

CFA/VISHNO 2016

Sonder les propriétés élastiques de matériaux nanostructurés dans le domaine 10-800GHz par acoustique ultra-rapide

J. Avice^{a,b}, F. Compoin^b, G. Vaudel^a, C. Boscher^b, M. Edely^a, P. Belleville^b, P. Boy^b, V. Gusev^c, H. Piombini^b et P. Ruello^a

^aUniversité du Maine, Inst. Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, 72085 Le Mans, France

^bCEA-Dam, Le Ripault, 37260 Monts, France

^cLAUM, UMR-CNRS 6613, Avenue Olivier Messiaen, Université du Maine, 72085 Le Mans, France

jeremy.avice.etu@univ-lemans.fr



LE MANS

Résumé : Évaluer les propriétés élastiques aux petites échelles devient crucial pour le contrôle des nanostructures et composants. Pour cela, disposer de sources acoustiques hypersonores (GHz-THz) est nécessaire pour l'échelle nanométrique. Ce type de source existe depuis 30 ans grâce à l'avènement des lasers femtosecondes (opto-acoustique ultra-rapide) mais le domaine 100 GHz-1 THz reste peu exploré. Dans ce travail, nous nous sommes penchés sur la réponse élastique de matériaux hybrides et nanostructurés dans le domaine 10-800 GHz. Les échantillons étudiés sont des matériaux hybrides qui possèdent des architectures à base de nanoparticules de silice (SiO_2) interconnectées par des chaînes polymères de polydiméthylsiloxane (PDMS). Les ondes hypersonores sont générées dans le matériau étudié via un transducteur qui est un film mince métallique déposé en surface. Celui-ci est excité optiquement par un laser femtoseconde et mis en résonance. Nous avons pu travailler avec des résonateurs générant des modes acoustiques longitudinaux ayant des fréquences allant jusqu'à plus de 800GHz. La réponse élastique du système résonateur/hybride sera présentée.

1 Introduction

Dans le cadre du projet simulation, le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) vise à reproduire les conditions de pression et de température d'une fusion thermonucléaire via l'installation Laser Mégajoule (LMJ). L'énergie en jeu a été calculée de façon à atteindre l'ignition avec un gain de 10 entre l'énergie produite par les réactions thermonucléaires et l'énergie laser fournie à la cible [1]. Pour des lasers de très hautes puissances comme le LMJ, les composants optiques peuvent subir des endommagements irréversibles en face arrière les rendant progressivement inutilisables. En effet, lorsqu'un faisceau laser irradie un composant optique de la chaîne laser, il peut résulter la formation d'un plasma à sa surface. Ce plasma s'élargit très rapidement provoquant une onde de choc qui se propage dans la direction du faisceau laser. Cette onde de choc se réfléchit sur la face arrière de l'optique et croise l'onde de choc initiale, ce qui peut produire un phénomène très localisé de « compression-tension », menant à des endommagements [2]. Ce problème est d'autant plus gênant que la surface de ces endommagements croît exponentiellement sous un haut flux laser [3,4].

Une solution étudiée pour réduire les dommages provoqués sous flux laser est de déposer une fine couche d'Ormosil (mélange Silice/ PDMS) sur les composants optiques. Ce composé présente de nombreux avantages. Grâce à ses propriétés viscoélastiques l'absorption des ondes de choc devient alors possible [5]. De plus, cette couche présente des caractéristiques auto-réparatrices. Enfin, en plus d'avoir un indice optique très proche de celui de la silice [6], cette couche hybride d'Ormosil peut présenter, selon son épaisseur, des propriétés anti-réfléctives. Pour connaître les propriétés élastiques de cette fine couche, dans la gamme de fréquence acoustique allant du GHz au THz, pertinente pour le contenu fréquentiel des ondes de chocs mécaniques discutées

précédemment, nous avons réalisé une étude par ultrasons laser selon la technique pompe-sonde résolue en temps, appelée aussi acoustique picoseconde [7].

2 Technique expérimentale et échantillons

Méthode optique

La technique pompe/sonde utilisée est basée sur l'utilisation d'un laser femtoseconde afin de générer et détecter des impulsions acoustiques [6]. Cette technique permet d'accéder aux propriétés mécaniques (vitesse du son) de matériaux sans contact et de manière non-destructive à l'échelle nanométrique. Cette méthode est très utilisée aujourd'hui, notamment pour tester l'élasticité d'échantillons variés [8–10].

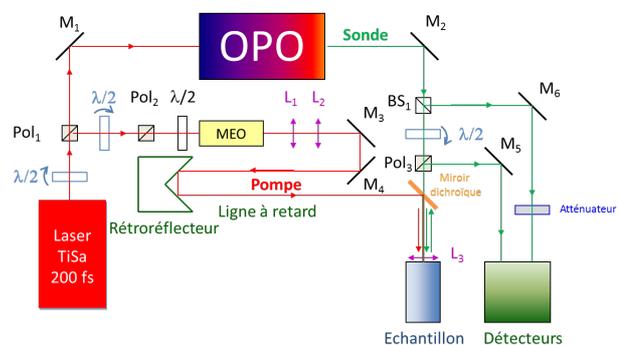


Figure 1 – Montage pompe/sonde, le faisceau pompe en rouge et le faisceau sonde en vert.

Ce dispositif expérimental est basé sur l'excitation d'un film absorbant (Au-Pd sur la figure 2) par le faisceau pompe menant à la création d'une onde acoustique qui se propage longitudinalement dans toute la structure (selon z). Grâce à un faisceau sonde, la propagation de cette

onde acoustique dans l'échantillon peut être étudiée par la mesure de la réflectivité optique transitoire. Une photodiode mesure le changement en intensité du faisceau sonde réfléchi qui est perturbé par les ondes acoustiques présentes. La figure 1 présente le schéma du montage expérimental. Pour les expériences réalisées, le faisceau laser pompe est issu d'un laser Ti/Sa donc avec une longueur d'onde de 830 nm. Ce faisceau est séparé en deux par un cube polariseur (Pol_1) précédé par une lame $\lambda/2$ qui permet une variation de la puissance des voies réfléchi et transmise du cube polariseur. Le faisceau pompe est ensuite modulé électro-optiquement pour permettre une meilleure détection via une détection synchrone afin d'extraire les très faibles signaux induits par l'excitation du laser pompe. Une association $\lambda/2$ -cube polarisation Pol_2 permet aussi de régler indépendamment la puissance du faisceau pompe. Le faisceau pompe est agrandi spatialement avec un afocal (L_1 et L_2) et est ensuite dirigé vers une ligne à retard qui permet d'augmenter ou de réduire la différence de chemin optique du faisceau pompe par rapport au faisceau sonde. En contrôlant la position du rétro-réflécteur (ligne à retard sur la figure 1), nous pouvons directement convertir le changement de la longueur du chemin optique en retard temporel entre l'excitation (pompe) et la détection (sonde) avec une résolution d'environ 1 ps. Par acquisition en mode stroboscopique nous reconstruisons la réflectivité optique transitoire. Le faisceau sonde, quant à lui, est envoyé dans un oscillateur paramétrique optique (OPO), qui permet de régler la longueur d'onde de 550 à 630 nm de la voie signal. Les deux faisceaux (pompe/sonde) sont ensuite réunis spatialement grâce à un miroir dichroïque et focalisés avec L_3 sur l'échantillon à étudier. Le faisceau sonde réfléchi par l'échantillon est envoyé vers un photo-détecteur grâce au cube polariseur (Pol_3). L'intensité du faisceau sonde est également maîtrisée (toujours avec une $\lambda/2$ et le cube polariseur Pol_3) vers l'échantillon et aussi au moyen d'un atténuateur pour éviter la saturation du photo-détecteur associé.

Echantillons

Les échantillons étudiés sont composés d'un fin film d'or-palladium (transducteur optoacoustique) et d'une couche d'Ormosil (chaînes polymères de PDMS interconnectées par des ponts de silice) déposée sur un substrat de silice, (voir Figure 2). La solution d'Ormosil est réalisée par procédé Sol-

Gel [11] et déposée par enduction centrifuge [12]. Le film transducteur est préparé par dépôt physique en phase vapeur (PVD) [13].

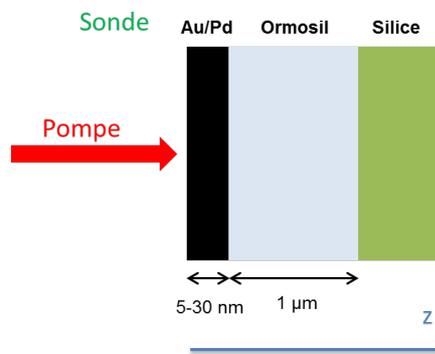


Figure 2 – Schéma des échantillons testés. Pour le cas décrit dans ce travail, le film métallique est déposé sur la couche d'Ormosil. Le film métallique est utilisé comme transducteur mécanique afin de sonder l'élasticité de la couche d'Ormosil à très haute fréquence acoustique.

3 Résultats

Une mesure typique de la réflectivité transitoire obtenue est présentée en Figure 3.

Après l'excitation de l'échantillon par le faisceau pompe ($t=0$ ps), un pic très aigu apparaît, (voir Figure 3). Ce pic correspond à l'excitation des électrons du film métallique (transducteur optoacoustique). La relaxation électronique (collisions électron-phonon) donne lieu à un échauffement de la structure qui, par un procédé thermoélastique, produit une dilatation ultrarapide du transducteur. Ceci est à l'origine de l'émission de l'onde acoustique. Dans le cas des transducteurs métalliques minces, la résonance mécanique induite par le film métallique est bien visible par les oscillations vues sur le signal de la Figure 3. L'efficacité de la transmission des ondes acoustiques du transducteur optoacoustique vers le substrat dépend directement, dans le cas idéal, de l'impédance acoustique de chaque milieu. Cette transmission progressive de l'onde acoustique donne lieu à une oscillation décroissante. Ainsi, en analysant le temps de décroissance de l'oscillation, nous pouvons déterminer l'impédance acoustique de la couche d'Ormosil.

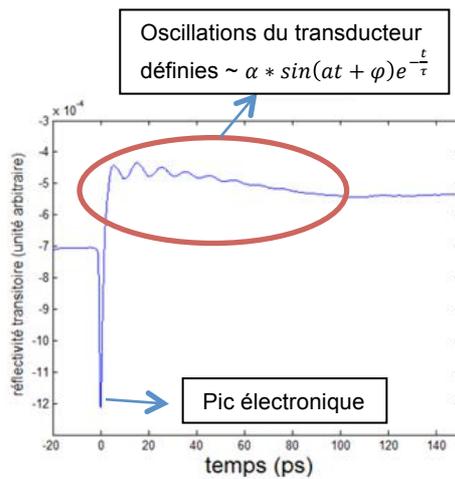


Figure 3 – Réflectivité transitoire du système Au/Pd (10nm) / Ormosil(1 µm-10 wt% PDMS) / Silice. Les oscillations correspondent à la résonance mécanique du film d’Au/Pd. En analysant le temps de vie de cette résonance, on peut extraire plusieurs informations sur les propriétés mécaniques de la couche d’Ormosil.

Il faut noter cependant que cette décroissance peut être affectée par la qualité de l’interface (rugosité) qui donne lieu à des élargissements inhomogènes de la résonance mécanique du transducteur.

Pour les différents systèmes étudiés, nous avons pu observer que la fréquence de résonance f suivait bien la loi du type $f = V_1/2H$, avec V_1 et H respectivement la vitesse du son et l’épaisseur du transducteur. Nous avons fait varier les épaisseurs du transducteur opto-acoustique de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres ce qui nous a permis d’explorer un domaine fréquentiel allant de 10 GHz à 800 GHz. Cette gamme des très hautes fréquences est un domaine où les propriétés viscoélastiques sont très peu connues actuellement [8–10, 14]. Différentes concentrations massiques de PDMS dans le composé Ormosil ont été étudiées (de 10 wt% à 40 wt%). Dans un premier temps, nous avons utilisé un modèle simple pour évaluer l’impédance de l’Ormosil. Pour cela, nous avons négligé la partie imaginaire de l’impédance de l’Ormosil et extrait sa partie réelle à partir du temps de vie τ du transducteur selon [8, 15] :

$$Z_2 = Z_1 \frac{1 - e^{-\frac{1}{2f\tau}}}{1 + e^{-\frac{1}{2f\tau}}} \quad (1)$$

avec Z_1 , Z_2 respectivement l’impédance du transducteur et de la couche d’Ormosil et f , la fréquence de résonance et τ le temps de décroissance de la réflectivité.

L’impédance du transducteur est calculée à partir de la formule $Z_1 = \rho_1 V_1$, avec $V_1 = 4100 \text{ m.s}^{-1}$ et $\rho_1 = 16400 \text{ kg.m}^{-3}$ [16,17]. Le module élastique de la couche Ormosil $M_2 = \frac{Z_2^2}{\rho_2}$ Avec $\rho_2 = 1830 \text{ kg.m}^{-3}$ pour une teneur en PDMS de 10%.

Le module élastique ainsi déduit pour le système à 10% de PDMS est donné sur la figure 4. Nous pouvons voir que le module varie en fonction de la fréquence témoignant très probablement de réponse viscoélastique. Mais il faut rester prudent sur ces valeurs compte tenu que seule la partie réelle a été prise en compte.

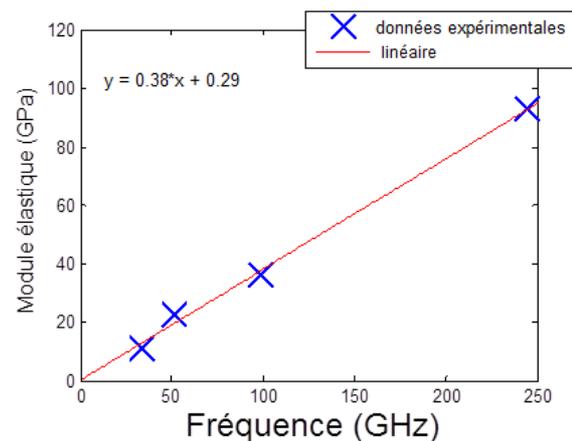


Figure 4 – Module élastique du système Ormosil en fonction de la fréquence de résonance (croix bleue) et fit linéaire (rouge)

Quand bien même il faille affiner le modèle d’extraction du module élastique pour la gamme 20-200GHz, il faut noter que ce même système présente un module élastique seulement d’une dizaine de MPa [5] lorsqu’il est évalué par indentation mécanique (fréquence nulle). Ceci montre la forte viscoélasticité de ce système puisqu’à haute fréquence, le module se situe dans la gamme d’une dizaine de GPa.

Nous avons évalué le temps de vie pour d'autres systèmes comprenant une partie en masse de polymère PDMS plus importante (20% et 40%). Un signal de réflectivité optique transitoire typique est donné sur la figure 5(a-b) pour la fréquence 830 GHz.

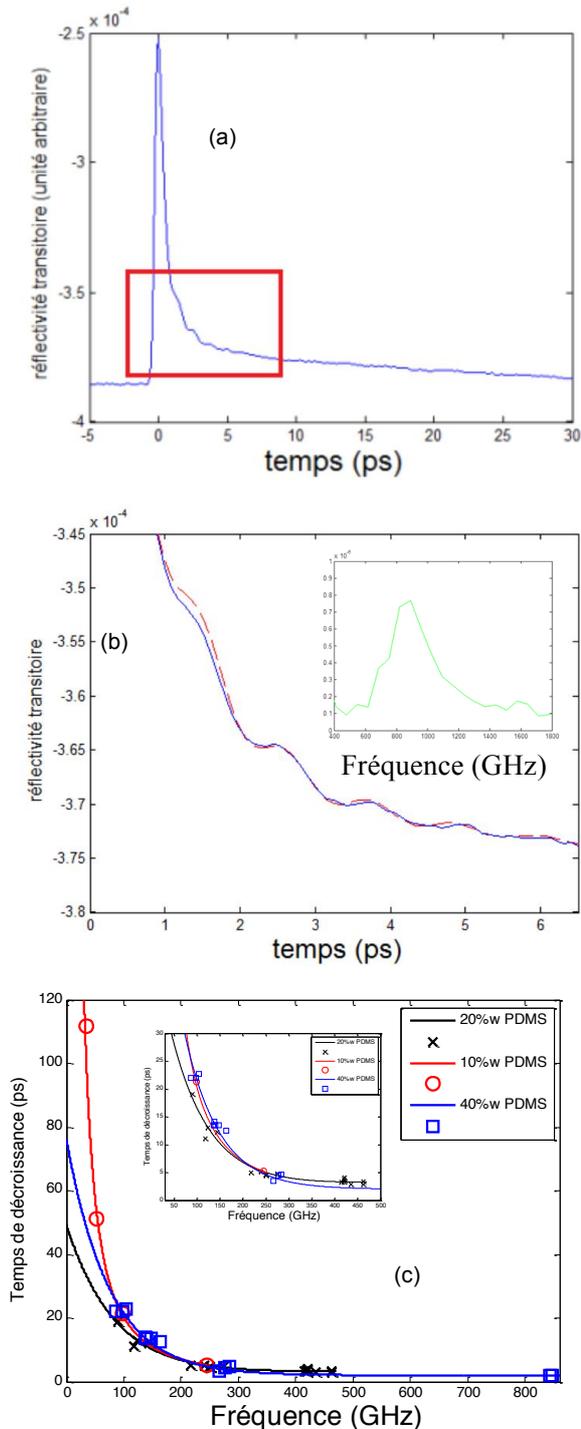


Figure 5 – (a) Réflectivité transitoire en fonction du temps pour l'échantillon Au/Pd (2nm)/Ormosil(1 μm /40 wt%

PDMS)/Silice (b) Zoom de la réflectivité transitoire et fit associé (en pointillé) avec la FFT associée en encart. (c) Temps de décroissance en fonction de la fréquence et du taux de PDMS.

Les temps de vie pour les trois systèmes 10-20 et 40% de PDMS sont donnés sur la figure 5(c) en fonction de la fréquence. Nous pouvons observer que ce temps de vie varie peu en fonction du taux de PDMS. On aurait pu s'attendre à voir une augmentation du temps de vie pour le système à 40% en PDMS qui est considéré comme « plus mou » et qui présente par conséquent un plus fort désaccord d'impédance avec le film transducteur. Cette anomalie apparente n'est pas encore expliquée et peut avoir différentes origines, soit liées à une réponse viscoélastique complexe, non encore élucidée et qui va nécessiter une modélisation. Le problème du contact transducteur/ormosil peut être envisagé également avec la prise en compte éventuelle d'une couche intermédiaire type Van der Waals.

Enfin, selon J. D. Mackenzie [5,17], à partir de 15 wt% PDMS, le système Ormosil commence à présenter des hétérogénéités. La silice commence à former des amas immergés dans le PDMS. Ces amas, d'environ une dizaine de nanomètres et grossissant avec l'augmentation du taux de PDMS, pourraient diffuser les ondes acoustiques, qui à haute fréquence possèdent des longueurs d'onde comparables à la taille des amas de silice. Enfin, des analyses de rugosité des surfaces et interfaces sont en cours (Réflectivité des rayons X et AFM) pour évaluer l'atténuation acoustique induite par les rugosités.

4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié des matériaux hybrides aux propriétés mécaniques complexes en utilisant l'acoustique picoseconde. Grâce à la très large bande passante de la méthode pompe/sonde optique, les expériences permettant de mesurer les réponses mécaniques à différentes fréquences acoustiques, de 10 à 860 GHz. Ces hautes fréquences fournissent un nouvel aperçu des propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique de ces matériaux hybrides. L'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la fréquence

acoustique (de la nano-indentation à la méthode pompe/sonde) est une information qui peut être importante pour la compréhension des mécanismes d'endommagement laser avec des pulsations nanosecondes. Nous devons actuellement développer de nouveaux modèles pour rendre compte des observations expérimentales, partiellement comprises.

Références

- [1] <http://www-lmj.cea.fr/>
- [2] Romain Escault, Michel Boustie, Fabienne Touchard, Frédéric Pons, Laurent Berthe, et al, "A study of composite material damage induced by laser shock waves". *Composites : Part A*, 53, pp.54-64, 2013
- [3] M. A. Norton, L. W. Hrubesh, Z. Wu, E. E. Donohue, M. D. Feit, M. R. Kozlowski, D. Milam, K. P. Neeb, W. A. Molander, A. M. Rubenchik, W. D. Sell, and P. Wenger, "Growth of laser initiated damage in fused silica at 351nm," *Proc. SPIE* 4347, 468 (2001)
- [4] F. Compoint, D. Fall, H. Piombini, Ph. Belleville, Y. Montouillout, M. Duquennoy, M. Ouaftouh, F. Jenot, B. Piwakowski, C. Sanchez, "Sol-gel-processed hybrid silica-PDMS layers for the optics of high-power laser flux systems", *J Mater Sci*, 2016
- [5] François Compoint, "Développement de revêtements optiques hybrides organiques-inorganiques pour limiter l'endommagement laser", Thèse de doctorat en chimie des matériaux, sous la direction de Philippe Belleville, 219 p, 2015
- [6] X. Zhang, B. Xia, H. Ye, Y. Zhang, B. Xiao, L. Yan, H. Lv and B. Jiang, "One-step sol-gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings", *J. Mater. Chem.*, 22, 13132-13140, 2012
- [7] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, "Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses", *Phys. Rev. B* **34**, 4129, 1986
- [8] C. Mechri, P. Ruello, V. Gusev, "Confined coherent acoustic modes in tubular nanoporous alumina film probed by picosecond acoustics methods", *New. J. Phys.* 14 (2012) 023048
- [9] A. V. Akimov, E. S. K. Young, J. S. Sharp, V. Gusev, and A. J. Kent, "Coherent hypersonic closed-pipe organ like modes in supported polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 99, 021912 (2011)
- [10] C. Klieber, T. Hecksher, T. Pezeril, D. H. Torchinsky, J. C. Dyre, K. A. Nelson, "Mechanical spectra of glass-forming liquids. II. Gigahertz-frequency longitudinal and shear acoustic dynamics in glycerol and DC704 studied by time-domain Brillouin scattering", *J. Chem. Phys.* 138, 12A544 (2013)
- [11] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, "Sol-Gel chemistry of transition metal oxides", *Prog. Solid St. Chem.* Vol, 18, pp. 250341, 1988
- [12] D. Meyerhofer, "Characteristic of resist films produced by spinning", *Journal of Applied Physics* 49, 3993 (1978)
- [13] Donald M. Mattox, "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing", Elsevier Inc., 2010
- [14] A. Ayouch, X. Dieudonne, G. Vaudel, H. Piombini, K. Valle, V. Gusev, P. Belleville, P. Ruello, "Elasticity of an Assembly of Disordered Nanoparticles Interacting via Either van der Waals-Bonded or Covalent-Bonded Coating Layers", *ACS Nano*, 6(12), pp 10614-10621, 2012
- [15] D. H. Keefe, R. Ling, J. C. Bulen, "Method to measure acoustic impedance and reflection coefficient", *J. Acoust. Soc. Am.* 91, 470-485, 1992
- [16] J. Seyler and M. N. Wybourne, "Acoustic waveguide modes observed in electrically heated metal wires", *Phys. Rev. Lett.* 69 1427, 1992
- [17] W. C. McGinnis and P. M. Chaikin, "Electron localization and interaction effects in palladium and palladium-gold films", *Phys. Rev. B* 32, 6319 (1985)
- [18] J. D. Mackenzie, Q. Huang, T. Iwamoto, "Mechanical properties of ormosils", *J Sol-Gel Sci Technol*, Volume 7, Issue 3, 1993

