerald D. Mahan, Arun Majumdar, Humphrey J. Marris, Roberto Merlin, and Simon R. Phillpot. Nanoscale thermal transport. *Applied Physics Review*, 93(2) :793–818, January 2003.
- [15] Mark E. Siemens, Qing Li, Ronggui Yang, Keith A. Nelson, Erik H. Anderson, Margaret M. Murane, and Henry C. Kapteyn. Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft X-ray beams. *Nature Materials letters*, (2568) :26–30, November 2009.
- [16] Annamaneni Peraiah. *An Introduction to Radiative Transfer*. Cambridge University Press, Cambridge, Great Britain, (2004).
- [17] Michael F. Modest. *Radiative Heat Transfer*. Academic Press, Burlington, USA, (2003).
- [18] Jean-Jacques Greffet and Sebastian Volz. Transferts de chaleur à l'échelle du nanomètre. *Techniques de l'ingénieur*, page NM5110, Avril 2007.
- [19] *Limites des lois macroscopiques des transferts thermiques*. chapitre 1. CNRS Éditions, Paris, France, (2007).
- [20] *Thermiques aux temps courts dans les solides*. chapitre 13. CNRS Éditions, Paris, France, (2007).
- [21] S.L. Shapiro. *Ultrashort light pulses : picosecond techniques and applications*. Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, (1977).
- [22] R.M. Costescu, M.A. Wall, and D.G. Cahill. Thermal conductance of epitaxial interfaces. *Physical Review B*, 67 :054302, 2003.
- [23] David G. Cahill. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance. *Review of scientific instruments*, 75 :5119–5122, 2004.
- [24] S. Hutable, D.G. Cahill, V. Fauconnier, J.O. White, and J.C. Zhao. Thermal conductivity imaging at micrometrescale resolution for combinatorial studies. *Nature Materials*, 3 :298–301, May 2004.
- [25] S. Dilhaire, G. Pernot, G. Calbris, J.M. Rampnoux, and S. Grauby. Heterodyne picosecond thermoreflectance applied to nanoscale thermal metrology. *Journal of Applied Physics*, 110 :114314, 2001.
- [26] Gilles Pernot. *Identification de propriétés thermiques et spectroscopie térahertz de nanostructures par thermoreflectance pompe-sonde asynchrone : application à l'étude du transport des phonons dans les super-réseaux*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, Janvier 2010.
- [27] Hélène Michel. *Imagerie pompe-sonde femtoseconde : Application à l'étude thermique de nanomatériaux pour la microélectronique*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [28] N. Egede Christensen and B.O. Seraphin. Relativistic band calculation and the optical properties of gold. *Physical Review B*, 4(10) :3321–3344, 1971.
- [29] Yannick Guillet. *Dynamique de la réponse optique non-linéaire ultra-rapide d'une assemblée de nanoparticules d'or*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.

- [30] De quelle couleur sont les nanoparticules ? *Communiqués de presses du CNRS*, 2007.
- [31] Olivier Pluchery and Marie Carrière. Nanoparticules d'or. *Techniques de l'ingénieur*, page NM 900, Janvier 2011.
- [32] H.C. Van de Hulst. *Light Scattering by small particles*. Dover Publications, Inc, New York, USA, (1981).
- [33] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, USA, (1975).
- [34] J. Touderet, S. Camélio, D. Babonneau, M.-F. Denanot, and T. Girardeau. Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si_3N_4 and BN layers. *Journal of Applied Physics*, 98 :114316, 2005.
- [35] W. Gotchy, K. Vonmetz, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. Thin films by regular patterns of metal nanoparticles : tailoring the optical properties by nanodesign. *Applied Physics B*, 63 :381–384, 1996.
- [36] D. Lantiat, J. Toudert, D. Babonneau, S. Camélio, C. Tromas, and L. Simonot. Self-organization and optical response of silver nanoparticles dispersed in a dielectric matrix. *Review on Advanced Materials Science*, 15(23) :150–157, 2007.
- [37] E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. Size effects in the optical properties of Au_nAg_n embedded clusters. *Physical Review B*, 62 :5179–5185, 2000.
- [38] D. Lantiat, D. Babonneau, S. Camélio, F. Pailloux, and M.-F. Denanot. Evidence for capping-layer effects on the morphology and plasmon excitation of Ag nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 102 :113518, 2007.
- [39] David Lantiat. *Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques*. PhD thesis, Université de Poitiers Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Août 2006.
- [40] C.A. Paddock and G.L. Eesley. Transient thermorefectance from thin metal films. *Journal of Applied Physics*, 60 :285–290, 1986.
- [41] C. Thomsen, H.T. Grahn, H.J. Maris, and J. Tauc. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Physical Review B*, 34(6) :4129–4138, 1986.
- [42] H.T. Grahn, H.J. Maris, and J. Tauc. Picosecond ultrasonics. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 25(12) :2562–2569, 1989.
- [43] N. Taketoshi, T. Baba, and A. Ono. Developement of a thermal diffusivity measurement system for metal thin films using a picosecond thermorefectance technique. *Measurement Sciences and Technology*, 12 :2064–2073, 2001.
- [44] W.S. Capinski and H.J. Maris. Improved apparatus for picosecond pump and probe optical measurements. *Review of Scientific Instruments*, 67 :2720–2726, 1996.

- [45] L-D. Zhu, F-Y. Sun, J. Zhu, D-W. Tang, Y-H. Li, and C-H. Guo. Nano-metal film thermal conductivity measurement by using the femtosecond laser pump and probe method. *Chinese Physics Letters*, 29(6) :066301, 2012.
- [46] T.Q. Qiu and C.L. Tien. Femtosecond laser heating of multi-layer metals-analysis. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(17) :2789–2797, 1994.
- [47] T.Q. Qiu and C.L. Tien. Heat transfer mechanisms during short-pulse laser heating of metals. *Journal of Heat Transfer*, 115 :835–841, 1993.
- [48] Vincent Juvé, Mattia Scardamaglia, Paolo Maioli, Aurélien Crut, Samy Merabia, Laurent Joly, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Cooling dynamics and thermal interface resistance of glass-embedded metal nanoparticles. *Physical Review B*, 80(19) :195406, 2009.
- [49] J-Y. Bigot, V. Halté, J-C. Merle, and A. Daunois. Electron dynamics in metallic nanoparticles. *Chemical Physics*, 251 :181–203, 2000.
- [50] N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, and A. Nakamura. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles. *Chemical Physics*, 251 :215–226, 2000.
- [51] M.Rashidi-Huyeh and B.Palpant. Thermal response of nanocomposite materials under pulsed laser. *Journal of Applied Physics*, 96 :4475–4482, 2004.
- [52] M. Rashidi-Huyeh and B. Palpant. Counterintuitive thermo-optical response of metal-dielectric nanocomposite materials as a result of local electromagnetic field enhancement. *Physical Review B*, 74 :075405, 2006.
- [53] J.-P. Pérez. *Optique, fondements et applications*. (1996).
- [54] Rodney Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, 3rd Edition, Oxford, Great Britain, (2000).
- [55] *Tsunami, Mode-locked Ti :sapphire Laser, User's Manual*.
- [56] Georges Boulon. Génération d'impulsions lasers ultracourtes jusqu'à la femtoseconde. *Techniques de l'ingénieur*, page AF 3 282, 2006.
- [57] T. Brabec, Ch. Spielmann, P.F. Curley, and F. Krausz. Kerr lens mode locking. *Optics Letters*, 17(18) :1292–1294, September 1992.
- [58] *MT110-B50A1,5-IR-Hk, operating manual*.
- [59] P.Bouchareine. Extraction d'un signal noyé dans un bruit, filtrage, détection synchrone, autocorrélation. *Techniques de l'Ingénieur*, page R 373, 1978.
- [60] *Millennia Pro, Diode-Pumped, CW Visible Laser Systems, User's Manual*.
- [61] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, San Diego, USA, (1998).
- [62] Emmanuel Rosencher and Borge Vinter. *Optoélectronique*. Dunod, 2ème édition, Paris, France, (2002).

- [63] *BPX 65 silicon photodiode datasheet*.
- [64] David R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*. Taylor & Francis, Boca Raton, Floride, USA, (2006-2007).
- [65] Ph. Buffat and J-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6) :2287–2298, June 1976.
- [66] J.R. Sambles. An electron microscope study of evaporating gold particles : the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid particles. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 324(1558) :339–351, March 1971.
- [67] A.K. Sarychev, D.J. Bergman, and Y. Yagil. Theory of the optical and microwave properties of metal-dielectric films. *Physical Review B*, 51 :5366–5385, 1995.
- [68] K. Seal, M.A. Nelson, and Z.C. Ying. Growth, morphology and optical and electrical properties of semicontinuous metallic films. *Physical Review B*, 67 :035318, 2003.
- [69] Etienne Castanié. *Émission dipolaire et absorption en champ proche de nanostructures*. PhD thesis, Université Pierre te Marie Curie, Novembre 2011.
- [70] Julien Laverdant. *Nanostructures exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique*. PhD thesis, Université de Versailles Saint Quentin, Septembre 2007.
- [71] S. Camélio, D. Babonneau, D. Lantiat, L. Simonot, and F. Pailloux. Anisotropic optical properties of silver nanoparticles arrays on rippled dielectric surfaces produced by low-energy ion erosion. *Physical Review B*, 80 :155434, 2009.
- [72] A.J. Schmidt, X. Chen, and G. Chen. Pulse accumulation, radial heat conduction, and anisotropic thermal conductivity in pump-probe transient thermorefectance. *Review of Scientific Instruments*, 79 :114902, 2008.
- [73] S. Bai, Z. Tang, Z. Huang, and J. Yu. Thermal characterization of Si₃N₄ thin films using transient thermorefectance technique. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 56(8) :3238–3243, 2009.
- [74] S.M. Lee and D.G. Cahill. Heat transport in thin dielectric films. *Journal of Applied Physics*, 81(6) :2590–2595, 1997.
- [75] M.T. Alam, M.P. Manoharan, M.A. Haque, C. Muratore, and A. Voevodin. Influence of strain on thermal conductivity of silicon nitride thin films. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22 :045001, 2012.
- [76] Q. Song, Z. Cui, S. Xia, Z. Chen, and J. Zhang. Measurement of SiN_x thin film thermal property with suspended membrane structure. *Sensors and Actuators*, 112 :122–126, 2004.
- [77] W. Engelhart, W. Dreher, O. Eibl, and V. Schier. Deposition of alumina thin film by dual magnetron sputtering : Is it γ -Al₂O₃? *Acta Materialia*, 59 :7757–7767, 2011.
- [78] D.G. Cahill, S.M. Lee, and T.I. Selinder. Thermal conductivity of κ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ wear-resistant coating. *Journal of Applied Physics*, 83(11) :5783–5786, 1998.

- [79] I. Stark, M. Stordeur, and F. Syrowatka. Thermal conductivity of thin amorphous alumina films. *Thin Solid Films*, 226 :185–190, 1993.
- [80] D.V. Campenhout, P.R-Roméo, D.V. Thourhout, C. Seassal, P. Regreny, L. Di Cioccio, J.-M. Fedeli, and R. Baets. Thermal characterization of electricall injected thin-film InGaAsP microdisk lasers on Si. *Journal of Lightwave Technology*, 25(6) :1543–1548, 2007.
- [81] R. Zedlitz, M. Heintze, and M.B. Schubert. Properties of amorphous boron nitride films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 198-200 :403–406, 1996.
- [82] S. Weissmantel, G. Reisse, B. Keiper, and S. Schulze. Microsctructure and mechanical properties of pulsed laser deposited boron nitride films. *Diamond and Related Materials*, 8 :377–381, 1999.
- [83] R.J. Stevens, A.N. Smith, and P.M. Norris. Signal analysis and characterization of experimental setup for the transient thermorefectance technique. *Review of Scientific Instruments*, 77 :084901, 2006.
- [84] A. Stella, M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman. Size effects in the ultrafast electronic dynamics of metallic tin nanoparticles. *Physical Review B*, 53(23) :15497–15500, 1996.
- [85] Vivek Vishwanath Antad. *Contrôle de la croissance et de la réactivité de nanoparticules métalliques par spectroscopie optique in situ*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2011.